



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108137942 B

(45) 授权公告日 2020.11.20

(21) 申请号 201780003664.5
(22) 申请日 2017.01.09
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108137942 A
(43) 申请公布日 2018.06.08
(30) 优先权数据
 16000024.6 2016.01.08 EP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.04.20
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2017/000015 2017.01.09
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/118608 EN 2017.07.13
(73) 专利权人 克洛诺斯国际有限公司
 地址 德国勒沃库森
(72) 发明人 诺伯特·拜尔
(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
 有限公司 11444
 代理人 王刚 龚敏

(51) Int.Cl.
 C09C 1/36 (2006.01)
 C09C 3/06 (2006.01)
(56) 对比文件
 李礼 等.“二氧化钛表面包覆氧化铝的形态和机理分析”.《无机盐工业》.2013,第45卷(第8期),27-29.
 李树华 等.“TiO₂包覆Al₂O₃载体的制备及表征”.《广州大学学报(自然科学版)》.2015,(第4期),32-36.
 Tepluchin, M 等.“Study on the hydrothermal and SO₂ stability of Al₂O₃-supported manganese and iron oxide catalysts for lean CO oxidation”.《CATALYSIS TODAY》.2015,第258卷498-506.
 Smitha, Venu Sreekala.“Hydrophobic, Photoactive Titania-Alumina Nanocrystallites and Coatings by an Aqueous Sol-Gel Process”.《EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY》.2012,(第2期),226-233.

审查员 柯红阳

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

用于涂覆基材的表面的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于用金属氧化物涂覆诸如无机颗粒的基材的表面的方法,其中实现了金属氧化物涂层的质量相关的比表面积的减小。具体地,本发明涉及用氧化铝进行二氧化钛颜料颗粒的表面涂覆。

1. 一种用于降低基材上的含金属氧化物的涂层的质量相关的比表面积的方法,其中通过将含有金属离子和多价阴离子的水溶液中的阴离子与金属离子的摩尔比增大至3~8,而从所述水溶液中沉淀所述金属氧化物,其中,所述金属氧化物是氧化铝,并且所述阴离子是硫酸根离子。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述基材是无机颜料。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述无机颜料是二氧化钛。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,通过将所述阴离子与金属离子的摩尔比增大至3.2~6,而从所述水溶液沉淀所述金属氧化物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,通过将所述阴离子与金属离子的摩尔比增大至3.5~5。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,通过将所述阴离子与金属离子的摩尔比增大至4.2。

用于涂覆基材的表面的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用金属氧化物涂覆诸如无机颗粒的基材的表面的方法,其中实现了金属氧化物涂层的质量相关的比表面积减小。具体地,本发明涉及用氧化铝进行二氧化钛颜料颗粒的表面涂覆。

背景技术

[0002] 无机颗粒,特别是无机颜料颗粒,通常进行表面涂覆以改变某些性能,例如耐磨性、表面电荷、分散性能以及耐酸性和光稳定性。因此,US 2,885,366描述了将致密的二氧化硅涂层施用于基材颗粒(如镍粉或铁粉)、玻璃纤维或二氧化钛。EP 0 130 272 A1和US Re 27,818公开了用不同的氧化物和氢氧化物涂覆彩色颜料和白色颜料以调节由此获得的颜料的性能。

[0003] 特别是二氧化钛颜料在其制造方法的过程中还用难溶性铝化合物(主要是无水氧化铝化合物和/或含水氧化铝化合物)涂覆。通过该方式,颜料与用户体系(如涂料)中的其余组分的相容性增大,即,改善了白色颜料的典型性能,如可分散性、增亮能力或不透明性。

[0004] 本领域技术人员从专利文献知道用于沉淀氧化铝/氢氧化铝的不同方法。US6,616,746 B2涉及在变化的pH值下沉淀氧化铝的方法,其中使用碱性pH值的二氧化钛水悬浮液,然后首先加入铝酸钠,随后加入硫酸直至pH值达到5。

