

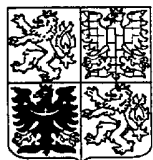
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 879

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2158-96**

(22) Přihlášeno: **08. 12. 95**

(30) Právo přednosti:
19. 12. 94 US 94/359219

(40) Zveřejněno: **11. 06. 97**
(Věstník č. 6/97)

(47) Uděleno: **22. 09. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 11. 99**
(Věstník č. 11/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/16148**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/19291**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
B 02 C 21/00

(73) Majitel patentu:

Kerr McGee Chemical Corporation,
Oklahoma City, OK, US;

(72) Původce vynálezu:

Brownbridge Thomas Ian, Oklahoma City,
OK, US;
Story Philip M., Yukon, OK, US;

(74) Zástupce:

Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a,
Brno, 60300;

(54) Název vynálezu:

**Způsob mletí prášku pomocí média s
orthokřemičitanem zirkoničitým**

(57) Anotace:

Způsob mletí prášku ve vysokoenergetickém mlýnu zahrnuje kroky vytvoření mlecí břečky obsahující mlecí médium s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého. Mlecí médium, obsahující přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého, je charakterizováno svou hustotou přibližně v rozmezí od 4 g/cm³ až 6 g/cm³.

CZ 285 879 B6

Způsob mletí prášku pomocí média s orthokřemičitanem zirkoničitýmOblast techniky

5

Tato přihláška je continuation-in-part související přihlášky č. 08/186,085. Vynález se týká mlecího média a zvláště mlecího média s orthokřemičitanem zirkoničitým.

10

Dosavadní stav techniky

U mnohých výrobních operací, například při výrobě keramických dílů, výrobě magnetických médií a výrobě barev je zapotřebí, aby byl příslušný keramický, magnetický nebo barvivový prášek co nejdokonaleji rozptýlen v konkrétním pojivu vhodném pro danou výrobu. Vysoce rozptýlené keramické prášky způsobují v keramických částech vyšší hustotu a vyšší pevnost, než tomu je u částí připravených s méně dokonale rozptýlenými tuhými látkami. Schopnost ukládání dat u magnetických médií je omezena velikostí částic a magnetická média s dokonale rozptýleným, jemně pomletým práškem dosahují maximálního ukládání informací. Optické vlastnosti barev, například krycí schopnost, jasnost, barva a trvanlivost jsou silně závislé na dosaženém stupni rozptýlení barviva. Jemně pomleté prášky jsou nutné pro takovéto dokonale rozptýlení prášku. Obvykle mlecí ústrojí, například kotoučové mlýny, klecové mlýny, a / nebo atriční mlýny se používají s mlecím médiem pro výrobu takto jemně mletých prášků, v ideálním případě pro rozemletí prášku na jeho mezní stav rozdělení, například na velikost jediného krystalitu prášku.

25

Mletí některých prášků zahrnuje rozduřovací proces, podle kterého chemické vazby, například vodíkově vázaná vlhkost. Van der Waalsovy a elektrostatické síly, například mezi částicemi, a rovněž jakékoli další vazby, které drží částice pohromadě, musí být zrušeny a / nebo překonány, aby se získaly částice jejich mezním stavu rozdělení. Jedním z pigmentových prášků, který vyžaduje rozduřovací mlecí proces, aby se rozemlel na jemný prášek, je oxid titaničitý.

30

Optimální rozptýlení barviva s oxidem titaničitým má za následek optimalizované vlastnosti, zvláště zlepšený lesk, trvanlivost a krycí schopnost. Rozduřovací procesy se nejlépe provádějí za použití mlecího média charakterizovaného malou velikostí částic, která je nejmenším násobkem skutečné velikosti výsledné velikosti mletých částic, při níž mohou být ještě účinně odděleny od výsledného prášku. V kontinuálním procesu může být mlecí médium odděleno od výsledných částic technologiemi založenými na hustotě. V typickém pískovém mlýnu pracujícím v kontinuálním procesu může být oddělování mlecího média od produktu uskutečňováno na základě jejich rozdílů v rychlostech usazování, velikostech částic nebo obého.

40

Obvyklé mlecí technologie většinou využívají křemičitý písek, skleněná zrna, keramická média nebo ocelové kuličky jako mlecí médium. Zde ale nízká hustota asi 2,6 g/cm³ u písku a skleněných zrn a nízká tvrdost skleněných zrn omezuje soustavu materiálů, které mohou být mlety pomocí písku nebo skleněných zrn. Použití ocelových kuliček je omezeno pouze na případy, kdy může být tolerována kontaminace železem vyplývající z opotřebení ocelových kuliček během procesu mletí.

45

Tedy zde existuje potřeba relativně laciného, netoxického mlecího média s velkou hustotou, které je charakterizováno malou velikostí částic, hustotou dostatečně vysokou pro použití při mletí u širokého rozsahu materiálů a které nevytváří vedlejší produkty v důsledku opotřebení, což by mělo za následek kontaminaci výsledného prášku.

