



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101684208 B

(45) 授权公告日 2013.05.29

(21) 申请号 200810216444.3

(22) 申请日 2008.09.26

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市龙岗区坪山镇横
坪公路 3001 号

(72) 发明人 张璐璐 许静 杨柳 林香生

(51) Int. Cl.

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2008/0152914 A1, 2008.06.26, 全文.

JP 特开 2008-69193 A, 2008.03.27, 全文.

CN 1454939 A, 2003.11.12, 全文.

CN 1578813 A, 2005.02.09, 全文.

CN 1903948 A, 2007.01.31, 全文.

JP 特开 2007-211132 A, 2007.08.23, 全

文.

李坤, 刘恒, 张萍等. 金红石型二氧化钛的无机有机包膜研究. 《无机盐工业》. 2008, 第 40 卷 (第 2 期), 第 33-34 页.

审查员 霍艳丽

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种复合改性钛白粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种复合改性钛白粉及其制备方法, 所述复合改性钛白粉包括内核和包覆在内核上的包膜层, 所述内核为二氧化钛, 所述包膜层由直接包覆在内核上的无机膜层和包覆在无机膜层之上的有机膜层组成, 所述无机膜层至少两层, 靠近内核端的一层含有二氧化硅、氧化铝的至少一种, 远离内核端的一层包覆在靠近内核端的一层的外面, 该远离内核端的一层含有二氧化锆。本发明所提供的复合改性钛白粉的制备方法中所述有机包膜液采用表面活性剂、偶联剂和水的乳液, 使得有机膜层与无机包膜后的二氧化钛结合力高, 提高了钛白粉在油性体系中的分散性。

1. 一种复合改性钛白粉,其特征在于:所述复合改性钛白粉包括内核和包覆在内核上的包膜层,所述内核为二氧化钛,所述包膜层由包覆在内核上的无机膜层和包覆在无机膜层之上的有机膜层组成,所述无机膜层至少两层,靠近内核端的一层含有二氧化硅、氧化铝的至少一种,远离内核端的一层包覆在靠近内核端的一层的外面,该远离内核端的一层含有二氧化锆;所述无机膜层中,二氧化硅占二氧化钛重量的2%~5%,氧化铝占二氧化钛重量的1%~3%,二氧化锆占二氧化钛重量的1%~3%;所述有机膜层占二氧化钛重量的1%~3%;所述有机膜层由表面包覆有无机膜层的二氧化钛与有机包膜液反应得到,所述有机包膜液为表面活性剂、偶联剂和水的乳化液;所述乳化液中表面活性剂、偶联剂与水的体积比为1:2-3:100-300。

2. 权利要求1所述的复合改性钛白粉的制备方法,包括以下步骤:

(a) 打浆分散:将二氧化钛分散在水中,形成第一浆料;

(b) 无机包膜:往第一浆料中加入制备二氧化硅、氧化铝的原材料中的至少一种,搅拌均匀,再加入制备二氧化锆的原材料,搅拌均匀,得到二氧化钛表面包覆无机膜层的第二浆料;

(c) 有机包膜:搅拌状态下,往第二浆料中加入有机包膜液,得到第三浆料;

(d) 第三浆料经过洗涤、干燥、粉碎,得到复合改性钛白粉。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:(a)步骤所述二氧化钛分散在水中之后还需加入分散剂。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:(b)步骤所述制备二氧化硅、氧化铝的原材料选自硅酸钠、硅酸钾、硅酸镁、偏铝酸钠、氯化铝、硫酸铝的一种或几种,所述制备二氧化锆的原材料选自硫酸锆、磷酸锆的一种或几种。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:(a)步骤还包括往所述第一浆料中加入除铁剂,所述除铁剂选自磷酸、草酸、柠檬酸、氯化亚锡中的一种。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,所述二氧化钛为金红石型二氧化钛。

一种复合改性钛白粉及其制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种复合改性钛白粉,以及该复合改性钛白粉的制备方法,属于化工领域。

