



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107254198 A

(43)申请公布日 2017. 10. 17

(21)申请号 201710471150.4

(22)申请日 2017.06.20

(71)申请人 江苏特丰新材料科技有限公司

地址 212009 江苏省镇江市新区丁卯经十
五路99号国家大学科技园C19幢1楼

(72)发明人 廖向阳 谢宏伟 朱贤荣

(51) Int. Cl.

C09C 1/36(2006.01)

C09C 3/06(2006.01)

C09C 3/10(2006.01)

C09C 3/12(2006.01)

C09D 5/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

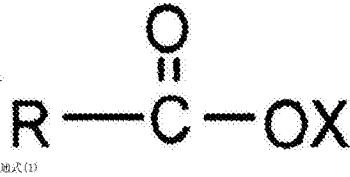
纳米级钛白粉微粒复合物和包含该纳米级
钛白粉微粒复合物的组合物

(57)摘要

本发明提供具有高透明性、高稳定性、高射线吸收能力和优良的再分散性的新的纳米级钛白粉微粒复合物,及包含该纳米级钛白粉微粒复合物且发挥高射线防护作用的涂料专用制剂。该纳米级钛白粉微粒复合物可以通过如下方法制备:将选自通式代表的羧酸和羧酸衍生物及包含所述羧酸和羧酸衍生物作为组成单体的聚合物的一种或多种化合物,加入到纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液中,用碱中和得到的分散液,形成由起核芯作用的纳米级钛白粉微粒和沉积在该核芯表面上的羧酸单体或聚合物形成的纳米级钛白粉微粒复合物。因此,所述纳米级钛白粉微粒复合物可以均匀地分散在分散介质中,得到高透明性和高稳定性。

1. 纳米级钛白粉微粒复合物,包括:

与一种或多种选自下述通式(1)代表的羧酸、羧酸衍生物和包含所述羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物复合的纳米级钛白粉微粒:



其中:R代表氢原子、其中氢原子可以被羧基或羟基取代的C1至C15烷基或C1至C15链烯基,条件是,R不为C1链烯基;和X代表氢原子、碱金属或加成摩尔数为1至12的聚氧化烯基,

其中在X射线粉末衍射分析中来自纳米级钛白粉晶体的最大衍射强度峰的半值宽度为 2.0° 或更小,

在通过KBr片方法获得的红外吸收光谱中,来自羰基的吸收峰的存在范围为1535至1545 cm^{-1} ,

在所述纳米级钛白粉微粒复合物中的纳米级钛白粉微粒的比例范围为60至99wt%,

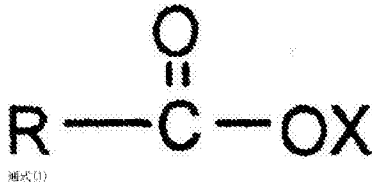
所述羧酸衍生物包括一种或多种选自下述的化合物:具有10个或更少碳原子的单-、二-或三羧酸的碱金属盐和该羧酸的聚氧化烯加合物,且

所述聚合物包括一种或多种选自下述的聚合物:聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的碱金属盐、和聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的聚氧乙烯加合物。

2. 根据权利要求1的纳米级钛白粉微粒复合物,其中所述纳米级钛白粉微粒被一种或多种金属或硅的水合氧化物所包覆。

3. 纳米级钛白粉微粒复合物,其是通过如下方法制备的:

将一种或多种选自通式(1)代表的羧酸和羧酸衍生物,



其中:R代表氢原子、其中氢原子可以被羧基或羟基取代的C1至C15烷基或C1至C15链烯基,条件是,R不为C1链烯基;和X代表氢原子、碱金属或加成摩尔数为1至12的聚氧化烯基,和

包含所述羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物,加入到二氧化钛微粒的酸性水分散液中,然后

加入碱到该混合溶液,直到达到中性pH,

其中在所述纳米级钛白粉微粒复合物中的纳米级钛白粉微粒的比例范围为60至99wt%。

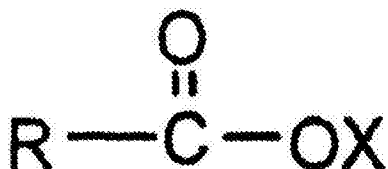
4. 组合物,包括权利要求1的纳米级钛白粉微粒复合物。

5. 根据权利要求4的组合物,其中所述组合物用作涂层专用制剂。

6. 根据权利要求5的组合物,其中所述组合物用于射线吸收。

7. 制备纳米级钛白粉微粒复合物的方法,该方法包括:

通过将一种或多种选自通式(1)代表的羧酸和羧酸衍生物,

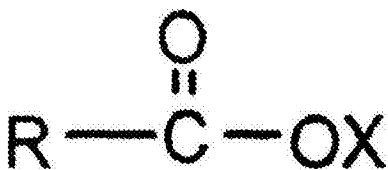


其中：R代表氢原子、其中氢原子可以被羧基或羟基取代的C1至C15烷基或C1至C15链烯基，条件是，R不为C1链烯基；和X代表氢原子、碱金属或加成摩尔数为1至12的聚氧化烯基，和

包含所述羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物，加入到二氧化钛微粒的酸性水分散液中以制备混合溶液；和

向该混合溶液中加入碱直到达到中性pH以制备中性溶液。

8. 制备纳米级钛白粉微粒复合物的中性分散液的方法，该方法包括：



包含所述羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物，加入到二氧化钛微粒的酸性水分散液中以制备混合溶液；

向该混合溶液中加入碱直到达到中性pH以制备中性溶液；

将该中性溶液过滤并用水洗涤过滤残余物制备湿饼；和

将该湿饼再分散在水中，

所述羧酸衍生物包括一种或多种选自下述的化合物：具有10个或更少碳原子的单-、二-或三羧酸的碱金属盐和该羧酸的聚氧化烯加合物，且

所述聚合物包括一种或多种选自下述的聚合物：聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的碱金属盐、和聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的聚氧乙烯加合物。

纳米级钛白粉微粒复合物和包含该纳米级钛白粉微粒复合物的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用作射线防护剂的纳米级钛白粉微粒复合物、制备该复合物的方法及含有该复合物的组合物。

背景技术

[0002] 已知波长区域为320至400nm的射线A(UVA)和波长区域为290至320nm的射线B(UVB)没有完全被臭氧层吸收和散射而到达地面,对涂层造成各种不良影响。例如,已知UVB诱发炎症,加速涂层老化,UVA加速黑色素生成,引起暗斑、雀斑等。

[0003] 已经以各种方式研究和检验防止对涂层的这种不良影响的涂料。例如,曾试图使用具有芳香族环比如苯环的化合物,即所谓的UV吸收剂,防止涂层过度暴露于射线(例如,参见专利文件1和2)。

[0004] 然而,在这些文件中使用的UV吸收剂大多是油剂,该油剂具有低水溶性,因此,它们作为涂料的形式有时受限。当这些UV吸收剂用作涂料时,很难获得清爽的触感。因此,使用这些UV吸收剂作为夏天常用的射线防护涂料存在限制。

[0005] 同时,已经报道了使用无机微粒比如氧化锌微粒或氧化钛微粒来防止涂层过度暴露于射线的尝试(例如,参见专利文件3和4)。已知氧化锌、氧化钛等具有非常好的UV防护效果。特别是,已知氧化钛具有高水平的UVB屏蔽能力,氧化锌具有高水平的UVA屏蔽能力。

[0006] 然而,因为其表面活性,使氧化钛微粒或氧化锌微粒在水溶液中形成均匀分散液会受到阻碍。因此,将氧化钛或氧化锌加入涂料基质中呈现不均匀分散。其结果是,将变成混浊溶液的涂料施用到脸上或身体时,其引起包括脸或身体发白和涂料的UV防护效果降低的问题。而且,存在例如氧化钛或氧化锌影响涂料中的其它混合组分比如增稠剂,和使涂料的功效降低的问题。

[0007] 为了使氧化钛或氧化锌均匀地分散在水溶液中,提出了使氧化钛或氧化锌形成超微颗粒的方法和向所述水溶液中加入表面活性剂的方法。加入表面活性剂的方法的一个实例包括通过将作为分散稳定剂的水溶性高分子化合物(聚乙烯醇等)混合到包含纳米级钛白粉微粒的酸性水溶液中,然后将作为中和剂的碱性溶液混合到得到的溶液中,以制备中性纳米级钛白粉溶胶的方法(专利文件5);然而,当加入涂料添加剂时,很难保持所述中性纳米级钛白粉溶胶的稳定性。

[0008] 另外,为了将氧化钛或氧化锌均匀地分散在溶液中,也提出了报道:用硅氧烷基共聚物,特别是磷酸酯等处理无机微粒的表面(例如,参见专利文件6和7);然而,该处理的效果不足。

