

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08K 3/22

C08K 9/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97117637.X

[43]公开日 1998年3月18日

[11] 公开号 CN 1176267A

[22]申请日 97.8.13

[30]优先权

[32]96.8.14 [33]JP[31]214758 / 96

[71]申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 前田真志 伊藤桂

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 全 菁

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物及其制备方法

[57]摘要

包括热塑性树脂和二氧化钛 (TiO₂) 颜料并具有由特定方法测得水分含量为 10—1, 400ppm 的树脂组合物。优选的树脂组合物是通过以下方法制备的: (i) 在 100 重量份的 TiO₂ 颜料的流化粉末层中将 0.1—0.3 重量份的有机聚硅氧烷雾化; (ii) 将 1—5 重量份的金属皂与 100 重量份的 TiO₂ 颜料混合; (iii) 在 70—200℃ 的温度下将所获得的混合物热处理 10 分钟—2 小时; 和然后 (iv) 将热塑性树脂与热处理过的混合物混合。当含有 20—60wt% 的 TiO₂ 颜料时, 该树脂组合物用于涂敷纸张或膜。当含有 30—80wt% 的 TiO₂ 颜料时, 该树脂组合物用于制备涂敷纸张或膜用的树脂组合物的母料。

(BJ)第 1456 号

权利要求书

1、一种包括热塑性树脂和二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物，其特征在于由以下方法测得树脂组合物中水分含量在 10 - 1,400ppm 范围内，在该方法中：3g 热塑性树脂组合物在保持在 60 °C 的温度和 60% 的相对湿度下的气氛中加湿 4 小时，在 80 °C 的温度下在具有绝对湿度 0.009kg H₂O/kg 干燥空气的空气流中暴露 4 小时，然后树脂组合物在 300 °C 的温度下脱气 30 分钟，由以下等式计算水分含量：

$$A = B/C$$

其中 A 是水分含量，B 是由卡尔 费歇尔方法测定的水分含量(g)，和 C 是树脂组合物中二氧化钛颜料的含量(g)。

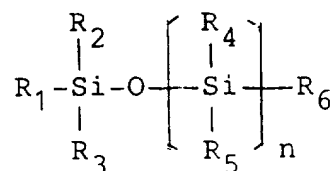
2、根据权利要求 1 所要求的热塑性树脂组合物，它包括 20 - 80wt% 的二氧化钛颜料，以树脂组合物的重量为基础计。

3、根据权利要求 1 或 2 所要求的热塑性树脂组合物，其中二氧化钛颜料的平均粒径为 0.1 - 0.3μm。

4、根据权利要求 1 - 3 中任何一项所要求的热塑性树脂组合物，其中二氧化钛颜料已经用氧化铝水合物进行表面处理，用量为 0.1 - 0.8 重量份氧化铝/100 重量份二氧化钛颜料。

5、根据权利要求 1 - 4 中任何一项所要求的热塑性树脂组合物，其中二氧化钛颜料已经用 0.1 - 3.0 重量份有机聚硅氧烷和 1 - 5 重量份金属皂进行表面处理，以 100 重量份二氧化钛颜料为基础计。

6、根据权利要求 5 所要求的热塑性树脂组合物，其中有机聚硅氧烷是具有硅氧烷键、由下式表示的化合物：



其中 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 独立地表示氢原子，羟基，具有 1 - 7 个碳原子的烷基，具有 3 - 8 个碳原子的环烷基，具有 6 - 14 个碳原子的芳基，



具有 7 - 12 个碳原子的芳烷基, 具有 2 - 8 个碳原子的链烯基, 具有 1 - 7 个碳原子的烷氧基, 具有 6 - 14 个碳原子的芳氧基, 具有 7 - 12 个碳原子的芳烷氧基, 具有 2 - 8 个碳原子的链烯基氧基, 和 n 是至少 1 的整数。

7、根据权利要求 1 和 3 - 6 中任何一项所要求的热塑性树脂组合物, 它包括 20 - 60wt% 的二氧化钛颜料, 以树脂组合物的重量为基础计; 且它用于在纸张或膜上形成涂层。