【背景技术】

[0002] 钛白粉目前世界上最好的一种白色无机颜料,在建筑户外涂料、汽车面漆、塑钢门窗行业得到广泛的应用。随着全球环保要求的日益增高,有机介质的含量需要降低,因此对钛白粉在有机介质中的分散性能的要求更高。同时单一功能性的钛白粉已经不能满足人们对钛白粉的应用性能的要求,因此制备出具有高光泽度,超耐候性以及高分散性能的复合钛白粉,以满足钛白粉市场的需求是十分必要的。

[0003] 关于钛白粉改性的现有技术中,无机处理方面,主要致力于硅、铝等传统处理剂,虽然提高了钛白粉的耐候性,但光学性不好;有机包膜方面,采用干法包膜时有机改性剂与 TiO_2 颗粒结合力较差,容易脱离;采用湿法包膜时,传统的有机改性剂一般不溶于水,而湿法包膜在水相中进行,有机改性剂与 TiO_2 颗粒结合力仍相对较弱,包膜后的有机膜层容易脱离,特别在油性体系中有机改性剂容易被萃取而与钛白粉分离,使得改性钛白粉在油性体系中分散性很差。

[0004] 现有技术中公开了一种复合包膜钛白粉的制备方法,具体为在钛白粉表面形成硅铝铝中至少一种和铈无机包膜之外还进行干法有机包膜的工艺,干法有机包膜的方法为:高速搅拌下加入有机包膜剂,使其沉积在颗粒表面;所述有机包膜剂包含三羟基甲基丙烷、有机硅表面活性剂、硅烷偶联剂中的至少一种,当优选三羟基甲基丙烷时采用气化包膜。但采用干法有机包膜方法时,有机包膜剂与 TiO_2 颗粒之间结合力相对较弱,处理得到的复合包膜钛白粉在使用过程中表面有机膜容易与 TiO_2 分离,在油性体系中难以分散。

[0005] 现有技术中还公开了一种钛白粉表面包膜的方法,该方法采用在钛白粉表面包覆一层铝,提高钛白粉的耐候性和蓝光白度;再利用硬脂酸和羟基苯甲酸或邻羟基苯甲酸与钛白粉表面反应生成有机膜层,改善其在醇酸树脂中的分散性能。但该方法中包覆有机膜层时,由于硬脂酸和羟基苯甲酸或邻羟基苯甲酸均不溶于水,故加入有机溶剂如乙醇,配成有机包膜溶液。但是该有机包膜方法中硬脂酸和羟基苯甲酸或邻羟基苯甲酸分散在有机溶剂中,在包铝钛白粉水相浆液中硬脂酸和羟基苯甲酸或邻羟基苯甲酸与 TiO_2 颗粒之间难以以化学键结合,结合力较弱,得到的改性钛白粉难以在油性体系中分散。

【发明内容】

[0006] 本发明针对现有技术中存在的问题提供了一种耐候性较强、高光泽度且在油性体系中高分散性的复合改性钛白粉。

[0007] 本发明提供一种复合改性钛白粉,包括内核和包覆在内核上的包膜层,所述内核为二氧化钛,所述包膜层由直接包覆在内核上的无机膜层和包覆在无机膜层之上的有机膜层组成,所述无机膜层至少两层,靠近内核端的一层含有二氧化硅、氧化铝的至少一种,远

离内核端的一层包覆在靠近内核端的一层的外面,该远离内核端的一层含有二氧化锆。

[0008] 本发明针对现有技术中存在的问题还提供了一种复合改性钛白粉的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (a) 打浆分散:将二氧化钛分散在水中,形成第一浆料;

[0010] (b) 无机包膜:往第一浆料中加入制备二氧化硅、氧化铝的原材料中的至少一种,搅拌均匀,再加入制备二氧化锆的原材料,搅拌均匀,得到二氧化钛表面包覆无机膜层的第二浆料;