[0009] 本发明的发明人通过将特别的短链脂肪酸或共聚物等和金属盐溶于水溶性有机溶剂或水和水溶性有机溶剂的混合物中,然后中和所述金属盐或还原所述金属盐中的金属,制备了金属氧化物微粒复合物(专利文件8)。在这样的金属氧化物微粒复合物中,氧化锌微粒可以均匀地分散在水溶液中,并且同时具有透明性和射线吸收性。在另一方面,在氧

化钛微粒复合物的情况下,在水溶液中的分散性不足以获得透明性和射线吸收性。进一步,还存在一旦氧化钛微粒由于复合状态不稳定而聚集,其不能再分散和该复合物的分散体具有高粘度的问题。

[0010] 鉴于这种情况,由于其广泛的实用性,期望开发一种纳米级钛白粉微粒复合物,其透明性和射线吸收效果优良,并且复合物状态稳定。

[0011] 引用列表

[0012] 专利文件

[0013] [专利文件1]JP 2001-207060A

[0014] [专利文件2]JP 2006-160651A

[0015] [专利文件3]JP 2004-203768A

[0016] [专利文件4]JP 2003-096437A

[0017] [专利文件5]JP 63-123815A

[0018] [专利文件6]JP 2007-291094A

[0019] [专利文件7]JP 2005-232069A

[0020] [专利文件8]WO 2007/05799A1

[0021] 发明简述

[0022] 技术问题

[0023] 本发明在这种情况下完成,本发明的一个目的是提供一种新的二氧化钛微粒复合物,其均匀地分散在分散介质中,由此确保高透明性、高稳定性和高射线吸收能力。本发明的另一个目的是提供一种纳米级钛白粉微粒复合物,即使将该纳米级钛白粉微粒复合物与其它成分一起加入涂料中,其仍然保持均匀分散的复合物状态,且作为涂料组分具有高实用性。

[0024] 解决问题的方法

[0025] 本发明的发明人为了提供一种新的具有高实用性的纳米级钛白粉微粒复合物,进行了广泛的研究。结果,本发明人发现了一种纳米级钛白粉微粒复合物,其包括沉积在纳米级钛白粉微粒表面上的一种或多种选自通式(1)代表的羧酸和羧酸衍生物及包含所述羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物(以下称为“羧酸单体或聚合物等”),其中在X射线粉末衍射分析中来自纳米级钛白粉的最大衍射强度峰的半值宽度为 2.0° 或更小,该纳米级钛白粉微粒复合物均匀地分散在分散介质中。

[0026] 而且,本发明人发现所述纳米级钛白粉微粒复合物可以通过将羧酸单体或聚合物等加入到包含该纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液中,然后中和该水分散液来获得。从而,完成了本发明。

[0027] 即,本发明如下所述:

[0028] 发明的有益效果

[0029] 在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,所述纳米级钛白粉微粒复合物之间的聚集几乎不出现,因而,该复合物可均匀地分散在分散介质中。因此,本发明的包含纳米级钛白粉微粒复合物的组合物具有高透明性、高稳定性和高紫外吸收能力。

[0030] 在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,即使从分散介质中过滤出微粒,所述微粒仍可以均匀地重新分散在分散介质中。

[0031] 而且,包含本发明的纳米级钛白粉复合物的中性分散液具有比包含常规纳米级钛白粉微粒复合物的中性分散液更低的粘度,因而更易于将本发明的复合物加工到涂料中等。进一步,本发明的包含纳米级钛白粉复合物的中性分散液可以以高浓度混合到涂料中。而且,即使在制备涂料时,当其它组分与本发明的复合物一起加入时,仍可保持均匀的分散状态。

[0032] 因此,本发明的纳米级钛白粉复合物的实用性和一般用途性质优良。

[0033] 实施方案的描述

[0034] 本发明的纳米级钛白粉微粒复合物包括使纳米级钛白粉微粒与一种或多种选自通式(1)代表的羧酸和羧酸衍生物及包含所述羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物复合得到的纳米级钛白粉微粒复合物,其中在X射线粉末衍射分析中来自纳米级钛白粉晶体的最大衍射强度峰的半值宽度为 2.0° 或更小。