50

Podstata vynálezu

Uvedený problém dosavadního stavu techniky do značné míry řeší způsob mletí prášku pomocí média s orthokřemičitanem zirkoničitým, jehož podstatou je, že se nejdříve pro vytvoření mlecí břečky smíchají výchozí prášek o charakteristické velikosti částic, rozmělnovací médium o hustotě v rozmezí od 4,0 do 6,0 g/cm³ obsahující přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého a kapalné médium, pak se tato mlecí břečka mele po dobu dostatečnou pro vytvoření výsledné břečky, zahrnující výsledný prášek o v zásadě stejném složení jako výchozí prášek a o požadované velikosti částic, načež se výsledná břečka zahrnující výsledný prášek oddělí od mlecí břečky, přičemž se mlecí médium uchová v mlecí břečce. Výchozí prášek je s výhodou aglomerovaný prášek, s výhodou tvořený částicemi o velikosti v rozmezí 0,01 mikronů až 500 mikronů, nejlépe pak do 200 mikronů. V jiném příkladném provedení je výchozí prášek agregovaný prášek, přičemž výchozí prášek a výsledný prášek mají hustotu zpravidla v rozmezí od 0,8 g/cm³ do 5 g/cm³. V dalším příkladném provedení je výchozí prášek organický prášek, v jiném pak anorganický prášek. Konečně v dalším příkladném provedení je výchozí prášek aglomerované barvivo s oxidem titaničitým. Přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého je s výhodou tvořen částicemi o velikosti v rozmezí od 100 do 1500 mikronů, ještě lépe v rozmezí od 100 do 500 mikronů a nejlépe v rozmezí od 150 do 250 mikronů. Kapalným médiem je pak kapalina kompatibilní s uvedeným způsobem a s uvedeným práškem.

Mletí probíhá s výhodou při vertikálním nebo horizontálním toku mlecí břečky. Oddělování výsledné břečky od mlecí břečky je uskutečňováno rozlišováním výsledné břečky od mlecí břečky na základě rozdílu fyzikálních vlastností výchozího prášku, rozmělnovacího média a výsledného prášku, přičemž fyzikální vlastnosti jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří velikost částic, hustota částic a rychlost usazování částic, přičemž postup je uskutečňován kontinuálně nebo po dávkách. Způsob podle vynálezu dále s výhodou zahrnuje oddělování výsledného prášku od výsledné břečky a rozptýlení výsledného prášku v disperzním médiu, čímž se vytvoří disperze. Disperzním médiem je přitom kapalné médium kompatibilní s práškem a se způsobem. Rozmělnovací médium může obsahovat přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého o hustotě v rozmezí od 4 do 6 g/cm³. Přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého je přitom charakterizován velikostí svých částic, přičemž velikost částic orthokřemičitanu zirkoničitého je nejmenším násobkem velikosti částic výsledného pomletého prášku, která ještě může být od výsledného mletého prášku oddělena. Velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého je zpravidla větší než 100 mikronů a menší než 1500 mikronů. Kapalné médium, používané u tohoto způsobu, je zpravidla vybráno ze skupiny, kterou tvoří voda, olej, organické sloučeniny a jejich směsi. Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu se přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého a kapalné médium smísí pro vytvoření rozmělnovací břečky o viskozitě zpravidla v rozmezí od 1,0 s⁻¹ do 10 000 s⁻¹. Rozmělnovací médium má pak hustotu v rozmezí od 4,6 do 4,9 g/cm³ nebo lépe v rozmezí od 4,75 do 4,85 g/cm³. V takovém případě je velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého zpravidla v rozmezí od 100 do 500 mikronů nebo lépe v rozmezí od 150 do 250 mikronů a viskozita rozmělnovací břečky v rozmezí 1,0 do 500 s⁻¹ nebo lépe v rozmezí od 1,0 do 100 s⁻¹. Úkolem vynálezu je podat způsob mletí prášku pomocí rozmělnovacího média s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého.

Další úkoly, znaky a výhody vynálezu budou odborníkovi z dané oblasti zřejmé po přečtení následujícího popisu výhodných provedení.

Příkladná provedení vynálezu

V tomto popise a následujících nárocích znamená výraz "přirozeně se vyskytující", že písek orthokřemičitanu zirkoničitého je těžen ve formě písku orthokřemičitanu zirkoničitého o konkrétní velikosti částic a liší se od materiálů, které jsou získávány synteticky, vyráběny, nebo jinak uměle člověkem produkovány. Rozměňovací médium z písku orthokřemičitanu zirkoničitého podle vynálezu se v přírodě vyskytuje ve vhodné velikosti a vhodném tvaru, který může být tříděn, aby se získala vhodná frakce pro použití v konkrétní operaci rozměňování. Těžený písek orthokřemičitanu zirkoničitého je tříděn, aby se pro použití jako rozměňovací médium izolovala vhodná frakce písku orthokřemičitanu zirkoničitého, a to na základě velikosti částic. V tomto popise a v následujících nárocích znamená výraz "rozměňovací médium" materiál, který se umístí do vysokoenergetického mlecího přístroje, například kotoučového mlýnu, klecového mlýnu nebo atričního mlýnu, spolu s práškem, který má být jemněji pomlet nebo rozdužen, za účelem přenosu střížné síly mlecího přístroje na zpracováváný prášek, čímž se mají rozměňovat částice prášku.