[0005] US Re 27,818公开了其中首先加入硫酸铝的类似过程。随后,用碱或另一种碱性反应物质设定中性pH值,并且并行沉淀氧化铝。

[0006] 然而,氧化铝通常在恒定的pH值下沉淀。因此,将水溶性碱性铝化合物和酸性化合物(例如酸或水溶性酸性铝化合物等)以恒定的pH值加入悬浮液中,从而沉淀氧化铝。替代地,还可以采用水溶性酸性铝化合物和碱性化合物(如碱)、或水溶性碱性铝化合物来沉淀氧化铝。例如在EP 1 603 978 B1和EP 1 989 264 B1中公开了这些方法变型。

[0007] 然而,用氧化铝/氢氧化铝涂覆二氧化钛颜料的表面的已知方法导致颗粒表面的进一步改性,例如质量相关的比表面积的增大,其可以通过BET或者通过等电点的移动来确定。在涂料领域中,额外的表面因此导致对添加剂(例如,分散剂和粘合剂)的需求增大。这是不利的,因为制剂的额外成本和优化制剂的自由度的限制。

[0008] 因此,本领域中需要这样的方法:通过该方法可以施用所需量的氧化铝,并且仍然可以更独立地控制性能(例如,比表面积和等电点位置)。此外,需要具有较低比例的分散剂和粘合剂的涂料体系。

发明内容

[0009] 问题和本发明的简要描述

[0010] 本发明要解决的问题是提供用金属氧化物涂覆基材(尤其是无机颗粒)的表面的方法,与现有技术方法相比,通过该方法产生较低的与质量相关的比表面积。

[0011] 该问题通过用于降低基材上的含金属氧化物的涂层的质量相关的比表面积的方法

法而解决,其中通过将含有金属离子和多价阴离子的水溶液中的阴离子与金属离子的摩尔比增大到至少3,而从所述水溶液中沉淀所述金属氧化物。

[0012] 在从属权利要求中阐明了本发明的其它有利实施方式。

[0013] 本发明的描述

[0014] 以下公开的涉及以 μm 等计的尺寸、以重量%或以体积%计的浓度、pH值等的所有值应理解成包括在如本领域技术人员所知的测量误差的范围内的所有值。

[0015] 本文所用的“金属氧化物”涉及纯金属氧化物和所有相应的含氢氧化物或含水金属氧化物相。

[0016] 从不同的水溶性前体化合物进行的金属氧化物(如氧化铝)的沉淀通常自发并完全地进行。具体地,当制备二氧化钛颜料时,最初沉淀的含水金属氧化物化合物在随后的加工步骤过程中被脱水,例如干燥悬浮过滤糊,研磨,以及化学计量近似估计无水金属氧化物。

[0017] 本发明范围内的研究已经表明,所沉淀的金属氧化物的一些表面性能(如比表面积或等电点(IEP))在沉淀期间受悬浮液中存在多价阴离子的影响。合适的阴离子包括但不限于硫酸根、磷酸根、柠檬酸根、抗坏血酸根、异抗坏血酸根和草酸根。本发明所采用的这些多价阴离子在下文中也被称为“沉淀添加剂”。特别地,根据本发明,所沉淀的金属氧化物的性能可以通过在悬浮液中存在的阴离子与待沉淀的金属离子的数量比来控制。

[0018] 不受理论束缚,可以认为,阴离子以浓度依赖性方式充当螯合配体,以及因此金属氧化物沉淀经由作为缩合的中间产物的多核簇的稳定化来进行。因此,期望的金属氧化物的最终缩合通常在基材表面(例如,颗粒表面)上比在其中漂浮有基材的液相中(例如作为分散颗粒)可更频繁地进行,液相中的氧化物仅在随后才迁移到基材或颗粒表面。以这种方式,对于相同的组合物,实现了表面上具有较低的质量相关的比表面积的金屬氧化物层的改善表面。同时,金属氧化物涂覆的基材表面的等电点(IEP)的pH值向纯金属氧化物的IEP的pH值移动。

[0019] 根据本发明的方法适用于将来自水溶液中的任何金属氧化物沉淀到基材表面上。特别合适的是铝的金属氧化物、锆的金属氧化物和硅的金属氧化物。合适的多价阴离子包括但不限于硫酸根、磷酸根、柠檬酸根、抗坏血酸根、异抗坏血酸根和草酸根。