8、根据权利要求 1 和 3 - 6 中任何一项所要求的热塑性树脂组合物, 它包括 30 - 80wt% 的二氧化钛颜料, 以树脂组合物的重量为基础计; 且它用作用于制备在纸张或膜上形成涂层的热塑性树脂组合物的母料。

9、一种包括热塑性树脂和二氧化钛颜料的熱塑性树脂组合物的制备方法, 该方法包括以下步骤:

在 100 重量份的二氧化钛颜料的流化粉末层中将 0.1 - 3.0 重量份的有机聚硅氧烷雾化成平均直径为 1 - 100 μ m 的小滴;

将 1 - 5 重量份的金属皂与 100 重量份的有机聚硅氧烷处理过的二氧化钛颜料混合;

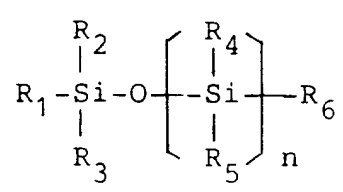
在 70 - 200 $^{\circ}$ C 的温度下对所获得的混合物热处理 10 分钟 - 2 小时; 和然后

将热塑性树脂与热处理过的混合物混合。

10、根据权利要求 9 所要求的制备热塑性树脂组合物的方法, 其中二氧化钛颜料的平均粒径为 0.1 - 0.3 μ m。

11、根据权利要求 9 或 10 所要求的制备热塑性树脂组合物的方法, 其中二氧化钛颜料已经用氧化铝水合物进行表面处理, 用量为 0.1 - 0.8 重量份 氧化铝/100 重量份二氧化钛颜料。

12、根据权利要求 9 - 11 中任何一项所要求的制备热塑性树脂组合物的方法, 其中有机聚硅氧烷是具有硅氧烷键、由下式表示的化合物:



其中 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 独立地表示氢原子, 羟基, 具有 1 - 7 个碳



原子的烷基, 具有 3 - 8 个碳原子的环烷基, 具有 6 - 14 个碳原子的芳基, 具有 7 - 12 个碳原子的芳烷基, 具有 2 - 8 个碳原子的链烯基, 具有 1 - 7 个碳原子的烷氧基, 具有 6 - 14 个碳原子的芳氧基, 具有 7 - 12 个碳原子的芳烷氧基, 具有 2 - 8 个碳原子的链烯基氧基, 和 n 是至少 1 的整数。

13、根据权利要求 9 - 12 中任何一项所要求的制备热塑性树脂组合物的方法, 其中在与金属皂混合之前有机聚硅氧烷雾化处理过的二氧化钛颜料在 100 - 150 °C 的温度下进行热处理。

14、根据权利要求 9 - 13 中任何一项所要求的制备热塑性树脂组合物的方法, 其中以热塑性树脂组合物的重量为基础计, 20 - 80wt% 的热塑性树脂与热处理过的二氧化钛颜料混合物进行混合。

含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物及其制备方法

本发明涉及含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物，及制备该热塑性树脂组合物的方法。

含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物适合用作高度白色膜的原料，尤其照相用树脂涂布纸的涂料的原料，还可用于制备用作涂布纸的涂料的热塑性树脂组合物的母料。

为了改进二氧化钛颜料在树脂中的分散性，一般使用一种用无机表面处理剂涂覆二氧化钛颜料颗粒的技术。即，约 0.1 - 2wt% 的无机表面处理剂用作涂料，它包括氧化铝水合物，氧化硅水合物，二氧化钛水合物，氧化锆水合物，氢氧化锌，氢氧化镁，锰化合物和磷酸化合物。其中氧化铝水合物和氧化硅水合物是优选的。

作为用含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物涂敷基底如纸张或聚酯膜的一个表面或两个表面的方法，一般是挤塑层压方法。

近年来，高度的白色和高度的不透明是涂布纸和膜所需要的，所以，使用含有高浓度的二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物。但是，二氧化钛颜料在普通热塑性树脂组合物中的分散不好，因此，二氧化钛涂层的状态差。即，涂布纸和膜具有差的表面光滑度或在涂层中有气泡。