Vynález podává rozměňovací médium zahrnující přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého, který je charakterizovaný hustotou přibližně v rozmezí 4 g/cm^3 až 6 g/cm^3 , s výhodou $4,6 \text{ g/cm}^3$ až $4,9 \text{ g/cm}^3$, a nejlépe v rozmezí od $4,75$ do $4,85 \text{ g/cm}^3$.

Přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého má sklon být jedinou fází, zatímco syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého jsou obvykle vícefázové materiály. Povrchové znečišťující látky, jako je například hliník, železo, uran, thorium, a další těžké kovy, stejně jako oxid titaničitý, mohou být přítomny na povrchu částic přirozeně se vyskytujícího písku orthokřemičitanu zirkoničitého. Když se jakýmkoli známým způsobem povrchové úpravy odstraní povrchové znečišťující látky, například mytím a tříděním, ukazuje chemická analýza, že zbývající znečišťující látky jsou uvnitř struktury krystalu orthokřemičitanu zirkoničitého a neovlivňují nepříznivě mletý prášek.

Protože hustota přirozeně se vyskytujícího písku orthokřemičitanu zirkoničitého, tak, jak bylo popsáno výše, přesahuje hustotu $3,8 \text{ g/cm}^3$, která je charakteristická pro vyráběná zrna orthokřemičitanu zirkoničitého, může být použito rozměňovací médium s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého o menší velikosti částic než by tomu bylo u vyráběných zrn orthokřemičitanu zirkoničitého, aniž by se písek orthokřemičitanu zirkoničitého vyplavoval z mlecí břečky, a tím ztrácel účinnost jako rozměňovací médium.

Rozměňovací médium s pískem orthokřemičitanu zirkoničitého může být charakterizováno velikostí částic, která je nejmenším násobkem velikosti částic konečného produktu, velikosti částic pomletého výsledného prášku, která ještě může být účinně odstraněna z výsledného mletého prášku. Obvykle je velikost částic přirozeně se vyskytujícího písku orthokřemičitanu zirkoničitého větší než 100 mikronů a může být přibližně v rozmezí od 100 mikronů do 1500 mikronů, s výhodou od 100 do 500 mikronů, nejlépe přibližně v rozmezí od 150 do 250 mikronů. Těžený, přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého může být proséván pomocí dobře známých technologií, aby se izolovala hrubá frakce písku, která zahrnuje částice o vhodné velikosti pro použití jako účinné rozměňovací médium.

Rozměňovacím médiem může být jakékoli kapalně médium kompatibilní s mletým produktem a mlecím procesem a může zahrnovat vodu, olej a jakékoli další organické sloučeniny nebo jejich směsi, a může být kombinováno s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého, aby se vytvořila břečka. Kapalně médium je vybráno v závislosti na mletém produktu. Výsledný mletý prášek může a nemusí být po ukončení mlecího procesu oddělen od kapalně média, avšak rozměňovací médium se obvykle po ukončení mlecího procesu odděluje od kapalně média.

Pokud je mletým práškem barvivo pro použití v inkoustu nebo barvách na základě oleje, může být kapalným médiem olej, například přirozený olej, jako je tungový olej, lněný olej, sojový olej, tálový olej nebo jejich směsi. Tyto přirozeně se vyskytující oleje mohou být míseny s rozpouštědly, jako je například lakový benzín, nafta nebo toluol, nebo jejich směsi, které
 5 mohou zahrnovat další látky, například rostlinnou gumu, pryskyřici, dispergační prostředky a/nebo vysoušecí činidla. Kapalně médium může také zahrnovat další materiály, používané při výrobě inkoustu nebo barev na základě oleje, například alkydové pryskyřice, epoxydové pryskyřice, nitrocelulózu, melaminy, urethany a silikony. Pokud je mletým práškem barvivo pro použití v barvách na základě vody, například latexových barvách, může být kapalným médiem
 10 voda, případně zahrnující odpěňovací a/nebo dispergační činidla. Rovněž pokud je uvedeným práškem keramický nebo magnetický prášek, může být médiem voda a může rovněž zahrnovat dispergační činidla.

Přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého a kapalně médium mohou být
 15 kombinovány za účelem vytvoření rozmělnovací břečky, která je dále charakterizována svou viskozitou, jež může být přibližně v rozmezí od 1,0 do 10 000 s⁻¹, s výhodou od 1,0 do 500 s⁻¹, nejlépe od 1,0 do 100 s⁻¹. Obecně je viskozita rozmělnovací břečky dána koncentrací tuhých látek v rozmělnovací břečce, a tedy čím vyšší bude koncentrace tuhých látek v rozmělnovací břečce, tím vyšší bude její viskozita a hustota. Neexistuje absolutní horní mez pro viskozitu rozmělnovací břečky, avšak při určité viskozitě je dosaženo bodu, kdy už není zapotřebí žádné
 20 rozmělnovací médium, jako je tomu v případě plastů slučovaných v extrudérech, kotoučových mlýnech a podobně bez rozmělnovacího média.

Vynález také podává způsob mletí prášku, který zahrnuje kroky zajištění výchozího prášku charakterizovaného svou velikostí částic, zajištění mlecího média, které zahrnuje přirozeně se
 25 vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého, charakterizované hustotou mlecího média v rozmezí od 4,0 do 6,0 g/cm³, zajištění kapalného média, smísení výchozího prášku s kapalným médiem, aby se vytvořila mlecí břečka, mletí mlecí břečky v kotoučovém nebo klecovém mlýnu po dobu dostatečnou, aby se vytvořila výsledná břečka, obsahující výsledný prášek, charakterizovaný požadovanou velikostí výsledného prášku, a mající v podstatě stejné složení
 30 jako výchozí prášek, a separaci výsledné břečky obsahující výsledný prášek od mlecí břečky.

Výchozí prášek použitý podle tohoto způsobu podle vynálezu může být aglomerovaný a/nebo agregovaný prášek. Aglomerovaný prášek může být charakterizován svou velikostí částic, která
 35 je menší než 500 mikronů a s výhodou bude přibližně v rozmezí od 0,01 do 200 mikronů. Pro prášky barviva na základě oxidu titaničitého je velikost částic aglomerovaného prášku přibližně v rozmezí od 0,05 do 100 mikronů, což může být mleto, aby se přiblížila velikost částic velikosti jednotlivého krystalitu oxidu titaničitého.

Výchozí prášek může být také charakterizován svou hustotou, která je přibližně v rozmezí 0,8 do 5,0 g/cm³. Způsob podle vynálezu je vhodný pro organické prášky, které mají typicky hustotu v nižší oblasti výše uvedeného rozmezí, ale také pro anorganické prášky, například oxid titaničitý, uhličitan vápenatý, bentonit nebo kaolin nebo jejich směsi. Výchozí prášek z oxidu titaničitého může být aglomerovaný prášek barviva na základě oxidu titaničitého, který má
 45 hustotu přibližně v rozmezí od 3,7 do 4,2 g/cm³.

Přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého použitý ve způsobu podle vynálezu, může být také charakterizován velikostí částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého, která je větší než 100 mikronů, a může být přibližně v rozmezí od 100 do 1500 mikronů,
 50 s výhodou od 100 do 500 mikronů, nejlépe od 150 do 250 mikronů.

Kapalným médiem použitým ve způsobu podle vynálezu může být olej nebo voda, vybrané podle výše popsaného kritéria.

Krok (5) mletí může být uskutečňován v jakémkoli vhodném vysokoenergetickém mlecím přístroji, který využívá rozmělnovací médium, například, ale nikoli pouze klecový mlýn nebo kotoučový mlýn, které mají konstrukci uzpůsobenou k podpoře svislého proudění nebo horizontálního proudění.

5

Přesný typ použitého pískového mlýnu je kotoučový nebo klecový mlýn se jmenovitými střížnými rychlostmi přibližně v rozmezí od 6 000 do 14 000 min^{-1} a s obvodovými rychlostmi míchadla přibližně v rozmezí od 304,8 do 762 m/min. Kulové mlýny pracují obvykle se střížnými rychlostmi přibližně 1000 min^{-1} a s obvodovými rychlostmi přibližně 45,7 m/min a nepodávaly by přijatelné výsledky, pokud by se použily s v tomto vynálezu.

10

Média jsou uchovávána ve svislých kotoučových mlýnech a klecových mlýnech gravitačním usazováním. Stokesův zákon uvádí, že jsou zapotřebí mnohem vyšší hustoty, když se snižuje velikost částic. Protože se účinnost mletí zvyšuje jako funkce počtu částic mlecího média, je žádoucí použití menších médií. Hustota médií proto určuje optimální velikost, která je v těchto místech využitelná.

15

Právě kombinace provozních parametrů kotoučových a klecových mlýnů a velké hustoty zirkonového písku umožňuje využití specifické velikosti písku, přičemž tato výhoda je popsána výsledným zvýšením počtu mlecích center na jednotku hmotnosti.

20

Daný vynález podává dobu mletí přibližně od 30 sekund do 1 hodiny. Výhodné doby mletí jsou přibližně od 1 do 4 minut, a nejvýhodnější jsou doby mletí přibližně od 2 do 3 minut. Kulové mlýny z dosavadního stavu techniky nemohou zajistit dostatečné pomletí v tak krátkých dobách mletí, protože tyto mlýny jsou nízkonoenergetické, bubnové mlýny, tedy mletý materiál je dodán s mlecím materiálem obvykle ve horizontální nádobě a tato nádoba se pak otáčí nebo převrací. Kulové mlýny mají obvyklé doby mletí přibližně 24 hodin, když se používají pro mletí zde popisovaných prášků.