[0035] 当对本发明的纳米级钛白粉微粒复合物进行X-射线粉末衍射分析时,来自纳米级钛白粉晶体的最大衍射强度峰的半值宽度为 2.0° 或更小。

[0036] 在本发明中,术语“半值宽度”定义为在下述条件下进行X-射线粉末衍射实测的值。将纳米级钛白粉微粒复合物的干燥试样粉碎成测量用粉末。使用X-射线粉末衍射装置(从Spectris Co.,Ltd.可获得的,商品名:PANalytical X'Pert PROMPD)进行X-射线粉末衍射(XRD)测量。使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为X-射线源,在管电压45kV和管电流40mA的条件下,以扫描角度 $2\theta=5^\circ$ 至 70° 进行测量。然后,从基于测量得到的衍射图算出最大衍射强度峰的半值宽度。

[0037] 应当注意,在其中形成金红石型结晶的情况下,来自纳米级钛白粉晶体的最大衍射强度峰值是在扫描角度 $2\theta=27.5^\circ$ 下形成的,而在其中形成锐钛矿型结晶的情况下,是在 $2\theta=25.5^\circ$ 下形成的。

[0038] 在X-射线粉末衍射分析图中的峰强度代表粉末结晶面的丰度比例。术语“半值宽度”指在山形的峰的纵坐标轴值一半的位置,所述山形曲线的纵坐标轴上两个横坐标值之差(山的宽度)。通常,最大衍射强度峰的半值宽度代表粉末的结晶指数。例如,在对应于(101)平面的峰的半值宽度小的情况下,即,在形成尖锐的峰的情况下,意味着(101)平面的结晶指数高,因而可以说结晶性提高了,从而产生了稳定的结晶状态。在另一方面,在对应于(101)平面的峰的半值宽度大的情况,即,当形成平缓的峰时,意味着(101)平面的结晶没有进行,因而产生了几乎非结晶状态。在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,其中半值宽度为 2.0° 或更小的情况指其中作为纳米级钛白粉微粒复合物核芯部分的纳米级钛白粉微粒的结晶性提高的状态。

[0039] 当所述半值宽度在前述范围时,纳米级钛白粉微粒复合物均匀地分散在分散介质中,从而可以实现透明性和射线吸收性。进一步,从随后描述的实施例1和比较实施例4的比较清楚可见,包含高浓度的这样的纳米级钛白粉微粒复合物的分散液具有比包含相同浓度的常规纳米级钛白粉微粒复合物的分散液低得多的粘度。这可能是因为纳米级钛白粉微粒和所述羧酸单体或聚合物等的分子间相互作用变强。

[0040] 所述具有半值宽度为 2.0° 或更小的纳米级钛白粉微粒复合物可以使用下述的方法制备。

[0041] 作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的核芯部分的纳米级钛白粉微粒是结晶

的氧化钛。作为结晶形式,金红石型结晶形式和锐钛矿型结晶形式中任一个都可能形成;两种形式可以混合在一起;或者微粒的一部分可以是未结晶的纳米级钛白粉微粒。在这些形式中,优选金红石型结晶形式,其具有的表面活性低、且可以预期具有射线吸收能力。

[0042] 此外,作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的核芯部分的纳米级钛白粉微粒可以用一种或多种硅、铝、锆等的水合氧化物包覆。通过在微粒上的表面包覆,可以降低微粒的表面活性。然而,应当注意在其中微粒直径由于表面处理而增加的情况下,有时会引起射线吸收效率降低。

[0043] 在通式(1)中,R代表氢原子、其中氢原子可以被羧基或羟基取代的C1至C15烷基或C1至C15链烯基。当烷基或链烯基的氢原子被羧基或羟基取代时,所述烷基或链烯基的碳原子数定义为假设其中没有进行这样的取代时的情况下的碳数。X代表氢原子、碱金属或加成摩尔数为1至12的聚氧化烯基。

[0044] R优选地代表其中氢原子可以被羧基或羟基取代的C1至C8烷基或C1至C8链烯基。在其中R代表未取代的烷基的情况下,通式(1)代表的羧酸的实例包括乙酸、丙酸和己酸。在其中R代表未取代的链烯基的情况下,通式(1)代表的羧酸的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸。在其中R代表其中氢原子被羧基或羟基取代的烷基的情况下,通式(1)代表的羧酸的合适的实施例包括草酸、丙二酸、酒石酸、琥珀酸和柠檬酸。即,通式(1)代表的羧酸可以是单羧酸或多羧酸比如二羧酸或三羧酸;具有10个或更少碳原子的羧酸是优选的。