[0011] (c) 有机包膜:搅拌状态下,往第二浆料中加入有机包膜液,得到第三浆料;

[0012] (d) 第三浆料经过洗涤、干燥、粉碎,得到复合改性钛白粉。

[0013] 本发明所提供的复合改性钛白粉及其制备方法,与现有技术中所公开的各种复合钛白粉及制备方法相比,具有以下优点:

[0014] (1) 本发明所提供的复合改性钛白粉,表面包覆的无机膜层中含有二氧化硅、氧化铝的至少一种,提高钛白粉的耐候性,而二氧化锆提高钛白粉的光泽度;表面包覆有机膜层,提高了钛白粉在油性体系中的分散性;

[0015] (2) 本发明所提供的制备方法中,所述有机包膜液为表面活性剂、偶联剂和水的乳化液,在水相体系中湿法包膜得到的有机膜层与无机包膜后的钛白粉结合力高,使得有机膜层在油性体系中不易脱落,提高了钛白粉在油性体系中的分散性。

【具体实施方式】

[0016] 本发明提供了一种复合改性钛白粉,所述复合改性钛白粉包括内核和包覆在内核上的包膜层,所述内核为二氧化钛,所述包膜层由直接包覆在内核上的无机膜层和包覆在无机膜层之上的有机膜层组成,所述无机膜层至少两层,靠近内核端的一层含有二氧化硅、氧化铝的至少一种,远离内核端的一层包覆在靠近内核端的一层的外面,该远离内核端的一层含有二氧化锆。

[0017] 根据本发明所提供的复合改性钛白粉,所述无机膜层中,二氧化硅占二氧化钛重量的 2%~5%,氧化铝占二氧化钛重量的 1%~3%,二氧化锆占二氧化钛重量的 1%~3%;所述有机膜层占二氧化钛重量的 1%~3%。

[0018] 根据本发明所提供的复合改性钛白粉,所述有机膜层由表面包覆有无机膜层的二氧化钛与有机包膜液反应得到,所述有机包膜液为表面活性剂、偶联剂和水的乳化液。所述乳化液中表面活性剂、偶联剂与水的体积比为 1:2-3:100-300。

[0019] 所述表面活性剂为本领域技术人员所公知的各种表面活性剂,包含阳离子型有机硅表面活性剂,如氨基硅油;非离子型有机硅表面活性剂,如聚醚改性硅油;乳化剂型表面活性剂,如 op-10、TWEEN-85 中的一种或几种。

[0020] 所述偶联剂为本领域技术人员所公知的各种偶联剂,包含铝钛复合物、铝酸酯、钛酸酯中的一种或几种。

[0021] 本发明还提供了一种复合改性钛白粉的制备方法,包括以下步骤:

[0022] (a) 打浆分散:将二氧化钛分散在水中,形成第一浆料;

[0023] (b) 无机包膜:往第一浆料中加入制备二氧化硅、氧化铝的原材料中的至少一种,搅拌均匀,再加入制备二氧化锆的原材料,搅拌均匀,得到二氧化钛表面包覆无机膜层的第

二浆料；

[0024] (c) 有机包膜：搅拌状态下，往第二浆料中加入有机包膜液，得到第三浆料；

[0025] (d) 第三浆料经过洗涤、干燥、粉碎，得到复合改性钛白粉。

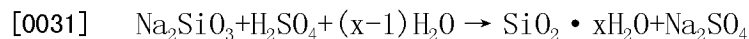
[0026] 根据本发明所提供的制备方法，将二氧化钛分散在水中，搅拌均匀，研磨，形成第一浆料所述第一浆料的固含量为 35 ~ 40%。所述二氧化钛为现有技术中的各种二氧化钛，例如金红石型二氧化钛、锐钛矿型二氧化钛，本发明中优选采用金红石型二氧化钛。