25

Proces mletí může být uskutečňován po dávkách nebo kontinuálně. Krok (6) separace výsledné břečky od mlecí břečky může být uskutečňován rozlišováním výsledné břečky, která obsahuje výsledný prášek spolu s kapalným médiem od mlecí břečky na základě rozdílu fyzikálních vlastností výchozího prášku a rozmělnovacího média a fyzikálních vlastností výsledného prášku, například velikosti částic, hustoty částic a rychlosti usazování částic. Jak již bylo výše popsáno, může a nemusí být výsledný prášek oddělen od kapalného média poté, co je proces mletí ukončen, avšak rozmělnovací médium se obvykle od kapalného média po ukončení procesu mletí odděluje. Výsledný prášek může být oddělen od výsledné břečky a podroben dalšímu zpracovávání, například rozptylování prášku v dispergačním médiu, aby se vytvořila disperze. V závislosti na tom, zda je disperzí inkoust nebo barva na bázi oleje, nebo inkoust nebo barva na bázi vody, nebo se jedná o disperzi keramického nebo magnetického prášku, může být disperzní médium vybráno podle stejného kritéria, jako již bylo popsáno pro výběr kapalného média. Pokud se má výsledný prášek použít v výsledné břečce, není zapotřebí dalších kroků za účelem rozptýlení.

35

40

Pro další ilustraci vynálezu jsou uvedeny následující příklady. Konkrétní sloučeniny, procesy a podmínky použité v příkladech jsou pouze ilustrativní a neomezuji rozsah vynálezu.

45

Příklad 1

50

Následující příklad je uveden pro srovnání výkonu konvenčních, na trhu dostupných, syntetických zrn orthokřemičitanu zirkoničitého jako rozmělnovací médium, s výkonem standardního křemičitého písku o velikosti 3,937-15,748 ok/cm.

Kotoučové mlýny, které mají jmenovitou střižnou rychlost $14\,000\text{ min}^{-1}$, obvodovou rychlost míchadla 762 m/min kapacitu mlecí komory 1041 litrů a celkovou kapacitu 1893 litrů se naplnily odděleně 1361 kg syntetických keramických zrn orthokřemičitanu zirkoničitého o jmenovité velikosti 300 mikronů a 210 mikronů a s 544 kg standardního křemičitého písku $3,937\text{--}15,748\text{ ok/cm}$, největší náplň mlýnu přijatelná pro křemičitý písek. Mlýny naplněné 1361 kg syntetických keramických zrn orthokřemičitanu zirkoničitého, stejně jako mlýn naplněný 544 kg křemičitého písku $3,937\text{--}15,748\text{ ok/cm}$ pracovaly rychlostí proudění $61,87$ a 114 za minutu. Břečky, kterými se plnily všechny mlýny, měly hustotu $1,35\text{ g/cm}^3$ a obsahovaly oxid titaničitý, z něhož 40% mělo velikost menší než $0,5\text{ mikronů}$, ve vodě. Velikost částic oxidu titaničitého ve výsledné břečce se měřila pomocí analyzátoru velikosti částic Leeds and Northrupp 9200 série MicrotracTM ve vodě natriumhexametafosfátovým povrchově aktivním činidlem při pokojové teplotě. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce I a ukazují, že účinnost rozměňování syntetických keramických zrn orthokřemičitanu zirkoničitého, jak je indikováno procentuálním množstvím výsledného prášku o velikosti menší nebo rovné $0,5\text{ mikronů}$, je v porovnání s účinností rozměňování u křemičitého písku $3,937\text{--}15,748\text{ ok/cm}$ lepší.

Tabulka 1

20	Mlýn	Rychlost toku (l/min)	Mlecí médium	% produktu $\leq 0,5\text{ mikronů}$
	A	114	$300\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	66,57
	B	114	$300\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	64,42
25	A	87	$300\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	--
	B	87	$300\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	70,41
	A	61	$300\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	79,96
	B	61	$300\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	71,26
	A	114	$210\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	85,29
30	B	114	$210\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	74,72
	A	87	$210\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	91,51
	B	87	$210\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	83,11
	A	61	$210\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	95,22
	B	61	$210\text{ }\mu\text{m}$ syntetická keramická zrna orthokřemičitanu zirkoničitého	95,22
35	A	114	křemičitý písek $3,937$ až $15,748\text{ ok/cm}$	65,17
	B	114	křemičitý písek $3,937$ až $15,748\text{ ok/cm}$	54,28
	A	87	křemičitý písek $3,937$ až $15,748\text{ ok/cm}$	61,96
	B	87	křemičitý písek $3,937$ až $15,748\text{ ok/cm}$	57,76
	A	61	křemičitý písek $3,937$ až $15,748\text{ ok/cm}$	67,09
40	B	61	křemičitý písek $3,937$ až $15,748\text{ ok/cm}$	59,48