鉴于上述情况，本发明的主要目的是提供一种含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物，它能够形成在纸张上显示出令人满意的表面状态的膜或涂层，甚至当热塑性树脂组合物中二氧化钛颜料的浓度较高时。

本发明的另一目的是提供一种含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物，它可用于制备能够形成上述涂层或膜的含二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物的母料。

本发明的又一目的是提供一种能够理想地制备含有二氧化钛颜料的热塑性树脂组合物的方法。

在本发明的一个方面，提供一种包括热塑性树脂和二氧化钛颜料的热



塑性树脂组合物；由以下方法测定的树脂组合物中水分含量在 10 - 1,400ppm 范围内，在该方法中：3g 热塑性树脂组合物在保持在 60 °C 的温度和 60% 的相对湿度下的气氛中加湿 4 小时，在 80 °C 的温度下在具有绝对湿度 0.009kg H₂O/kg 干燥空气的空气流中暴露 4 小时，然后树脂组合物在 300 °C 的温度下脱气 30 分钟，由以下等式计算水分含量：

$$A = B/C$$

其中 A 是水分含量，B 是由卡尔费歇尔方法测定的水分含量(g)，和 C 是树脂组合物中二氧化钛颜料的含量(g)。

在热塑性树脂组合物中二氧化钛颜料的含量通常是在 20-80wt% 范围内，以树脂组合物的重量为基础计。更具体地说，当热塑性树脂组合物用来在纸张上形成涂层或用来形成膜时，二氧化钛颜料在热塑性树脂组合物中的含量通常是在 20 - 60wt% 范围内，而当热塑性树脂组合物用作于制备形成涂层的热塑性树脂组合物的母料时，二氧化钛颜料在热塑性树脂组合物中的含量通常是在 30 - 80wt% 范围内。

优选地，引入热塑性树脂中的二氧化钛颜料是表面处理过的二氧化钛颜料的颗粒，它是通过用 0.1 - 3.0 重量份的有机聚硅氧烷和 1 - 5 重量份的金属皂处理二氧化钛颗粒而制得的，以 100 重量份的二氧化钛颜料为基础计。

在本发明的另一方面，提供一种制备包括热塑性树脂和二氧化钛颜料的塑性树脂组合物的方法，该方法包括如下步骤：

在 100 重量份的二氧化钛颜料的流化粉末层中将 0.1 - 3.0 重量份的有机聚硅氧烷雾化成平均直径为 1 - 100 μ m 的小滴；

优选地，在 100 - 150 °C 的温度下对有机聚硅氧烷处理过的二氧化钛颜料进行热处理，

将 1 - 5 重量份的金属皂与 100 重量份的有机聚硅氧烷处理过的二氧化钛颜料混合；

在 70 - 200 °C 的温度下对所获得的混合物热处理 10 分钟 - 2 小时；
和然后

将热塑性树脂与热处理过的混合物混合。

在控制了水分含量的热塑性树脂组合物中二氧化钛颜料显示出良好的

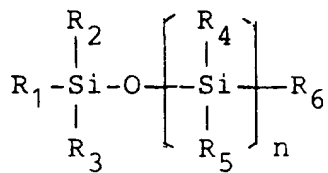
分散性，且在纸张或膜上由热塑性树脂组合物形成的涂层具有令人满意的表面光滑度且在其中没有气泡。

在本发明中使用的二氧化钛可以具有锐钛矿型和金红石型中任何一种结构。对制备二氧化钛的方法没有特别的限制并可以由氯方法和硫酸方法制备。二氧化钛优选具有平均粒径为 0.1 - 0.3 μm，就热塑性树脂组合物的光学特性而言。若平均粒径小于或大于这一范围，将损害光学特性如光散射和色调。