[0027] 根据本发明所提供的制备方法，将所述二氧化钛分散在水中之后，为了促进 TiO₂ 颗粒均匀分散于水中，形成稳定悬浮体，还需加入分散剂。所述分散剂为本领域技术人员所公知的各种分散剂，包括三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钠、三乙基己基磷酸、十二烷基硫酸钠、甲基戊醇、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、古尔胶、脂肪酸聚乙二醇酯中的一种或几种。

[0028] 根据本发明所提供的制备方法，为了提高钛白粉的蓝光白度，还需在 60℃ 下往所述第一浆料中加入除铁剂以除去二氧化钛中的杂质铁离子。所述除铁剂选自磷酸、草酸、柠檬酸、氯化亚锡中的一种。所述除铁剂的加入量与浆料中二氧化钛的质量比为 1 : 100 ~ 200。加入所述除铁剂反应 0.5 ~ 1h 后，再加入二氧化钛的 1.5 倍重量的去离子水漂洗。

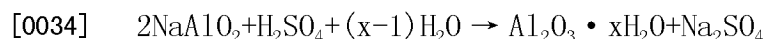
[0029] 根据本发明所提供的制备方法，需对所述第一浆料进行无机包膜。TiO₂ 的表面存在晶格缺陷，具有光化学活性，通过无机包膜可以堵塞其晶格缺陷，遮蔽 TiO₂ 表面的光活化点，从而提高钛白粉颜料的耐候性和光泽度。所述无机包膜包括往所述第一浆料中加入制备二氧化硅、氧化铝的原材料中的至少一种，搅拌均匀，使得二氧化钛表面包覆二氧化硅、氧化铝的至少一种无机膜。

[0030] 其中，所述制备二氧化硅的原材料可以为硅酸钠、硅酸钾、硅酸镁，本发明中优选采用 Na₂SiO₃ (水玻璃)，在酸性条件下发生中和反应，水合 SiO₂ 膜沉淀到 TiO₂ 表面，反应式如下所示：



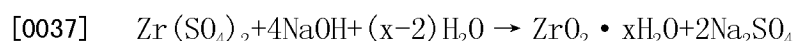
[0032] 所述二氧化硅包膜反应温度为 60 ~ 80℃，反应时间为 1 ~ 4h。

[0033] 所述制备氧化铝的原材料可以为偏铝酸钠、氯化铝、硫酸铝，本发明中优选采用 NaAlO₂，在酸性条件下发生中和反应，水合 Al₂O₃ 膜沉淀到 TiO₂ 表面，反应式如下所示：



[0035] 所述氧化铝包膜反应温度为 60 ~ 80℃，反应时间为 0.5 ~ 2h。

[0036] 所述无机包膜还包括往所述表面包覆二氧化硅、氧化铝的至少一种无机膜的浆料中加入制备二氧化硅、氧化铝的原材料中的至少一种，搅拌均匀，研磨，得到二氧化钛表面包覆无机膜层的第二浆料。所述制备二氧化锆的原材料可以为硫酸锆、磷酸锆，本发明中优选采用 Zr(SO₄)₂，在碱性条件下发生中和反应，水合 ZrO₂ 膜沉淀到 TiO₂ 表面，反应式如下所示：



[0038] 所述二氧化锆包膜反应温度为 60 ~ 80℃，反应时间为 0.5 ~ 2h。

[0039] 一般情况下，所述二氧化硅包膜时制备二氧化硅的原材料的用量以 SiO₂ 计为 TiO₂ 重量的 2% ~ 5%，优选用量以 SiO₂ 计为 TiO₂ 重量的 3%；所述氧化铝包膜时制备氧化铝的原材料的用量以 Al₂O₃ 计为 TiO₂ 重量的 1% ~ 3%，优选用量以 Al₂O₃ 计为 TiO₂ 重量的 1%；所述二氧化锆包膜时制备二氧化锆的原材料的用量以 ZrO₂ 计为 TiO₂ 重量的 1% ~ 3%，优