Dále, když se vlastnosti konečného barviva vyrobeného se syntetickými keramickými zrny orthokřemičitanu zirkoničitého velikosti 210 mikronů porovnály s vlastnostmi barviv vyrobených s křemičitým pískem, bylo pozorováno několik zlepšení vzhledem k vlastnostem konečného barviva vyrobeného s křemičitým pískem. Zlepšení zahrnovala přibližně 57% snížení doby drcení, která je definována jako doba k začlenění barviva do alkydové pryskyřice, přibližně 42% snížení soudržnosti, která je definována jako krouticí moment nutný pro mísení systému barviva alkydové pryskyřice, když do něj bylo barvivo začleněno, zvýšení pololesku B235 o přibližně 6 jednotek, přičemž pololesk je definován jako 60 stupňové měřítko lesku v systému latexových barev, snížení zakalení B202 H od přibližně 12 jednotek, přičemž zakalení je definováno jako relativní hloubka, ve které je znatelný obraz na povrchu barvy, a zvýšení lesku B202, o přibližně 2 jednotky, přičemž lesk B202 je definován jako 20 stupňové měřítko odraženého světla od systému barvy provedeného v akrylové pryskyřici.

Je nutno poznamenat, že mlecí médium přirozeně s vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého vzhledem ke své vyšší hustotě a mikrostruktuře s jedinou fází, může vytvářet pigmentový prášek, který má lepší vlastnosti než jsou vlastnosti získané při použití výše
 5 popsanych syntetických keramických zrn orthokřemičitanu zirkoničitého.

Příklad 2

10 Příklad 2 je uveden pro srovnání výkonu syntetických keramických zrn orthokřemičitanu zirkoničitého s výkonem rozmělnovacího média přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého podle vynálezu. Přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého má větší hustotu než $3,8 \text{ g/cm}^3$, což je hustota syntetických produktů
 15 orthokřemičitanu zirkoničitého, a to umožňuje použití menších částic přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého v porovnání s velikostmi částic syntetického produktu orthokřemičitanu zirkoničitého, a tím se zajišťuje větší účinnost rozmělnování.

Provozy využívající mlecí médium s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého o velikosti částic přibližně v rozmezí 180 až 210 mikronů v klecových mlýnech se
 20 jmenovitou střížnou rychlostí 6000 min^{-1} a obvodovou rychlostí míchadla $304,8 \text{ m/min}$ ukázaly, že přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého může být s úspěchem použit při provozních rychlostech proudění k odstraňování hrubých částic, které mají velikost větší než 0,5 mikronů v barvivu oxidu titaničitého. Nebyla pozorována žádná znatelná ztráta média z mlýnu.

25 Příklad 2 byl uskutečněn při měnící se rychlosti v mlýnu B, který pracoval s konvenčním křemičitým pískem, a v mlýnu C, který pracoval s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého. Pískové náplně v mlýnu B a C byly podobné jako v příkladě 1, to znamená 544 kg křemičitého písku v mlýnu B a 1361 kg přirozeně se vyskytujícím pískem
 30 orthokřemičitanu zirkoničitého v mlýnu C. Vzorky se získávaly současně z obou mlýnů. Byly také brány vzorky náplně mlýnu, aby se změřily veškeré odchylky částic náplně. Údaje o velikosti částic, které jsou uvedeny v tabulce 2, ukazují, že jak při nízké rychlosti proudění (přibližně 49 litrů/minutu), tak při vysoké rychlosti proudění (přibližně 132 litrů/minutu) je přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého účinnější pro snižování velikosti
 35 částic, v porovnání s výkonem konvenčního křemičitého písku.

Po údobí kontinuálního provozu byly vzaty vzorky z obu přepadů mlýnů, aby se zjistila optická kvalita a kontaminace barviva.

40 Kontaminace barvivového produktu z rozmělnovacího média s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého byla minimální, jak bylo změřeno rentgenovou fluorescenční zkouškou tuhých barvivových látek nalezených v přepadu mlýna. Úrovně kovových znečišťujících látek, taktéž naměřené rentgenovou fluorescencí byly podobné úrovním, zjištěným u barviv mletých pomocí konvenčního mlecího média s křemičitým pískem. Optická kvalita
 45 barviva mletého přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého, jak byla naměřena zkouškou jasnosti a suché barvy B381, která se definuje jako celkové světlo odražené od kompaktního povrchu prášku a spektrum odraženého světla, to znamená barva, bylo srovnatelné s těmito hodnotami získanými pro vzorky pomleté pomocí konvenčního křemičitého písku. Výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 2

Údaje o velikosti částic barviva

5	Parametr	Mlýn B	Mlýn C
	Rychlost proudění (litr/min)	50	50
	Střední průměr částice	0,37	0,24
	Frakce částic < 0,5 mikronů	86,94	99,55
	Rychlost proudění (litr/min)	133	133
10	Střední průměr částice	0,38	0,37
	Frakce částic < 0,5 mikronů	75,64	87,55

