



(51) МПК
C09C 1/36 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 19/38 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008140369/05, 08.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 08.03.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 16.03.2006 DE 102006012564.9

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2010 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 27.02.2012 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: EP 0573150 A2, 08.12.1993. RU 95120072
 А, 20.11.1997. WO 9718268 A1, 22.05.1997. WO
 2005017049 A1, 24.02.2005. WO 2004018568 A1,
 04.03.2004.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 16.10.2008

(86) Заявка РСТ:
 EP 2007/001997 (08.03.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2007/104465 (20.09.2007)

Адрес для переписки:
 127055, Москва, а/я 11, пат.пов.
 Н.К.Попеленскому, рег. № 31

(72) Автор(ы):

**БЛЮМЕЛЬ Зигфрид (DE),
 ДРЮС-НИКОЛЭ Лидия (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

Кронос Интернациональ, Инк. (DE)

**(54) ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТА
 НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПИГМЕНТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ОДНИМ ИЗ ЭТИХ
 СПОСОБОВ, ДЕКОРАТИВНАЯ БУМАГА, СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕКОРАТИВНОЙ
 БУМАГИ, СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОКРЫТИЙ И
 ДЕКОРАТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОКРЫТИЙ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в производстве декоративной бумаги, применяемой для отделки мебельных поверхностей, ламинированных полов. Пигмент на основе диоксида титана, включающий частицы диоксида титана, имеет слой покрытия, включающий фосфат алюминия и оксид алюминия, и этот слой дополнительно включает полые частицы. Для

получения такого пигмента сначала получают водную суспензию диоксида титана, затем добавляют алюминийсодержащий и фосфорсодержащий компоненты, после чего добавляют полые частицы и доводят рН суспензии до 4÷9. Возможно также сначала получить водную суспензию диоксида титана при рН не менее 10, затем добавить алюминийсодержащий и фосфорсодержащий компоненты при поддержании рН по меньшей

мере 10, после чего добавить полые частицы, после этого довести рН суспензии до 4÷9 и при рН от 4 до 9 нанести покрытие из оксида алюминия. Изобретение позволяет повысить

непрозрачность и удерживаемость пигмента при создании декоративной бумаги, 8 н. и 14 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.,1 пр.

RU 2 4 4 3 7 3 7 C 2

RU 2 4 4 3 7 3 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09C 1/36 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 19/38 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008140369/05, 08.03.2007**

(24) Effective date for property rights:
08.03.2007

Priority:

(30) Priority:
16.03.2006 DE 102006012564.9

(43) Application published: **27.04.2010 Bull. 12**

(45) Date of publication: **27.02.2012 Bull. 6**

(85) Commencement of national phase: **16.10.2008**

(86) PCT application:
EP 2007/001997 (08.03.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/104465 (20.09.2007)

Mail address:

**127055, Moskva, a/ja 11, pat.pov.
N.K.Popelenskomu, reg. № 31**

(72) Inventor(s):

**BLJuMEL' Zigfrid (DE),
DRJuS-NIKOLEh Lidija (DE)**

(73) Proprietor(s):

Kronos Internatsional', Ink. (DE)

(54) TITANIUM DIOXIDE BASED PIGMENT, METHODS OF PRODUCING TITANIUM DIOXIDE BASED PIGMENT AND PIGMENT OBTAINED USING ONE OF SAID METHODS, DECORATIVE PAPER, METHOD OF MAKING DECORATIVE PAPER, METHOD OF MAKING DECORATIVE COATING MATERIALS AND DECORATIVE COATING MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: titanium dioxide based pigment, containing titanium dioxide particles, has a coating layer containing aluminium phosphate and aluminium oxide, and said layer additionally contains hollow particles. To obtain said pigment, aqueous suspension of titanium dioxide is prepared first, and aluminium- and phosphorus-containing components are then added, after which hollow particles are added and pH of the suspension is brought to 4-9. Also, aqueous

suspension of titanium dioxide can be obtained at pH not lower than 10, and aluminium- and phosphorus-containing components can then be added while maintaining pH of at least 10, after which hollow particles are added. Further, pH of the suspension is brought to 4-9 and an aluminium oxide coating is then applied at pH from 4 to 9.

EFFECT: invention increases opaqueness and retention of pigment when making decorative paper.

22 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к пигменту на основе диоксида титана с хорошей непрозрачностью и к способу его получения и применения при изготовлении декоративной бумаги и декоративной фольги.

Уровень техники

Декоративная бумага или декоративная фольга являются основной частью декоративных терморезистивных материалов покрытия, которые используются преимущественно для отделки мебельных поверхностей, для ламинированных полов и во внутренней отделке помещений. Ламинатом называют слоистое, спрессованное из нескольких материалов изделие, например спрессованную многослойную импрегнированную бумагу, или бумагу и жесткое волокно, или древесно-стружечную плиту. Благодаря применению специальных синтетических смол достигается чрезвычайно высокая термостойкость, стойкость к царапинам, удару, воздействию химических веществ.