选用量以 ZrO_2 计为 TiO_2 重量的 1%。

[0040] 所述研磨为本领域技术人员所公知的技术,例如可以为将浆料移至砂磨机中,加入锆球研磨至 TiO_2 的单体粒径为 5 ~ 15 微米。本发明中,优选情况下,所述锆球的加入量与浆料中二氧化钛的质量比为 1 : 1.5 ~ 2。

[0041] 根据本发明所提供的制备方法,所述第二浆料经过洗涤之后,需进行有机包膜。二氧化钛表面包覆有机膜层,在油性体系中的分散性得到提高。所述有机包膜的方法为:搅拌状态下,往所述第二浆料中加入有机包膜液,得到表面包覆有无机膜层和有机膜层的复合改性钛白粉浆料,即所述第三浆料。

[0042] 所述有机包膜液为表面活性剂、偶联剂和水的乳化液,其中表面活性剂、偶联剂与去离子水的体积比为 1 : 2-3 : 100-300。本发明所提供的制备方法中,所述有机包膜液中不含有本技术领域常用的有机溶剂,而是通过调节表面活性剂与偶联剂的体积配比以及制备有机包膜液时的反应温度,配置成表面活性剂、偶联剂和水的乳化液,偶联剂在水中均匀分散,有利于后续的水相体系中二氧化钛表面有机成膜。

[0043] 所述有机包膜液中,表面活性剂的存在降低了偶联剂与水的界面能,使偶联剂能够均匀分散在水中,形成乳化液。将所述有机包膜液加入第二浆料中后,浆料中的 TiO_2 在乳化液中形成羟键,与乳化液中的偶联剂的有机功能团形成氢键,在 TiO_2 表面形成单分子有机层。

[0044] 其中,所述表面活性剂为本领域技术人员所公知的各种表面活性剂,包括阳离子型有机硅表面活性剂,如氨基硅油;非离子型有机硅表面活性剂,如聚醚改性硅油;乳化剂型表面活性剂,如 op-10、TWEEN-85 中的一种或几种。中的一种或几种。所述偶联剂为本领域技术人员所公知的各种偶联剂,包含铝钛复合物、铝酸酯中的一种或几种。

[0045] 一般情况下,所述有机膜层为二氧化钛重量的 1% ~ 3%。其中,所述偶联剂的用量为二氧化钛重量的 1% ~ 3%,优选为二氧化钛重量的 2%。

[0046] 在所述无机包膜和有机包膜过程中,浆料的 pH 值、化学反应温度、时间和反应速度都会对包膜产品质量产生影响。包膜时浆液中 TiO_2 的含量对包膜产品质量也有一定影响,优选情况下, TiO_2 的重量占浆料总量的 35% ~ 40%,搅拌速度为 2500 ~ 4500r/min。

[0047] 根据本发明所提供的制备方法,需对所述第三浆料进行洗涤、干燥。本发明中,所述洗涤为本领域技术人员所公知的方法,本发明没有特别要求。优选情况下,对所述第二浆料进行洗涤时采用水洗至浆料中无金属离子即可;对所述第三浆料进行洗涤时先用水洗再采用有机溶剂洗涤至浆料中无有机物即可。

[0048] 本发明中所述有机包膜液、分散二氧化钛以及水洗所采用的水为现有技术中的各种水,如市政自来水、去离子水、蒸馏水、纯净水或者它们的混合物,本发明没有特殊要求。本发明实施例中均优选采用去离子水,但不局限于此。

[0049] 所述干燥的方法可以采用本领域技术人员公知的方法,本发明优选采用对所述第二浆料压滤至滤饼含水量为 25% ~ 35%,对所述第三浆料压滤至滤饼含水量至 45% 即可,最后在红外干燥仪下干燥至滤饼含水量为 0.5%。

[0050] 由于干燥后的 TiO_2 颗粒会凝聚在一起,直径达到几个至几十个微米,必须进行超微粉碎,通过气流粉碎机粉碎可以使 TiO_2 呈现单颗粒状,最终获得表面包膜的复合改性钛白粉产品。其中, TiO_2 颗粒粉碎后的直径优选 0.5 微米以下。下面通过实施例对本发明作