[0020] 基材优选为无机颗粒。合适的无机颗粒可以是选自由以下物质组成的组的无机颜料:白色颜料,如二氧化钛(C.I.颜料白6)、锌白、含铅氧化锌;硫化锌,锌钡白;黑色颜料,如氧化铁黑(C.I.颜料黑11)、铁锰黑、尖晶石黑(C.I.颜料黑27);炭黑(C.I.颜料黑7);彩色颜料,如氧化铬、水合氧化铬绿;铬绿(C.I.颜料绿48);钴绿(C.I.颜料绿50);群青绿;钴蓝(C.I.颜料蓝28和36;C.I.颜料蓝72);群青蓝;锰蓝;群青紫;钴和锰紫;氧化铁红(C.I.颜料红101);硫硒化镉(C.I.颜料红108);硫化铈(C.I.颜料红265);钼酸盐红(C.I.颜料红104);群青红;氧化铁棕(C.I.颜料棕6和7),混合的棕色尖晶石相和刚玉相(C.I.颜料棕29、31、33、34、35、37、39和40),铬钛黄(C.I.颜料棕24),铬橙;硫化铈(C.I.颜料橙75);氧化铁黄(C.I.颜料黄42);镍钛黄(C.I.颜料黄53;C.I.颜料黄157、158、159、160、161、162、163、164和189);铬钛黄;尖晶石相(C.I.颜料黄119);硫化镉和硫化锌镉(C.I.颜料黄37和35);铬黄(C.I.颜料黄34)和钒酸铋(C.I.颜料黄184)。

[0021] 此外,通常用作填料的无机颜料(如硫化锌、天然白垩和沉淀白垩、以及硫酸钡)也

可用作基材。

[0022] 优选地,无机颜料选自由碳酸镁、硫酸钡、二氧化钛、氧化锌、硫化锌、碳酸钙镁石、铅白、锌钡白、方英石、瓷土和其混合物组成的组。二氧化钛由于其颜料性能和其高莫氏硬度而是本文公开的所有基材中最优选的。二氧化钛的晶体结构可以是金红石、锐钛矿或板钛矿,通常是金红石或锐钛矿。金红石是特别合适,这是因为与锐钛矿相比而言其较低的光解催化活性。

[0023] 在一个具体实施方式中,本发明从具有<1mm的优选粒径的无机颗粒的含水悬浮液进行。优选地,这些颗粒具有0.1至5 μm 、更优选0.2至0.4 μm 的尺寸。悬浮液优选具有约200至800g/l、尤其是300至500g/l的固含量。可选地,可以包含常见的分散剂。

[0024] 在根据本发明的表面涂覆之前,可以将一层或多层其它无机氧化物(如 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 等)施加到颗粒表面,可选地以混合和/或共沉淀施加到颗粒表面。

[0025] 所选择的金属离子和所选择的阴离子被添加到悬浮液中。所选择的金属离子优选以待沉淀的金属氧化物的前体化合物的水溶液的形式添加。阴离子以相应盐的水溶液形式和/或以相应的酸添加。另外,它们可以已经包含在金属氧化物的前体化合物中。合适的化合物在现有技术中是已知的。特别是在二氧化钛的表面处理的情况下,常用的化合物可以用于根据本发明的方法中。

[0026] 例如,当氧化铝在硫酸根离子存在下沉淀时,硫酸铝溶液或铝酸钠溶液可以被用作氧化铝前体化合物。例如,合适化合物(通过该合适的化合物,可以达到根据本发明所需的悬浮液中的阴离子浓度)包括可溶性硫酸盐,如硫酸铝、硫酸钠和硫酸。

[0027] 包括pH值控制在内的沉淀的实际性能根据已确定的常规过程来实现。

[0028] 根据本发明,例如,硫酸根、磷酸根、柠檬酸根、抗坏血酸根、异抗坏血酸根和草酸根适合作为多价阴离子。优选使用硫酸根。待沉淀的金属氧化物优选是铝的氧化物、锆的氧化物和硅的氧化物。在一个具体的实施方式中,氧化铝在硫酸根离子存在下沉淀在二氧化钛颗粒的表面上。