Применение декоративной бумаги (все нижеследующее также следует относить и к декоративной фольге) дает возможность получать декорированную поверхность, при этом декоративная бумага служит не только как покрытие, к примеру, непривлекательной древесно-стружечной плиты, но и как носитель для синтетической смолы.

К требованиям, которые предъявляются к декоративной бумаге, относятся среди прочих непрозрачность (укрывистость), светостойкость (устойчивость к потемнению), устойчивость окраски, влагостойкость, способность к импрегнированию и печатные свойства.

Обоснованность нового метода получения декоративной бумаги определяется, прежде всего, степенью непрозрачности пигмента в бумаге. Для достижения необходимой степени непрозрачности декоративной бумаги принципиально подходящей основой является пигмент на основе диоксида титана. В производстве бумаги, как правило, смешивают пигмент на основе диоксида титана или суспензию, содержащую пигмент на основе диоксида титана, с суспензией целлюлозы. Помимо вводимых материалов пигмента и целлюлозы, как правило, требуется добавление вспомогательных веществ, например веществ, придающих влагостойкость, в некоторых случаях необходимо введение других дополнительных веществ, в качестве наполнителей. Взаимодействие отдельных компонентов (таких как целлюлоза, пигмент, вспомогательные и дополнительные вещества, вода) между собой благоприятствует получению бумаги и определяется таким параметром, как удерживание пигмента. Под удерживаемостью понимают способность всех неорганических соединений в бумаге сохраняться в гомогенном состоянии при ее получении. При этом важную роль играет поверхностный заряд пигмента по отношению к целлюлозному волокну.

Известно, что одним из путей достижения улучшенной непрозрачности является специальная модификация поверхности частиц титан-диоксидного пигмента.

В патентах США №№5942281 и US 5665466 описывается способ модификации поверхности частиц пигмента. Согласно этому способу, на первой стадии частицы покрывают оксифосфатом алюминия при значении pH от 4 до 6. Затем, на следующей стадии, на частицу пигмента осаждают второй слой, состоящий из оксида алюминия при pH от 3 до 10, предпочтительно при pH около 7. Улучшение величины удерживаемости достигается за счет нанесения третьего слоя, состоящего из оксида магния. Таким образом, характерной чертой полученного пигмента является то, что его частицы содержат три покрывающих слоя, следующих друг за другом: оксифосфат

алюминия, оксид алюминия и оксид магния.

В патенте США №6962622 описывается пигмент на основе диоксида титана в виде смеси. Он состоит из пигмента с высокой стойкостью к потемнению (пигмент А-типа) и пигмента с модифицированным поверхностным покрытием, которое имеет

повышенное содержание оксида кремния и оксида алюминия (пигмент В-типа). В патенте США №6143064 описывается осаждение карбоната кальция на частицы пигмента, при этом частицы карбоната кальция имеют размер от 30 до 100 нм. Бумага, изготовленная с использованием диоксид титана, покрытого слоем карбоната кальция, имеет высокую степень непрозрачности. Частицы карбоната кальция обеспечивают определенный зазор между частицами пигмента, что приводит к улучшенному распределению частиц пигмента в бумаге. Минимальное расстояние между частицами пигмента должно соответствовать размеру частиц пигмента. В патентах США №№5886069 и 5650002 описывается пигмент, содержащий TiO_2 , частицы которого имеют как сплошное неорганическое покрытие, так и покрытие из отдельных неорганических частиц диаметром 5-100 нм. Частицы могут иметь любую форму, с покрытиями, нанесенными в любой последовательности. Пигмент получают смешением коллоидной суспензии отдельных частиц с суспензией TiO_2 .

В заявке США №2003/0024437 А1 описывается пигмент в виде смеси частиц различных пигментов, на поверхность которых *in situ* осаждают шарообразные частицы карбоната кальция, оксида кремния, оксида алюминия, диоксида циркония и оксида титана.

Раскрытие изобретения

Задача данного изобретения состоит в создании альтернативных титан-диоксидных пигментов с хорошей непрозрачностью и удерживаемостью для создания декоративной бумаги. Другая задача изобретения состоит в расширении и развитии способов получения таких титан-диоксидных пигментов.

Решение первой задачи состоит в том, что титан-диоксидный пигмент содержит частицы диоксида титана, на поверхности которых расположен слой, включающий фосфат алюминия, оксид алюминия и полые частицы.