为了提高二氧化钛的光稳定性和分散性，二氧化钛优选无机表面处理剂进行表面处理。表面处理剂可以是普通的并包括无机金属化合物，如氧化铝，氧化硅和氧化锆及其水合物。

在无机表面处理剂中，氧化铝水合物是优选的。氧化铝水合物的用量优选在 0.1 - 0.8 重量份范围内，按照基于 100 重量份的二氧化钛的氧化铝表示。如果氧化铝水合物的量小于这一范围，二氧化钛因光引起的催化作用不能按需加以控制，且随着时间的推移，树脂组合物易劣化。此外，二氧化钛在热塑性树脂中的分散性变差。如果氧化铝水合物的量高于这一范围，伴随氧化铝的水的量将意外地增加，且熔融挤塑层压变得困难。

优选用来涂敷本发明的二氧化钛的有机聚硅氧烷是具有硅氧烷键、由下式表示的化合物：



其中 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 独立地表示氢原子，羟基，具有 1 - 7 个碳原子的烷基，具有 3 - 8 个碳原子的环烷基，具有 6 - 14 个碳原子的芳基，具有 7 - 12 个碳原子的芳烷基，具有 2 - 8 个碳原子的链烯基，具有 1 - 7 个碳原子的烷氧基，具有 6 - 14 个碳原子的芳氧基，具有 7 - 12 个碳原子的芳烷氧基，具有 2 - 8 个碳原子的链烯基氧基，和 n 是至少 1 的整数。

作为 R₁ - R₆ 中的特定例子，可列举烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基或己基，芳基如苯基、萘基或蒽基，芳烷基如苄基、苯乙基或萘甲基，链烯基如乙烯基、烯丙基或苯乙烯基，烷氧基如甲氧基或乙氧基，芳氧基如苯氧基、萘氧基或蒽氧基，芳烷氧基如苄氧基、苯乙基氧基和萘甲氧基，

链烯基氧基如乙烯基氧基、烯丙基氧基或苯乙烯基氧基。缩水甘油基也可以包括在内。

作为有机聚硅氧烷的特定例子，可以列举链型有机聚硅氧烷，如甲基氢聚硅氧烷和二甲基聚硅氧烷，环状二甲基聚硅氧烷，甲基甲氧基聚硅氧烷，乙基乙氧基聚硅氧烷，甲基乙氧基聚硅氧烷，环状二苯基聚硅氧烷和环状甲基苯基聚硅氧烷。这些有机聚硅氧烷可以单独使用或以混合物形式使用。

通过用有机聚硅氧烷处理二氧化钛，在二氧化钛表面上存在的活性羟基与有机聚硅氧烷反应，形成均匀的和致密的有机聚硅氧烷涂层。为了提高这一反应的效率，有机聚硅氧烷优选具有分子量不超过 1,500。尤其，甲基甲氧基聚硅氧烷是优选的，因为合成容易，良好的稳定性和与二氧化钛表面的高反应活性。

有机聚硅氧烷的用量优选在 0.1 - 3.0 重量份范围内，以 100 重量份的二氧化钛为基础计。如果有机聚硅氧烷的量小于 0.1 重量份，遮蔽水分的效果是不够的，且容易在由熔融挤塑层压法制得的膜上形成裂纹。有机聚硅氧烷以超过 3.0 重量份的量使用是不经济的，因为遮蔽水分的效果大致与用 3.0 重量份的量得到的效果处在同样的水平，此外，所生产的膜具有受到损害的性能，因为有机聚硅氧烷的分解。

用有机聚硅氧烷对二氧化钛的处理按以下进行。有机聚硅氧烷被雾化，不是到二氧化钛的流化粉末层的暴露表面，而是进入二氧化钛的流化粉末层内。当所使用的有机聚硅氧烷是液体时，通常原样施用。当所使用的有机聚硅氧烷是固体或粘稠液体时，它通常以在有机溶剂如甲醇或乙醇中的溶液形式使用。液体有机聚硅氧烷或有机聚硅氧烷溶液被雾化成具有平均直径 1 - 100 μm 的液滴。如果雾化液滴具有小于 1 μm 的平均直径，液滴易于飞出。相反，如果雾化液滴具有高于 100 μm 的平均直径，液滴不会均匀地分散和所得到的涂层不是均匀的。