进一步的说明。

[0051] 实施例 1

[0052] 本实施例用来说明本发明所提供的复合改性钛白粉及其制备方法。

[0053] (1) 溶液配制：

[0054] 六偏磷酸钠溶液：称取 10g 六偏磷酸钠溶解于 200mL 去离子水中；

[0055] 草酸溶液：称取 10g 草酸溶解于 200ml 去离子水；

[0056] 稀 H_2SO_4 溶液：量取 9ml 浓度为 98% H_2SO_4 加去离子水稀释至 1L；

[0057] Na_2SiO_3 溶液：称取 30g Na_2SiO_3 溶解于 1L 去离子水。

[0058] (2) 打浆分散：

[0059] 称取 1000g 金红石型二氧化钛粉末置于 2.5L 的不锈钢搅拌器中，搅拌状态下，加入 80℃ 的去离子水 2500mL，再加入步骤 (1) 配置的六偏磷酸钠溶液，得到混合料。将混合料放进搅拌分散罐中搅拌分散，移至砂磨机（江阴精细化工厂，JWS-30 型）中，加入 1000g 锆球进行研磨，研磨时间 2-3h。

[0060] (3) 除铁漂白：

[0061] 将步骤 (2) 研磨后的混合料移至不锈钢漂洗罐中，加热温度 60℃，加入步骤 (1) 配制的草酸溶液 200mL，反应 1h 后，加入 1500mL 去离子水漂洗，至浆料 pH = 5。

[0062] (4) 无机包膜：

[0063] 称取 24g $NaAlO_2$ 溶解于 1L 去离子水中配制成 $NaAlO_2$ 溶液；称取 120g $Zr(SO_4)_2$ 溶解于 1L 80℃ 的去离子水中配制成 $Zr(SO_4)_2$ 溶液；配制 0.01mol/L 的 NaOH 溶液。

[0064] 将步骤 (3) 得到的浆料压滤计算其含水量后转入反应槽内，搅拌状态下加入 80℃ 去离子水使得浆料的重量比为二氧化钛：去离子水 = 1：2，向反应槽中并流滴加步骤 (1) 配置的 Na_2SiO_3 和稀 H_2SO_4 溶液，滴加过程中保持浆料 pH = 10。滴加完毕后高速搅拌 3h。再向浆料中并流滴加配置好的 $NaAlO_2$ 和稀 H_2SO_4 溶液，滴加过程中保持浆料 pH = 10，反应 1h。

[0065] 最后将配置好的 $Zr(SO_4)_2$ 溶液与 NaOH 溶液并流滴入浆料中，控制 $Zr(SO_4)_2$ 溶液滴加速度快于 NaOH 溶液，滴加过程中保持浆料 pH = 8，反应 0.5h 后用去离子水反复洗涤浆料直至无金属离子。

[0066] (5) 有机包膜：

[0067] 将步骤 (4) 得到的浆料压滤计算其含水量，搅拌状态下加入 80℃ 去离子水，使得浆料的重量比为二氧化钛：去离子水 = 1：1，移至砂磨机（江阴精细化工厂，JWS-30 型）中，加入锆球 500g 进行研磨，研磨时间 1h。

[0068] 配置 500mL 有机包膜液，其中 op-10、钛酸酯偶联剂与去离子水的体积比为 1：2.5：200，水浴 50℃ 条件下，乳化 0.5h。

[0069] 研磨后直接将浆料在 50℃ 水浴条件下高速搅拌，滴加配置好的有机包膜液，反应 1h 后，用去离子水洗涤浆料。

[0070] (6) 后处理：

[0071] 将步骤 (5) 得到的浆料压滤至滤饼含水量为 45%，置于红外干燥仪下干燥至含水量为 0.5% 后，移至流化床气流磨（北京赛特瑞科技发展有限公司，FJM-400 型）粉碎，得到成品。