Дальнейшее решение задачи состоит в способе получения титан-диоксидного пигмента с модифицированным покрытием, согласно следующим стадиям:

- а) получение водной суспензии еще непокрытых частиц диоксида титана;
- б) добавление алюминий- и фосфорсодержащих компонентов;
- в) добавление полых частиц;
- г) доведение рН суспензии до $4 \div 9$.

Дальнейшие варианты изобретения описаны ниже.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 показана фотография частицы пигмента, на основе диоксида титана, имеющей слой, включающий фосфат алюминия, оксид алюминия и полые частицы.

Осуществление изобретения

Здесь и далее под словом "оксид" будет подразумеваться оксид, содержащий воду, то есть, соответственно, гидрат. Все последующие приводимые данные относительно величины рН, температуры, концентрации в массовых % и объемных % охватывают все величины, которые лежат в области соответствующих точностей измерений, известных специалистам. Указание "значительное количество" или "значительная часть" в рамках данного патента обозначает минимальное количество компонента, выше которого в рамках данной точности измерений происходит изменение свойств смеси.

Отличительной чертой пигмента, полученного согласно настоящему изобретению, является использование полых частиц. Под полыми частицами понимают полые тела различной формы: микросферы и другие частицы. Полые частицы используют, согласно изобретению, на окончательной стадии обработки. Полые частицы осаждают на поверхности частиц пигмента, и служат, своего рода, прослойками между частицами пигмента. Полые частицы могут быть выполнены как из органических веществ, так и из неорганических веществ. Их диаметр в среднем составляет $5 \div 1000$ нм. Полые частицы характеризуются тем, что имеют в себе включения воздуха, причем эти включения появляются в данном случае только после высыхания. Органические полые частицы, как правило, используют в качестве наполнителя в красках. Полые частицы служат прослойками между частицами пигмента. Следует подчеркнуть, что полые частицы содержат включения воздуха. Специфический коэффициент преломления между пигментом и воздухом увеличивает непрозрачность (см. "Повышение качества полимера Ropaque™ Opaque для улучшения лаков и красок", журнал *Phanomen Farbe* 2/98, 1/99). Для получения полых органических частиц руководствуются публикацией "Hollow latex particles: synthesis and applications" (McDonald et al., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 99:181-213). Получение полых неорганических частиц описано в "Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating" (Caruso et al., *Science*, 1998, 282:1111). В международной публикации WO 02/074431 A1 раскрыт способ получения полых неорганических частиц и их применение в катализе и в волоконной оптике.

Согласно способу, предложенному в данном изобретении, на поверхность частиц TiO_2 осаждают слой, содержащий соединения алюминия и фосфора в смеси с полыми частицами и оксидом алюминия. Состав данной смеси зависит от загруженного количества алюминий- и фосфорсодержащих компонентов. В дальнейшем этот слой упрощенно считается как полые частицы оксифосфата алюминия. Последующая обработка, в основе данного изобретения, основана на водном, предпочтительно влажном измельчении суспензии TiO_2 (стадия а). Влажный размол проводят в данном случае в присутствии диспергирующего средства.

Под диоксидом титана TiO_2 следует понимать непокрытые частицы TiO_2 , то есть имеется ввиду основное вещество TiO_2 , полученное либо сульфатным (SP), либо хлоридным (CP) способом. Это основное вещество, как правило, стабилизировано. В SP-способе для стабилизации добавляют алюминийсодержащий компонент в количестве от 0,3 до 3 масс.% в пересчете на Al_2O_3 и окисляют тетрахлорид титана в диоксид титана избытком кислорода ($2 \div 15\%$) в газовой фазе. В SP-процессе стабилизацию осуществляют добавлением небольшого количества Al, Sb, Nb или Zn. При получении частиц TiO_2 предпочтительно используют хлоридный процесс.

Процесс проводят при температуре ниже $80^\circ C$, предпочтительно при $55 \div 65^\circ C$. Суспензия на стадии а) может иметь как щелочную, так и кислую реакции с рН предпочтительно >9 или <4 . На стадии б) добавляют алюминий- и фосфорсодержащие компоненты.

Подходящим алюминийсодержащим компонентом, для способа модификации поверхности, предлагаемого в настоящем изобретении, являются соответствующие водорастворимые щелочные или кислые соли, например алюминат натрия, сульфат алюминия, нитрат алюминия, хлорид алюминия, ацетат алюминия и т.д. Не следует считать, что приведенный перечень ограничен перечисленными веществами. Алюминийсодержащий компонент должен быть добавлен в количестве от 1,0 до 5,0 масс.%, предпочтительно от 1,5 до 4,5 масс.% и особенно предпочтительно 2,0 масс.%

в пересчете на Al_2O_3 (относительно TiO_2 -частиц).