[0029] 原则上,从现有技术可知,在二氧化钛颜料颗粒的表面处理期间在硫酸根离子存在下沉淀氧化铝。然而,当硫酸铝被用作前体化合物时,在已知的方法中基于 Al_2O_3 ,反应期间存在的硫酸根离子的摩尔比小于3,以及NaOH例如被用于pH值控制。迄今,尚不知道在沉淀期间所沉淀的氧化铝的比表面积(BET)以及因此经表面处理的二氧化钛颗粒的比表面积可以通过悬浮液中的硫酸根离子与铝离子的摩尔比来控制。

[0030] 因此,通过将阴离子与金属离子的摩尔比优选地增大至3~8、更优选地增大至3.2~6、甚至更优选地增大至3.5~5,最优选地增大至4.2,而使金属氧化物从水溶液优选地沉淀。

[0031] 此外,本发明教导了颗粒的等电点(IEP)可以选择性地移动,而组合物几乎保持不变。例如,通过增大 $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比,氧化铝涂覆的二氧化钛颜料的IEP移动到更高的值,其优点是分散在常用涂料中的颜料颗粒得到改善的静电稳定性。

具体实施方式

[0032] 实施例

[0033] 通过以下实施例更详细地描述本发明,而不旨在因此限制本发明的范围。

[0034] 实施例A1

[0035] 将通过硫酸盐法获得的二氧化钛颗粒的水悬浮液(浓度为0.45千克二氧化钛/升)进行砂磨,随后稀释至0.35千克二氧化钛/升的浓度,温度控制在60℃,用NaOH调节至pH值约为10。此后,在30分钟的时间内,以Al₂O₃计算并基于TiO₂,加入2.7重量%的量的硫酸铝水溶液(浓度为107g/L,以Al₂O₃计算)。随后,在45分钟的时段内,在搅拌下添加30%的NaOH,使得获得pH值约为4。在再次搅拌120分钟后,用NaOH调节至pH值为7.6。

[0036] 随后,将颗粒从悬浮液中分离出、洗涤、在160℃下干燥、通过蒸汽研磨微粉化,根据pH值确定比表面积(BET)和等电点(IEP)。测量值列于表1中。

[0037] 实施例A2

[0038] 与实施例A1类似,而不同之处在于,在所述温度控制在60℃并且将pH调节至10之后,在悬浮液中每1千克二氧化钛另外添加0.5摩尔的Na₂SO₄。

[0039] 表1

实施例	SO ₄ /Al ₂ O ₃ (摩尔比)	BET (m ² /g)	IEP (pH值)
A1	3	9.3	8.5
A2	5	9.0	8.5

[0041] 实施例B1

[0042] 以与实施例A1相同的方式,该方法从制备的、经砂磨并调节至pH值为10的二氧化钛悬浮液开始。此后,在90分钟的时段内在搅拌条件下同时添加硫酸铝(浓度为107g/L,以Al₂O₃计算)的水溶液和氢氧化钠的水溶液,加入量以使得获得恒定的约为4的pH值(固定pH处理)。在再次搅拌120分钟后,如前所述将pH值调节至7.6。

[0043] 随后,将颗粒从悬浮液中分离出、洗涤、在160℃下干燥、通过蒸汽研磨微粉化,根据pH值确定比表面积(BET)和等电点(IEP)。测量值列于表2中。

[0044] 实施例B2

[0045] 与实施例B1类似,而不同之处在于,在所述温度控制在60℃并且将pH值调节至10之后,每1千克的二氧化钛另外添加0.5摩尔的Na₂SO₄。

[0046] 表2

实施例	SO ₄ /Al ₂ O ₃ (摩尔比)	BET (m ² /g)	IEP (pH值)
B1	3	9.2	8.4
B2	5	8.7	8.5

[0048] 结论

[0049] 这些实施例表明,增大在溶液中的阴离子(硫酸根离子)与待沉淀的金属(铝)离子的摩尔比导致涂覆颗粒的质量相关的比表面积(BET)的减小并且因此导致更紧密的涂层。这也可以从等电点(IEP)的测定值获知。随着SO₄/Al₂O₃摩尔比增大以及BET值降低,等电点的pH值升高,因此接近纯的Al₂O₃表面的等电点的pH值(pH值约为9)。低于9的pH值可以推断出,在颗粒表面上仍存在未覆盖TiO₂的区域(IEP在约为6的pH值下)。