[0072] 按照上述方法制备的复合改性钛白粉，记为 A1。

[0073] 实施例 2

[0074] 本实施例用来说明本发明所提供的复合改性钛白粉及其制备方法。

[0075] 采用与实施例 1 相同的方法制备复合改性钛白粉,不同之处在于:

[0076] 无机包膜:步骤(4)中并流滴加完 Na_2SiO_3 和稀 H_2SO_4 溶液且高速搅拌 3h 之后,直接并流滴入 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 溶液与 NaOH 溶液,不进行二氧化钛表面氧化铝包膜。

[0077] 采用与实施例 1 相同的方法进行有机包膜以及后处理,得到的复合改性钛白粉,记为 A2。

[0078] 实施例 3

[0079] 本实施例用来说明本发明所提供的复合改性钛白粉及其制备方法。

[0080] 采用与实施例 1 相同的方法制备复合改性钛白粉,不同之处在于:

[0081] 无机包膜:步骤(4)中直接并流滴加配置好的 NaAlO_2 和稀 H_2SO_4 溶液,滴加过程中保持浆料 $\text{pH} = 5$,反应 1h,不进行二氧化钛表面二氧化硅包膜。

[0082] 采用与实施例 1 相同的方法进行有机包膜以及后处理,得到的复合改性钛白粉,记为 A3。

[0083] 实施例 4

[0084] 本实施例用来说明本发明所提供的复合改性钛白粉及其制备方法。

[0085] 采用与实施例 1 相同的方法制备复合改性钛白粉,不同之处在于:

[0086] 有机包膜:步骤(5)中有机包膜液:配置 500mL 有机包膜液,其中 op-10、钛酸酯偶联剂与去离子水的体积比为 1:0.5:100。

[0087] 采用与实施例 1 相同的方法进行有机包膜以及后处理,得到的复合改性钛白粉,记为 A4。

[0088] 实施例 5

[0089] 本实施例用来说明本发明所提供的复合改性钛白粉及其制备方法。

[0090] 采用与实施例 1 相同的方法制备复合改性钛白粉,不同之处在于:经过步骤(2)打浆分散之后的混合料直接进行步骤(4)的无机包膜,不进行除铁漂白。

[0091] 采用与实施例 1 相同的方法进行有机包膜以及后处理,得到的复合改性钛白粉,记为 A5。

[0092] 对比例 1

[0093] 本对比例用来说明现有技术中公开的复合改性钛白粉及其制备方法。

[0094] (1) 溶液配制:

[0095] 六偏磷酸钠溶液:称取 0.9g 六偏磷酸钠溶解于 15mL 去离子水;

[0096] $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液:称取 5g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 15mL 去离子水;

[0097] (2) 打浆分散:称取 200g 金红石型二氧化钛粉末分散在 350mL 去离子水中,加入(1)配制的六偏磷酸钠溶液,分散 10min。将混合浆料移至砂磨机(江阴精细化工厂, JWS-30 型)中,砂磨 30min,用 650mL 去离子水稀释至 200g/L。

[0098] (3) 无机包膜:将(2)的混合浆料转入到包膜槽中,加入 NaOH 溶液调节浆料 $\text{pH} = 8.8$,并升温至 70°C ,10min 后搅拌状态下用恒流泵加入步骤(1)配制的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,加完后使浆料老化 10min,于第 14min 加入 NaOH 溶液调节浆料 $\text{pH} = 9.4$,老化浆料 15min;

[0099] 称取 38g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,溶于 100mL 80°C 去离子水配制成 Na_2SiO_3 溶液,60min 后往

浆料中加入配制好的 Na_2SiO_3 溶液,并流加入 H_2SO_4 溶液保持浆料 $\text{pH} = 9.4$,老化浆料30min;再加入 H_2SO_4 溶液调节浆料 pH 为7.5;