Подходящими фосфорсодержащими компонентами являются неорганические соединения, такие как фосфаты щелочных металлов, фосфат аммония, полифосфаты, фосфорная кислота и т.д. Не следует считать, что приведенный перечень ограничен перечисленными веществами. Наиболее подходящим является однокислый фосфат натрия (Na_2HPO_4) или фосфорная кислота. Фосфорсодержащий компонент добавляют в концентрации от 1,0 до 5,0 масс.%, предпочтительно от 1,5 до 4,0 масс.%, особо предпочтительно от 2,0 до 3,0 масс.% в пересчете на P_2O_5 (относительно частиц TiO_2).
Алюминий- и фосфорсодержащие компоненты могут быть добавлены в суспензию в любой последовательности - одновременно или по очереди. На следующей стадии в) добавляют органические или неорганические полые частицы со средним диаметром от 5 до 1000 нм, предпочтительно от 400 до 600 нм.

В качестве органических полых частиц подходит, например продукт RopaqueTM от Rohm & Haas. Под продуктом RopaqueTM следует понимать полые частицы стирол-акрилового сополимера в форме сфер. Также пригодны полые сферы из латекса или иных полимеров. Не следует считать, что приведенный перечень ограничен перечисленными веществами. Подходят по-существу любые полые органические частицы, имеющие требуемый диаметр в диапазоне от 5 до 1000 нм и являющиеся стабильными при соответствующих величинах pH. В качестве неорганических полых частиц в настоящее время рассматриваются стеклянные полые частицы и керамические полые шарики, а также полые шарики из TiO_2 . Имеет значение также и то, что любые виды полых неорганических частиц применимы согласно настоящему изобретению если они имеют требуемый средний диаметр от 5 до 1000 нм, так как они стабильны при используемых величинах pH. На основании заданных факторов, таких как технологические свойства, цена и т.д., специалисты могут подобрать подходящие полые частицы. Полые частицы добавляют в количестве от 1 до 15 масс.% относительно массы непокрытых частиц TiO_2 . На последующей стадии г) pH суспензии доводят до 4 до 9 добавлением компонента, регулирующего pH. Используемый компонент, регулирующий pH, может быть кислым или щелочным. В качестве кислот можно использовать, например, серную, соляную, фосфорную или любую другую подходящую кислоту. Кроме того, можно вместо кислот применять соответствующие соли, обладающие кислой реакцией, например сульфат алюминия. Также можно использовать кислые растворы солей металлов: церия, титана, циркония, так, чтобы произошло совместное осаждение слоя из Ti, Ce, Zr-соединений, полых шариков и оксифосфата алюминия на поверхность частиц пигмента. В качестве щелочи предпочтительно использовать гидроксид натрия. Подходят также и соли с щелочной реакцией. Специалисту известны подходящие соединения, регулирующие pH. Не следует считать, что в приведенных выше примерах перечисляются все возможные вещества.

Оказалось выгодным, на последующей стадии д) на слой полых шариков и оксифосфата алюминия наносить слой оксида алюминия; это можно осуществить несколькими способами. Во-первых, путем параллельного добавления щелочных и кислых алюминийсодержащих компонентов (например, алюмината натрия и сульфата алюминия). Во-вторых, путем добавления щелочного алюминийсодержащего компонента, как, например, алюминат натрия, и кислоты, например, серной или соляной. В-третьих, путем добавления кислого алюминийсодержащего компонента, как например, сульфата алюминия вместе со щелочью, например NaOH. При этом во всех трех случаях pH поддерживают в диапазоне от 4 до 9. Кроме того, компоненты можно

добавлять двумя способами: 1) так, чтобы величина рН оставалась постоянной в диапазоне от 4 до 9 или 2) компоненты добавляют так, чтобы величина рН в течение добавления варьировала в диапазоне от 4 до 9. Специалистам известна соответствующая последовательность действий. Для регулировки величины рН 5 подходят, в частности, щелочи и кислоты (например, NaOH и H₂SO₄) или растворы солей с щелочными или кислотными свойствами (например, алюминат натрия и сульфат алюминия). Как оказалось, особенно благоприятной является обработка, проводимая при рН, установленной на стадии г).

10 При необходимости на стадии е) рН регулируют в диапазоне от 5 до 8, например, с помощью щелочей (NaOH и т.д.) или кислот (H₂SO₄, HCl и т.д.). Кроме того, на этой стадии для регулировки величины рН подходят водные растворы солей, обладающие кислотными или щелочными свойствами, например раствор алюмината натрия или сульфата алюминия.