Tabulka 3

15 Chemické složení barviva a optické vlastnosti

	Charakteristika	Mlýn B	Mlýn C
	%Al ₂ O ₃	0,71	0,72
20	%Zr ₂ O	0,01	0,01
	% Calgon	0,06	0,06
	Fe (ppm)	35	34
	Ni (ppm)	10	8
	Jasnost B381	97,87	97,94
25	Barva B381	1,14	1,09

Po devatenácti dnech provozu s přirozeně se vyskytujícím pískem orthokřemičitanu zirkoničitého, byl mlýn C prohlédnut, přičemž byly hledány znaky opotřebení na pryžovém obložení pomocí vláknového optického vzorku vloženého skrz přírubu do spodní části mlýna. V zásadě nebyly na pryžovém obložení pozorovány žádné znaky opotřebení, které jsou obvykle přítomny na povrchu čerstvě obložených mlýnů. Naopak, mlýn, který pracoval pouze jeden týden s konvenčním rozmělnovacím médiem z křemičitého písku, obložení mlýna vykazovalo značné opotřebení, zvláště k vodicím hranám rotorových tyčí mlýna, kdy byl vlnovitý vzor téměř setřen.

35
Příklad 3

Následující příklad byl uveden pro znázornění rozdílů velikostí částic, obsahů nečistot a účinnosti rozmělnování, mezi přirozeně se vyskytujícími písky orthokřemičitanu zirkoničitého získanými z různých přírodních zdrojů. Tři vzorky přirozeně se vyskytujícího písku orthokřemičitanu zirkoničitého, dále nazývané vzorek 1, vzorek 2 a vzorek 3, se hodnotily z hlediska velikosti části pomocí síťové analýzy prováděné po dobu třiceti minut na RotapTM. Na základě údajů uvedených v tabulce 4, vzorky 2 a 3 jsou podobné s ohledem na velikost částic, zatímco vzorek 1 je menší, což může znesnadnit uchování písku vzorku 1 v klecovém mlýnu během kontinuálního procesu.

Tabulka 4

Velikosti částic vzorků písku orthokřemičitanu zirkoničitého

5	Původ vzorku	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3
	%180 mikronů	0,61	75,1	67,2
	%150 mikronů	5,73	16	32,1
	% menší než 150 mikronů	93,66	8,9	0,7
10	Tyto tři vzorky přirozeně se vyskytujícího písku orthokřemičitanu zirkoničitého jsou také podrobeny elementární analýze technologií rentgenové fluorescence.			

Výsledky elementární analýzy jsou podány v tabulce 5.

15

Tabulka 5

Elementární chemická analýza písků orthokřemičitanu zirkoničitého

20	Původ vzorku	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3
	% prvku			
	%Na	0,38	0,41	0,2
	%Al	0,16	0,16	0,73
	%Si	15,15	15,43	14,5
25	%Cl	0,2	0,24	0,1
	%Ti	0,13	0,13	0,21
	%Y 0,2	0,19	0,19	0,19
	%Zr	48,16	47,69	48,86
	%Hf	0,92	0,99	0,93
30	%O	34,49	35	34,07

Stopová analýza

	P (ppm)	659	---	---
35	K (ppm)	---	---	134
	Ca (ppm)	327	614	689
	Cr (ppm)	---	177	---
	Mn (ppm)	---	201	---
	Fe (ppm)	729	714	711
40	Sr (ppm)	81		
	Pb (ppm)	50		
	Th (ppm)	90	200	180
	U (ppm)	180	200	220

- 45 S těmito třemi vzorky přirozeně se vyskytujícího písku orthokřemičitanu zirkoničitého byla také provedena laboratorní studie stupňů rozmělnění. Studie byla prováděna v klecovém mlýnu se jmenovitou střižnou rychlostí $10\,000\text{ min}^{-1}$ a obvodovou rychlostí míchadla $533,4\text{ m/min}$ za standardní laboratorní pískové náplně s poměrem zirkonového písku a barviva 1,8:1. Tabulka 6
- 50 ukazuje procenta částic prošlých přes 0,5 mikronů, to je, částice, které mají velikost menší než 0,5 mikronů, po 2,4 a 8 minutách rozmělnění, stejně jako střední velikosti částic v těchto údobích. Barvivem bylo neošetřené barvivo s oxidem titaničitým ve smaltovaném stavu. Velikosti částic byly určeny pomocí analyzátoru velikosti částic MicrotracTM, jak bylo popsáno výše.