[0100] 称取7.2g NaAlO_2 溶解于100mL 80°C 去离子水中,配制成 NaAlO_2 溶液;20min后往浆料中加入配制好的 NaAlO_2 溶液,测试浆料 pH 值,当 pH 达到10时并流加入 H_2SO_4 溶液保持浆料 pH 为10~10.5,老化80min;再加入 H_2SO_4 溶液调节浆料 pH 为7.5,老化30min;

[0101] (4) 有机包膜:将(3)的浆料洗涤,过滤, 105°C 干燥,加入含0.35wt%三羟甲基丙烷气流粉碎进行包膜。

[0102] 按照上述方法制备的复合改性钛白粉,记为D1。

[0103] 对比例2

[0104] 本对比例用来说明现有技术中公开的复合改性钛白粉及其制备方法。

[0105] 用去离子水稀释 TiO_2 浓度为20wt%浆液,在浆液中按 P_2O_5 与 TiO_2 的重量比为0.1:100加入 $(\text{NaPO}_3)_6$ 溶液,用 KOH 溶液调 $\text{pH} = 9$,高速分散30min,将浆液升温到 70°C ,用 H_2SO_4 溶液调节浆液 pH 为8.5,加入Al与 TiO_2 重量比为1.5:100的 NaAlO_2 溶液和 H_2SO_4 ,保持 pH 为8,搅拌熟化50min后,用 H_2SO_4 溶液调节浆液 pH 为6.5,继续搅拌15min,过滤,水洗。

[0106] 将单包铝的钛白粉配制成浓度为20wt%的浆液(I),并用 H_2SO_4 溶液调节浆液 pH 为3.5,将硬脂酸配制成0.01g/mL的乙醇溶液(II),将对羟基苯甲酸配制成0.005g/mL的乙醇溶液(III)。将(II)以1mL/min的速度缓慢加入(I)中,继续反应30min,将(III)以1mL/min的速度缓慢加入(I)中,滴加完毕后,继续反应60min,过滤,水洗, 60°C 下烘干。

[0107] 按照上述方法制备的复合改性钛白粉,记为D2。

[0108] 性能测试

[0109] 1、采用白度仪(上海精密仪器有限公司,WSB-3)测量样品A1~A5与D1~D2的亮度、色调、消色力以及蓝相光谱特征值,测量结果如表1所示。

[0110] 2、采用刮板细度计(德国BYK公司,A-1510)测量样品A1~A5与D1~D2的分散性,测量结果如表1所示。

[0111] 表1 样品测试结果

[0112]

样品	亮度 (Jason)	色调 (Ton)	消色力 (TCS)	蓝相光谱特 征值 SCX	分散性
A1	94.1	-6.7	1900	3.7	5 μm 以下
A2	93.4	-7.5	1950	3.3	10 μm 以下
A3	94.1	-6.8	1945	3.4	10 μm 以下
A4	93.7	-7.1	1955	2.9	15 μm 以下
A5	94.3	-6.9	1950	3.0	15 μm 以下
D1	91.2	-7.1	1870	2.4	20 μm 以下
D2	92.1	-6.7	1890	2.1	20 μm 以下

[0113] 从A1~A5与D1、D2的结果比较可以看出,采用本发明所提供的表面含有二氧化硅、氧化铝的至少一种、二氧化锆和有机膜层得到的复合改性钛白粉,亮度和蓝光白度均较高,而且采用表面活性剂、偶联剂和水的乳化液作为有机包膜液对二氧化钛进行有机包膜,提高了复合改性钛白粉的分散性。

[0114] 从A1~A3与A4的结果比较可以看出,采用本发明优选的有机包膜液,得到的复

合改性钛白粉的分散性更好。

[0115] 从 A1 ~ A3 与 A5 的结果比较可以看出,本发明所提供的制备方法中,加入除铁剂得到的复合改性钛白粉的蓝相光谱特征值更高,既蓝光白度更高。

[0116] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。