15 Количество алюминийсодержащих соединений, вводимых на стадиях г), д) и е), пересчитывают на Al₂O₃, и учитывают уже на стадии б). Суммарно алюминийсодержащего компонента в пересчете на Al₂O₃ вводимого в суспензию на стадиях с б) по е) относительно массы непокрытых частиц TiO₂, должно быть от 1,0 20 до 9,0 масс.%, предпочтительно от 3,5 до 7,5 масс.% и особенно предпочтительно 5,5 масс.%. Также количество фосфорсодержащего компонента, вводимого на стадиях г) и д), пересчитывают на P₂O₅ и учитывают на стадии б). Суммарно фосфорсодержащего компонента в пересчете на P₂O₅, вводимого в суспензию на 25 стадиях с б) по е), должно быть от 1,0 до 5,0 масс.%, относительно массы непокрытых частиц TiO₂, более предпочтительно от 1,5 до 3,5 масс.% и особенно предпочтительно от 2,0 до 3,0 масс.%.

30 Также в суспензию совместно с алюминий- и фосфорсодержащими компонентами могут добавляться некоторые соли металлов, например, церия, титана, циркония, цинка, - а также соединения кремния, которые затем совместно осаждают со слоем полых шариков и оксифосфата алюминия в виде соответствующих фосфатов или оксидов.

35 Далее возможно нанести на частицы пигмента следующий неорганический слой. Это можно осуществить как перед стадией д), так и после стадии д), по известным технологиям (например, можно нанести слой цинк-, титан- и кремнийсодержащего соединения).

40 Согласно изобретению, в предлагаемом способе предпочтительно использовать щелочную суспензию TiO₂. Для этого на стадии а) в суспензию вводят подходящий щелочной компонент, например NaOH, для того, чтобы установить величину рН как минимум 10. Это желательно, если проводят влажное измельчение, которое является наилучшим способом гомогенизации.

45 На стадии б) в суспензию последовательно прибавляют алюминий- и фосфорсодержащие компоненты в виде водных растворов. При добавлении компонентов предпочтительно поддерживать рН суспензии минимум 10, предпочтительно 10,5 и особо предпочтительно 11.

50 В качестве щелочного алюминийсодержащего компонента особенно подходит алюминат натрия. При добавлении кислотных компонентов, таких как, например, сульфат алюминия, рН снижается ниже 10; для устранения этого эффекта, добавляют соединения с щелочными свойствами, например гидроксид натрия. Специалистам известны подходящие соединения, обладающие щелочными свойствами, и их необходимое количество для поддержания величины рН минимум 10.

В случае добавления фосфорсодержащих компонентов также возможно понижение величины рН ниже 10, для того чтобы этот эффект устранить, добавляют соединения с щелочными свойствами, например гидроксид натрия. Специалистам известны подходящие соединения, обладающие щелочными свойствами, и их необходимое количество, для поддержания рН ниже 10.

Алюминий- и фосфорсодержащие компоненты могут добавляться к суспензии в любой последовательности. На последующей стадии в) добавляют органические или неорганические полые частицы со средним диаметром от 5 до 1000 нм, предпочтительно от 400 до 600 нм, при этом величина рН суспензии не должна опускаться ниже 10, предпочтительно не ниже 10,5, особо предпочтительно не ниже 11.

На следующей стадии г) добавляют компонент, регулирующий рН, так чтобы величина рН находилась в диапазоне от 4 до 9.

Согласно альтернативному способу настоящего изобретения, модификацию поверхности пигмента можно осуществлять при кислых значениях рН.

По этому способу на стадии б) добавляют такие алюминий- и фосфорсодержащие компоненты, чтобы величина рН суспензии стала менее 4. Специалист может выбирать, подкислить ли суспензию на стадии а), используя подходящую кислоту, или на стадии б), используя комбинацию алюминий- и фосфорсодержащих компонентов; в любом случае величина рН должна быть менее 4. Примерами подходящих комбинаций алюминий- и фосфорсодержащих компонентов могут быть следующие комбинации: фосфорная кислота и алюминат натрия или динатрийгидроортофосфат и сульфат алюминия. Компоненты могут вводиться в суспензию в любой последовательности.

На стадии в) применяют только полые частицы, устойчивые при кислых показателях рН.

На стадии г) снова добавляют компонент, регулирующий рН, так чтобы поддержать рН от 4 до 9.

Поверхностно-модифицированный TiO_2 -пигмент выделяют из суспензии с помощью известных лабораторных приемов; после фильтрации производят промывание сырого пигмента для удаления водорастворимых солей. Для улучшения светостойкости пигментов в ламинате к свежепромытой на фильтре пасте пигмента добавляют неорганические нитраты, например, KNO_3 , $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3$ в количестве от 0,05 до 0,5 масс.% в пересчете на NO_3 , после чего производят сушку. При заключительном размалывании, например, с помощью шаровой мельницы, к пигменту может быть добавлено органическое соединение из ряда веществ, обычно применяемых при получении пигмента TiO_2 и которые хорошо известны специалистам как, например, полиспирты (триметилпропан). Альтернативой добавлению нитратсодержащих соединений перед или в течение процесса сушки может являться добавление этих соединений при измельчении.