有机聚硅氧烷处理过的二氧化钛优选在 100 - 150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热约 1 小时。

在用有机聚硅氧烷处理之后，金属皂与有机聚硅氧烷处理过的二氧化钛混合。通过使用捏合机将混合物捏合在一起。捏合机是普通的但高速剪

切捏合机是优选的。

所使用的金属皂通常是高级脂肪酸的金属盐。作为金属皂的例子，可以列举硬脂酸锌，硬脂酸钙，硬脂酸钡、硬脂酸镁，硬脂酸铝，月桂酸钙，月桂酸镁和月桂酸锌。金属皂的量优选是在1 - 5重量份的范围内，以100重量份的二氧化钛为基础计。如果金属皂的量太小，很难获得具有良好光滑度和不含气泡的涂层的涂布纸。如果金属皂的量太大，当热塑性树脂组合物进行挤塑 - 层压时，将排放大量的烟雾，且污染工作环境，而且，所得到涂层的膜特性受到损害。

为了提高在纸张上形成的涂层的膜特性，有机聚硅氧烷处理过的二氧化钛与金属皂的混合物的捏合操作优选是在用有机聚硅氧烷的处理完成之后24小时之内进行。

在引入金属皂的混合物的捏合之后，混合物然后在70 - 200℃的温度下热处理10分钟 - 2小时。如果加热温度低于70℃，很难获得良好状态的涂层。相反，如果加热温度高于200℃，有机聚硅氧烷受到损害和涂层的膜性能变差。

捏合的混合物的热处理能够通过加热已装混合物的捏合机或通过使用另一加热装置来进行。

已按照上述方法进行表面处理的二氧化钛颜料然后被引入热塑性树脂中，并将混合物一起进行捏合。通过使用普通捏合机进行捏合，这些捏合机包括，例如，间歇式捏合机(如班伯里混合机)，双螺杆捏合机和具有捏合作用的单螺杆挤出机。

对所使用的热塑性树脂没有特别的限制，只要能够由其形成具有预定的良好状态和特性的涂层。作为热塑性树脂的例子，可以列举聚烯烃，如聚乙烯，聚丙烯，乙烯 - 丙烯共聚物(包括无规和嵌段共聚物)和聚苯乙烯，ABS树脂，AS树脂，聚氯乙烯，聚酯，聚缩醛，聚碳酸酯，聚芳族醚，聚芳族酯或聚砜。其中，聚烯烃是优选的，因为获得具有良好膜特性的涂层。

表面处理过的二氧化钛颜料被引入热塑性树脂中以制备热塑性树脂组合物。表面处理过的二氧化钛颜料的量通常是在20 - 80wt%范围内，以热塑性树脂组合物的重量为基础计。当热塑性树脂组合物中引入较少量，即20 - 60wt%的表面处理过的二氧化钛颜料时，该树脂组合物用于在纸张或



膜上形成涂层。当热塑性树脂组合中引入较大量，即 30 - 80wt% 的颜料时，该树脂组合用作用于制备在纸张或膜上形成涂层的热塑性树脂组合物的母料。母料通常为粒料形式，并与不含颜料或含有极少量的颜料的热塑性树脂组合进行掺混，以形成含有在纸张或膜上形成涂层所需浓度的颜料的热塑性树脂组合物。

如果母料中表面处理过的二氧化钛颜料的含量低于 30wt%，很难制备含有所需浓度的颜料的热塑性树脂组合物，因此，很难获得预定的光学特性如高的不透明性和高的白度。相反，如果母料中颜料的含量高于 80wt%，颜料很难均匀分散在这一母料中。

如果在用于涂敷纸张或膜的热塑性树脂组合物中表面处理过的二氧化钛的含量小于 20wt%，很难获得预定的光学特性。相反，如果在树脂组合物中颜料的含量高于 60wt%，当由其制造高白度的涂层或膜时，则涂层或膜具有缺陷如由挥发组分引起的气泡，挥发组分例如是伴随大量颜料的水分。