Tabulka 6

Výkon při rozmělnování barviva

5	Vzorek	Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3	
	Velikost částic Čas	Velikost částic Střední průměr	% prošlo 0,5 mikron	Velikost částic Střední průměr	% prošlo 0,5 mikron	Střední průměr	% prošlo 0,5 mikron
10	Náplň						
	(0min.)	1	21,9	1	21,9	1	21,9
	2minuty	0,45	61,93	0,48	53,45	0,48	53,66
	4minuty	0,38	80,96	0,42	69,84	0,42	71,53
	8minut	0,33	94,02	0,35	87,97	0,36	88,66

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Způsob mletí prášku pomocí média s orthokřemičitanem zirkoničitým, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se nejdříve pro vytvoření mlecí břečky smíchají výchozí prášek o charakteristické velikosti částic, rozmělnovací médium o hustotě v rozmezí od 4,0 do 6,0 g/cm³ obsahující přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého a kapalně médium, pak se tato

25

mlecí břečka mele po dobu dostatečnou pro vytvoření výsledné břečky, zahrnující výsledný prášek o v zásadě stejném složení jako výchozí prášek a o požadované velikosti částic, načež se výsledná břečka zahrnující výsledný prášek oddělí od mlecí břečky, přičemž se mlecí médium uchová v mlecí břečce.

30

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výchozí prášek je aglomerovaný prášek.

35

3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že aglomerovaný prášek je tvořen částicemi o velikosti v rozmezí 0,01 mikronů až 500 mikronů.

40

4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že aglomerovaný prášek je tvořen částicemi o velikosti v rozmezí od 0,01 do 200 mikronů.

5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výchozí prášek je agregovaný prášek.

6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výchozí prášek a výsledný prášek mají hustotu v rozmezí od 0,8 g/cm³ do 5 g/cm³.

45

7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výchozí prášek je organický prášek.

8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výchozí prášek je anorganický prášek.

50

9. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výchozí prášek je aglomerované barvivo s oxidem titaničitým.

10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého je tvořen částicemi o velikosti v rozmezí od 100 do 1500 mikronů.
- 5 11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého je v rozmezí od 100 do 500 mikronů.
12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého je v rozmezí od 150 do 250 mikronů.
- 10 13. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kapalným médiem je kapalina kompatibilní s uvedeným způsobem a s uvedeným práškem.
14. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mletí probíhá při vertikálním toku mlecí břečky.
- 15 15. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mletí probíhá při horizontálním toku mlecí břečky.
- 20 16. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že oddělování výsledné břečky od mlecí břečky je uskutečňováno rozlišováním výsledné břečky od mlecí břečky na základě rozdílu fyzikálních vlastností výchozího prášku, rozměňovacího média a výsledného prášku, přičemž fyzikální vlastnosti jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří velikost částic, hustota částic a rychlost usazování částic.
- 25 17. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že postup je uskutečňován kontinuálně.
18. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že postup je uskutečňován po dávkách.
- 30 19. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dále zahrnuje oddělování výsledného prášku od výsledné břečky a rozptýlení výsledného prášku v disperzním médiu, čímž se vytvoří disperze.
- 35 20. Způsob podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že disperzním médiem je kapalně médium kompatibilní s práškem a se způsobem, mletí.
- 40 21. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že rozměňovací médium obsahuje přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého o hustotě v rozmezí od 4 do 6 g/cm³.
- 45 22. Způsob podle nároku 21, **vyznačující se tím**, že přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého je charakterizován velikostí svých částic, přičemž velikost částic orthokřemičitanu zirkoničitého je nejmenším násobkem velikosti částic výsledného pomletého prášku, která ještě může být od výsledného mletého prášku oddělena.
23. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého je větší než 100 mikronů.
- 50 24. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého je v rozmezí od 100 do 1500 mikronů.

25. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dále zahrnuje kapalné médium.
26. Způsob podle nároku 25, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kapalné médium je vybráno ze skupiny, kterou tvoří voda, olej, organické sloučeniny a jejich směsi.
- 5 27. Způsob podle nároku 25, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že přirozeně se vyskytující písek orthokřemičitanu zirkoničitého a kapalné médium jsou smíseny pro vytvoření rozmělnovací břečky.
- 10 28. Způsob podle nároku 27, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že rozmělnovací břečka je dále charakterizována svou viskozitou, která je v rozmezí od 10 s^{-1} do $10\,000 \text{ s}^{-1}$.
29. Způsob podle nároku 21, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že rozmělnovací médium má hustotu v rozmezí od 4,6 do $4,9 \text{ g/cm}^3$.
- 15 30. Způsob podle nároku 29, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že rozmělnovací médium má hustotu v rozmezí od 4,75 do $4,85 \text{ g/cm}^3$.
31. Způsob podle nároku 23, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého je v rozmezí od 100 do 500 mikronů.
- 20 32. Způsob podle nároku 31, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že velikost částic písku orthokřemičitanu zirkoničitého je v rozmezí od 150 do 250 mikronů.
- 25 33. Způsob podle nároku 31, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že viskozita rozmělnovací břečky je v rozmezí $1,0$ do 500 s^{-1} .
- 30 34. Způsob podle nároku 33, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že viskozita rozmělnovací břečky je v rozmezí od $1,0$ do 100 s^{-1} .

Konec dokumentu