Пигмент, полученный этим способом, демонстрирует высокую непрозрачность по отношению к образцу сравнения и наилучшим образом подходит для изготовления декоративной бумаги. Декоративная бумага может применяться для изготовления декоративных материалов покрытия.

Способ модификации поверхности частиц пигмента, заявленный в данном изобретении, проводят обычно как периодический процесс. Также возможно проводить процесс модификации непрерывно, причем с помощью подходящих перемешивающих устройств, известных специалистам. Это перемешивающее устройство должно гарантированно осуществлять необходимое перемешивание.

Примеры осуществления изобретения

Ниже даны примеры осуществления изобретения, способствующие лучшему пониманию.

Пример (согласно изобретению)

5 В измельченную до состояния песка суспензию TiO_2 -рутила, полученного хлоридным способом, с концентрацией TiO_2 350 г/л при 60°C добавляют NaOH до $\text{pH}=10$. При перемешивании добавляли алюминат натрия, в количестве 2,0 масс.% в пересчете на Al_2O_3 . После 15 мин перемешивания добавляли динатрийгидрофосфат в
10 виде раствора до 2,4 масс.%, в пересчете на P_2O_5 . Выдерживали при перемешивании еще 15 мин. На следующей стадии к суспензии добавляют 30%-ную эмульсию Rorque Ultra (полимерные полые микрошарики от фирмы Rohm & Haas), так, чтобы содержание активного компонента в виде стирол-акрилового сополимера
15 относительно диоксида титана составило 2 масс.%. После этого перемешивали еще 15 мин. На следующей стадии к суспензии добавляют раствор сульфата алюминия, так, чтобы количество алюминия в пересчете на Al_2O_3 составило 2,6%, при этом величина pH становится примерно равной 5. Затем к полученной суспензии добавляют алюминийсодержащие компоненты в количестве 0,7 масс.% в пересчете на Al_2O_3 ; для
20 этого осуществляют одновременное добавление растворов алюмината натрия и сульфата алюминия, так чтобы $\text{pH}=5$.

После 30 мин перемешивания pH суспензии доводят до примерно 5,8 добавлением щелочного раствора алюмината натрия. После чего фильтруют и промывают твердый
25 остаток на фильтре для удаления водорастворимых солей. К свежепромытой на фильтре пасте пигмента добавляют NaNO_3 0,25 масс.% в пересчете на NO_3 , после чего высушивают и измельчают сухой пигмент на шаровой мельнице.

Исследования с помощью трансмиссионного электронного микроскопа показали, что на поверхности частиц пигмента содержатся полые микросферы.

30 Сравнительный эксперимент

В измельченную до состояния песка суспензию TiO_2 -рутила, полученного хлоридным способом, с концентрацией TiO_2 350 г/л при 60°C добавляют NaOH до $\text{pH}=10$. При перемешивании добавляют алюминат натрия, до содержания 2,0 масс.% в
35 пересчете на Al_2O_3 . Перемешивают 15 мин и добавляют динатрийгидрофосфат в виде раствора до 2,4 масс.%, в пересчете на P_2O_5 . Перемешивают еще 15 мин. На следующей стадии к суспензии добавляют раствор сульфата алюминия, до содержания алюминия в пересчете на Al_2O_3 2,6 масс.%, при этом величина pH становится примерно равной 5. Затем к полученной суспензии добавляют алюминийсодержащие компоненты в
40 количестве 0,8 масс.% в пересчете на Al_2O_3 ; для этого одновременно добавляют растворы алюмината натрия и сульфата алюминия, так чтобы $\text{pH}=5$.

Перемешивают 30 мин, затем pH суспензии доводят до примерно 5,8 добавлением щелочного раствора алюмината натрия. После чего фильтруют и промывают твердый
45 остаток на фильтре для удаления водорастворимых солей. К свежепромытой на фильтре пасте пигмента добавляют NaNO_3 0,25 масс.% в пересчете на NO_3 , после чего сушат и измельчают сухой пигмент в шаровой мельнице.

Метод испытания.

50 Для оценки оптических свойств декоративной бумаги и качества пигмента на основе диоксида титана необходимо сравнить зольность образцов декоративной бумаги. Для этой цели изготавливают листы декоративной бумаги с плотностью листа 80 г/м^2 и зольностью 30 г/м^2 . Последовательность действий и используемые вспомогательные материалы известны специалистам.

Содержание диоксида титана (золы) в листах бумаги, а также удерживаемость пигмента определяют по нижеприведенным методам.