由上述方法制备的热塑性树脂组合物含有所需控制量，即 10 - 1,400ppm 的水分。由以下方法测定水分含量，在该方法中：3g 热塑性树脂组合物在保持在 60 °C 的温度和 60% 的相对湿度下的气氛中加湿 4 小时，在 80 °C 的温度下在具有绝对湿度 0.009kg H₂O/kg 干燥空气的空气流中暴露 4 小时，然后树脂组合物在 300 °C 的温度下脱气 30 分钟，由以下等式计算水分含量：

$$A = B/C$$

其中 A 是水分含量，B 是由卡尔 费歇尔方法测定的水分含量(g)，和 C 是树脂组合物中二氧化钛颜料的含量(g)。在本说明书中水分含量以单位“ppm”表达。

如果热塑性树脂组合物中的水分含量超过 1,400ppm，当由挤塑层压法制造涂层或膜时，涂层或膜具有表面缺陷。相反，如果热塑性树脂组合物中的水分含量小于 10ppm，表面处理过的二氧化钛颜料具有差的稳定性，和涂层或膜具有差的光学特性和表面光滑度。优选地，热塑性树脂中水分含量是在 10 - 1,000ppm 范围内。

当将热塑性树脂组合物中的水分含量控制在上述范围内时，即使提高表面处理过的二氧化钛颜料的含量，能够获得具有所需表面光滑度和良好



表面状态的涂布纸或膜。

由下面的实施例和对比实施例来说明本发明，但决不是限定本发明的范围。

实施例 1

在 2,500 升纯水中分散 300kg 平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ 的市售金红石型二氧化钛 (“Super-Titania G”，由 Showa Titanium Co. 提供)。将铝酸钠水溶液加入到该水分散液中，加入量应使得表面处理过的二氧化钛含有 0.5wt% (以氧化铝表达) 的氧化铝水合物。然后，分散液用稀硫酸稀释，过滤，洗涤，和最终在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 小时，得到 270kg 已用氧化铝水合物进行表面处理的二氧化钛。

通过使用高速剪切混合机 (“FM 75”，由 Mitsui Mining Co. 提供)，在 700rpm 的转速下搅拌 20kg 表面处理过的二氧化钛，形成良好的流化粉末层。在流化粉末层中放置双喷嘴式喷枪 (Flat-spray 1/4J，由 Spraying System Co. 提供)，使整个喷嘴淹没在粉末层内，而肉眼可看见喷枪。通过在 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下吹氮气，将 200g 分子量为 250 - 500 的甲基甲氧基聚硅氧烷通过喷枪雾化。当在同样条件下雾化时，按照以前测量的那样，雾化液滴的平均直径的测量揭示液滴直径为 $15\mu\text{m}$ 。在雾化结束后，表面处理过的二氧化钛在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 小时，然后添加 1kg 的硬脂酸锌，并与二氧化钛一起通过汉歇尔 (Henschel) 混合机进行捏合。

20kg 所获得的二氧化钛颜料粉末与 20kg 低密度聚乙烯 (“J-REX LDL133K”，由日本聚烯烃公司提供) 混合。通过双螺杆挤出机对混合物进行熔融挤塑，从而获得直径约 3mm 和长度约 5mm 的粒料形式的母料。在母料中水分含量由上述方法测定是 900ppm。

通过使用 Labo-Plastomill (具有直径 20mm 的螺杆的挤出机，由 Toyo Seiki K.K. 提供) 将母料与上述低密度聚乙烯 (“J-REX LDL133K”) 一起按 1/0.667 (重量) 的混合比进行捏合，得到聚乙烯树脂组合物。在该树脂组合物中水分的含量是 910ppm。

聚乙烯树脂组合物由挤塑层压方法熔融挤塑到厚度为 $200\mu\text{m}$ 的道林纸表面上，形成有厚度 $20\mu\text{m}$ 的涂层的层压片。由肉眼观察涂布纸的表面状态以检查光滑度和气泡和微斑点的存在。表面状态的评价结果是 “A”，由



以下四个判断标准表达:

A: 气泡和微斑点的数目小于 2 个/ 100cm^2 和涂敷表面几乎是镜面光滑的。

B: 气泡和微斑点的数目是至少 2 个但小于 5 个/ 100cm^2 和涂敷表面具有良好的光滑度。

C: 气泡和微斑点的数目是至少 5 个但小于 10 个/ 100cm^2 和涂敷表面具有多少有点差的光滑度。

D: 气泡和微斑点的数目是至少 10 个/ 100cm^2 和涂敷表面具有差的光滑度。

实施例 2

按照与实施例 1 中相同的操作程序, 从与实施例 1 所使用的相同金红石型二氧化钛制造母料和聚乙烯树脂组合物, 其中二氧化钛用氧化铝水合物的处理没有进行, 和雾化液滴的平均直径改变为 $19\mu\text{m}$ 。所有其它条件基本上保持一样。

生产条件如表 1 中所示。母料, 聚乙烯树脂组合物和涂布纸的评价结果示于表 2 中。

实施例 3

按照与实施例 1 中相同的操作程序, 代替金红石型二氧化钛, 由平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 的锐钛矿型二氧化钛 (“TCA123”, 由 Tochem Products Co. 提供) 制造母料和聚乙烯树脂组合物, 其中雾化液滴的平均直径改变为 $30\mu\text{m}$ 。所有其它条件基本上保持一样。

生产条件如表 1 中所示。母料, 聚乙烯树脂组合物和涂布纸的评价结果示于表 2 中。

实施例 4

按照与实施例 1 中相同的操作程序, 从与实施例 3 所使用的相同锐钛矿型二氧化钛制造母料和聚乙烯树脂组合物, 其中二氧化钛用氧化铝水合物的处理没有进行, 和雾化液滴的平均直径改变为 $60\mu\text{m}$ 。所有其它条件基本上保持一样。

生产条件如表 1 中所示。母料, 聚乙烯树脂组合物和涂布纸的评价结果示于表 2 中。

实施例 5 - 20

在同样的生产条件下和由与表 1 中所列举的那些相同的操作程序制造母料和聚乙烯树脂组合物。其它在表 1 中没有表述的条件和程序都与实施例 3 中相同。

在实施例 10, 11 和 12 中, 分别使用分子量为 200 - 400 的甲基氢聚硅氧烷, 分子量为 150 - 300 的二甲基聚硅氧烷, 和分子量为 300 - 800 的甲基苯基聚硅氧烷作为有机聚硅氧烷。

母料, 聚乙烯树脂组合物和涂布纸的评价结果示于表 2 中。

对比实施例 1 - 9

从与实施例 3 中所使用的相同的氧化铝水合物处理过的锐钛矿型二氧化钛制造母料和聚乙烯树脂组合物。改变有机聚硅氧烷的量, 雾化液滴的平均直径, 金属皂的量和在混合后进行热处理的条件, 这样至少一种条件偏出本申请所要求的范围, 如表 1 中所示。