а) Зольность

Для определения содержания диоксида титана в изготовленной бумаге берут определенную навеску исследуемой бумаги и превращают ее в золу с помощью прибора для определения зольности бумаги с быстрым нагревом до 900°C. По убыли массы определяют массовую долю TiO₂ (золу) в масс.%. Для расчета зольности применяют следующую формулу:

$$\text{Зольность [г/м}^2\text{]} = (\text{зола [масс.\%-]\%} * \text{вес, отнесенный к единице площади [г/м}^2\text{)}) / 100 [\%]$$

б) Удерживаемость

Под удерживаемостью понимают способность всех неорганических веществ удерживаться в листе бумаги на сетке бумагоделательной машины. Так называемая однопроходная удерживаемость, которую определяют здесь, характеризуется частью (в процентах) неорганических веществ, удерживаемых при однократной загрузке бумагоделательной машины. Процентная часть золы относительно массы используемого пигмента в общей твердой фазе суспензии характеризует удерживаемость:

$$\text{Удерживаемость [\%]} = \frac{\text{зола [\%]} \times \text{Навеска Пигмента [г]} + \text{Навеска Целлюлозы [г]}}{\text{Навеска Пигмента [г]}}$$

в) Оптические свойства

Оптические свойства пигментов определяют в ламинате.

Для этого декоративную бумагу импрегнируют, с помощью модифицированного меламинового клея прессуют в ламинат. Покрытые смолой листы полностью окунают в меламиновый клей, затем два раза протягивают через ракли, чтобы гарантировать нанесение определенного слоя смолы и, непосредственно после этого, помещают для предварительной сушки в камерную сушилку с циркулирующим воздухом при 130°C. Нанесенный слой смолы составляет от 120 до 140% массы листов. Листы имели остаточную влажность приблизительно 6 масс.%. Высушенные уплотненные листы спрессовывают совместно с бумажной основой, пропитанной фенольной смолой, и с белой или черной бумажной подложкой. Для оценки испытываемого пигмента изготавливают 11-слойный ламинат: декоративная бумага, бело-черная подложка, бумажная основа, бумажная основа, бумажная основа, белая подложка, бумажная основа, бумажная основа, бумажная основа, бело-черная подложка, декоративная бумага. Заготовку ламината прессовали на прессе Wickert Laminat-Pressе Typ 2742 при температуре 140°C и давлении 900 Н/см², при времени прессования 300 секунд.

Оптические свойства ламината измеряли стандартным спектрофотометром.

Для оценки оптических свойств ламинатов определяли компоненты цвета декоративной бумаги (CIELAB L*, -a*, -b*) по DIN 6174 с помощью ELREPHO® 3000 колориметра, по белой и черной подложке.

Непрозрачность - это характеристика прозрачности или светопроницаемости бумаги. В качестве величин для непрозрачности выбраны следующие: CIELAB L*_{черная}, отражающая способность ламината, измеренная для черной бумажной подложки, величина непрозрачности L[%] = (Y_{черная}/Y_{белая}) × 100, определяют из величины Y декоративной бумаги, измеренной для черной бумажной подложки (Y_{черная}), и величины Y, измеренной для белой бумажной подложки (Y_{белая}).

Результаты

В таблице 1 приведены результаты испытаний для ламината. Эти результаты

получали для пигмента, приготовленного согласно способу данного изобретения (пример) и по способу, приведенному в сравнительном эксперименте. Пигмент, полученный согласно способу, предлагаемому в данном изобретении, демонстрирует улучшенные характеристики по непрозрачности относительно пигмента, полученного в сравнительном эксперименте.

Таблица 1			
Пигмент	Непрозрачность		Удерживаемость
	L* _{черная}	L[%]	[%]
Пример	90,3	91,1	69
Пример (сравнительный)	90,1	90,7	71

Формула изобретения

1. Пигмент на основе диоксида титана, включающий частицы диоксида титана, имеющие слой покрытия, включающий фосфат алюминия и оксид алюминия, отличающийся тем, что этот слой дополнительно включает полые частицы.

2. Пигмент по п.1, отличающийся тем, что полые частицы характеризуются средним диаметром от 5 до 1000 нм.

3. Пигмент по п.1, отличающийся тем, что слой включает алюминийсодержащий компонент при содержании в пересчете на оксид алюминия (Al_2O_3), мас. %: 1,0÷9,0.

4. Пигмент по п.1, отличающийся тем, что слой включает фосфорсодержащий компонент при содержании в пересчете на P_2O_5 , мас. %: 1,0÷5,0.

5. Способ получения пигмента на основе диоксида титана, частицы которого покрыты слоем, отличающийся тем, что сначала получают водную суспензию исходного диоксида титана, затем добавляют алюминийсодержащий и фосфорсодержащий компоненты, после чего добавляют полые частицы и, наконец, доводят рН суспензии до 4÷9.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что при получении водной суспензии исходного диоксида титана и при добавлении алюминийсодержащего и фосфорсодержащего компонентов поддерживают рН, по меньшей мере, 10.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что при добавлении алюминийсодержащего и фосфорсодержащего компонентов поддерживают рН суспензии менее 4.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что в нем используют полые частицы, характеризующиеся средним диаметром от 5 до 1000 нм.