母料, 聚乙烯树脂组合物和涂布纸的评价结果示于表 2 中。

从表 2 中的数据可以看出, 即使在本发明的热塑性树脂组合物中二氧化钛颜料的含量较高, 仍能够获得涂层有良好光滑表面和良好表面状态的涂布纸。

表 1

实施 例号	金属皂 和量 ^{*2} (份数/100 份 TiO ₂)		热处理条件 ^{*3}		TiO ₂ 含量		水分含量		涂层 状态
			温度 (°C)	时间 (hr)	在母 料中 (wt. %)	在树脂 组合物中 (wt. %)	在母 料中 (ppm)	在树脂 组合物中 (ppm)	
1	Zn-St	4	150	0.5	50	30	900	910	A
2	"	4	150	0.5	50	30	860	870	A
3	"	4	125	0.5	50	30	1,240	1,260	A
4	"	4	125	0.5	50	30	740	750	A
5	"	4	125	0.5	50	30	1,180	1,200	B
6	"	4	125	0.5	50	30	890	890	A
7	"	4	125	0.5	50	30	1,270	1,290	B
8	"	4	125	0.5	50	30	900	910	A
9	"	4	125	0.5	50	30	1,320	1,350	B
10	"	4	125	0.5	50	30	1,340	1,360	B
11	"	4	125	0.5	50	30	1,260	1,280	B
12	"	4	125	0.5	50	30	1,080	1,100	B
13	"	4	125	0.5	50	30	1,160	1,190	A
14	"	4.8	125	0.5	50	30	1,160	1,180	A
15	"	1.5	125	0.5	50	30	1,260	1,280	B
16	"	4	125	0.5	70	45	920	930	A
17	"	4	80	0.5	50	30	1,240	1,260	B
18	"	4	180	0.5	50	30	960	980	A
19	Ca-St	4	125	0.5	50	30	1,180	1,200	B
20	Zn-St	4	125	0.5	50	30	1,380	1,390	B
C1	"	4	125	0.5	50	30	1,940	1,990	D
C2	"	4	125	0.5	50	30	1,980	2,010	D
C3	"	4	125	0.5	50	30	1,780	1,820	D
C4	"	4	125	0.5	50	30	1,960	1,990	D
C5	"	4	125	0.5	50	30	1,620	1,650	C
C6	"	0.5	125	0.5	50	30	1,680	1,710	C
C7	"	6	125	0.5	50	30	1,680	1,720	C
C8	"	4	60	0.5	50	30	1,640	1,660	D
C9	"	4	220	0.5	50	30	1,580	1,610	C
C10	"	4	125	0.5	50	30	1,680	1,720	D

*1 C: 对比实施例 (在本发明权利要求之外)

*2 金属皂 Zn-St: 硬脂酸锌

Ca-St: 硬脂酸钙

*3 在颜料混合物与金属皂捏合之后热处理二氧化钛颜料混合物的条件 (温度和时间)。

表 2

实施 例号	TiO ₂ 类型 和平均粒径		氧化铝水 合物处理 和量*2	有机聚硅氧烷 ^{*3} 和量(份数/100 份 TiO ₂)		雾化液 滴的平 均直径	热处理条件 ^{*4}	
	*1	(μm)	(wt%)			(μm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (hr)
1	金红石	0.25	0.5	MeMeO-PS	1.0	15	150	1
2	金红石	0.25	NC	MeMeO-PS	1.0	19	150	1
3	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	30	150	1
4	锐钛矿	0.2	NC	MeMeO-PS	1.0	60	150	1
5	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	0.2	21	150	1
6	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.7	17	150	1
7	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	2.8	16	150	1
8	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	3	150	1
9	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	90	150	1
10	锐钛矿	0.2	0.5	MeH-PS	1.0	18	150	1
11	锐钛矿	0.2	0.5	DMe-PS	1.0	19	150	1
12	锐钛矿	0.2	0.5	MePh-PS	1.0	20	150	1
13	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	22	150	1
14	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	16	150	1
15	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	18	150	1
16	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	20	150	1
17	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	13	150	1
18	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	17	150	1
19	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	24	150	1
20	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	23	150	1
C1	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	0.8	150	1
C2	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	0.5	150	1
C3	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	120	150	1
C4	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	0.06	23	150	1
C5	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	3.5	19	150	1
C6	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	0.9	18	150	1
C7	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.2	24	150	1
C8	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	0.8	11	150	1
C9	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	18	150	1
C10	锐钛矿	0.2	0.5	MeMeO-PS	1.0	25	150	1

*1 C: 对比实施例 (在本发明的权利要求之外)

*2 氧化铝水合物处理

NC: 未进行

0.5: 氧化铝水合物的用量是 0.5wt. % (按氧化铝计)

*3 有机聚硅氧烷 MeMeO-PS 甲基甲氧基聚硅氧烷

MeH-PS 甲基氢聚硅氧烷

DMe-PS 二甲基聚硅氧烷

MePh-PS 甲基苯基聚硅氧烷

*4 有机聚硅氧烷雾化处理过的二氧化钛的热处理条件 (温度和时间)