9. Способ по п.5, отличающийся тем, что он дополнительно включает в себя нанесение слоя оксида алюминия при рН от 4 до 9.

10. Способ по п.5, отличающийся тем, что алюминийсодержащие компоненты добавляют до содержания в пересчете на оксид алюминия (Al_2O_3), мас. %: 1,0-9,0.

11. Способ по п.5, отличающийся тем, что фосфорсодержащие компоненты добавляют до содержания в пересчете на P_2O_5 , мас. %: 1,0÷5,0.

12. Способ п.5, отличающийся тем, что одновременно с добавлением к суспензии алюминийсодержащих и фосфорсодержащих компонентов в нем дополнительно добавляют растворы солей, таких как соли Ce, Ti, Si, Zr или Zn.

13. Способ по п.9, отличающийся тем, что он дополнительно включает в себя доведение рН суспензии до 5÷8.

14. Способ по п.5, отличающийся тем, что в нем при доведении рН до 4÷9 используют кислые растворы солей металлов, таких как соли Ce, Ti или Zr.

15. Способ по п.5, отличающийся тем, что он дополнительно включает в себя

обработку частиц пигмента нитратами до содержания нитрата в готовом пигменте от 0,05 до 0,5 мас. %.

16. Способ по п.5, отличающийся тем, что он дополнительно включает в себя измельчение частиц пигмента при добавлении органических веществ.

17. Способ получения пигмента на основе диоксида титана, частицы которого покрыты слоем, отличающийся тем, что сначала получают водную суспензию исходного диоксида титана при рН не менее 10, затем добавляют алюминийсодержащий и фосфорсодержащий компоненты при поддержании рН, по меньшей мере, 10, затем добавляют компоненты, содержащие полые частицы, после чего доводят рН суспензии до 4÷9 и, наконец, при рН от 4 до 9 наносят алюминий-оксидное покрытие.

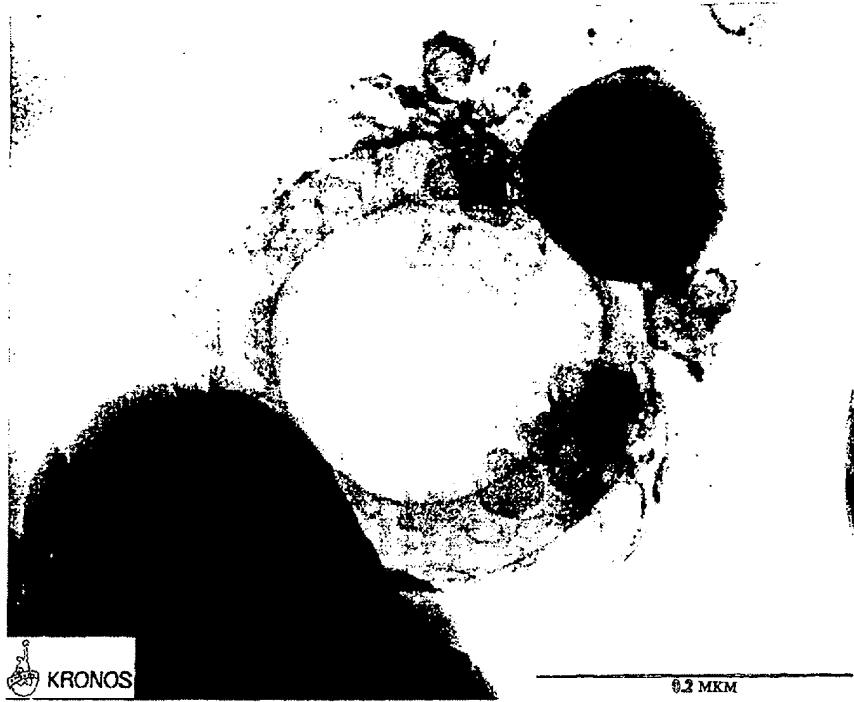
18. Пигмент на основе диоксида титана, отличающийся тем, что он является полученным способом по п.5.

19. Применение пигмента на основе диоксида титана по любому из пп.1 или 18 в качестве средства при изготовлении декоративной бумаги.

20. Декоративная бумага, отличающаяся тем, что она включает в себя пигмент на основе диоксида титана по п.1 или 18.

21. Применение декоративной бумаги, включающей пигмент на основе диоксида титана по п.1 или 18, в качестве средства при изготовлении декоративных материалов покрытия.

22. Декоративные материалы покрытия, отличающиеся тем, что они содержат декоративную бумагу по п.20.



Фиг. 1