[0045] 在其中X代表碱金属的情况下,金属的实例包括钾、钠和锂。在其中X代表聚氧化烯基的情况下,其平均加成摩尔数优选地为1至12,更优选2至8。聚氧化烯基的合适的实例包括聚氧乙烯基和聚氧丙烯基。

[0046] 进一步,作为通式(1)代表的羧酸衍生物,特别优选地是具有10个或更少碳原子的多羧酸比如单羧酸、二羧酸或三羧酸的碱金属盐,或其中向部分羧基或羟基加入聚氧化烯基的羧酸衍生物。特别地,在其中所述羧酸是多羧酸的情况下,其中部分酸转化成盐的形式是优选的。这样的碱金属盐的实例包括乙酸钠、丙酸钾、丙烯酸钠、甲基丙烯酸三乙胺、癸酸钠、草酸锂、丙二酸钾、琥珀酸钠、柠檬酸钾和酒石酸钠等。另外,聚氧乙烯加合物的实例包括聚氧乙烯丙烯酸酯、聚氧乙烯甲基丙烯酸酯。

[0047] 包含通式(1)代表的羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物的实例包括包含甲基丙烯酸或丙烯酸、或其聚氧乙烯加合物、金属盐或碱金属盐作为组成单体的聚合物,其中作为羧酸侧链的链烯基变成了聚合基团。这些聚合物的聚合度优选地为1000或更小。

[0048] 所述聚合物的合适的实例包括组成单体聚合形成的均聚物和组成单体与乙酸乙烯酯、乙烯醇、苯乙烯或不属于通式(1)代表的化合物的单体比如烷基(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

[0049] 所述聚合物的具体实例包括聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸三乙醇胺、聚甲基丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸三乙胺和具有氧乙烯基加成摩尔数为23或更小的聚氧乙烯丙烯酸聚合物或聚氧乙烯甲基丙烯酸聚合物。

[0050] 本发明的纳米级钛白粉微粒复合物,包括与含有作为组成单体的通式(1)代表的羧酸和/或羧酸衍生物的聚合物复合的纳米级钛白粉微粒,可以分散在中性水溶液中。另一方面,本发明的纳米级钛白粉微粒复合物,包括与通式(1)代表的羧酸和/或羧酸衍生物复合的纳米级钛白粉微粒,可以分散在疏水性溶剂中。

[0051] 在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,在使用KBr片方法测量的红外吸收光谱中,羰基的吸收峰值优选出现在1535至1545 cm^{-1} 的波长区域。

[0052] 在本发明中,红外吸收光谱定义为可以通过在下述条件下进行测量得到的光谱。在105 $^{\circ}\text{C}$ 下,将本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液干燥之后,将干燥的混合物粉碎成测量用粉末。将测量用粉末定形成KBr片,接着,使用傅立叶红外光谱仪(来自Schimadzu Corp.,产品编号:FTIR-8300)测量该片的红外线吸收光谱。

[0053] 在其中吸收峰处在前述区域内的情况下,所述纳米级钛白粉微粒复合物均匀地分散在分散介质中,因而可以获得透明性和射线吸收性。进一步,正如随后描述的实施例1和比较实施例4的比较清楚地所示,包含高浓度的这样的纳米级钛白粉微粒复合物的分散液具有比包含相同浓度的常规纳米级钛白粉微粒复合物的分散液低得多的粘度。

[0054] 一般而言,所述羧酸单体或聚合物等的羰基吸收峰存在于比1535至1545 cm^{-1} 的波长区域更长的波长区域;例如,在聚丙烯酸钠中,所述吸收峰存在于1558至1560 cm^{-1} 的波长区域。然而,如在实施例1中所示,在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,可以认为,由于纳米级钛白粉微粒与羧酸单体或聚合物等的分子间相互作用强,所述羧酸单体或聚合物等的部分羰基被局限在纳米级钛白粉微粒的表面,因此该羰基的吸收峰也出现在1535至1545 cm^{-1} 的波长区域。在另一方面,如在随后的比较实施例4中所示,在专利文件8中描述的常规纳米级钛白粉微粒中,每个羰基的吸收峰都不会出现在1535至1545 cm^{-1} 的波长区域,因而,这样的常规复合物会与本发明的纳米级钛白粉微粒复合物有所区别。

[0055] 其中吸收峰出现在1535至1545 cm^{-1} 的区域的纳米级钛白粉微粒复合物可以使用随后描述的方法制备

[0056] 在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,纳米级钛白粉微粒与羧酸单体或聚合物等的重量比例优选地为60%或更高。该重量比例优选地为60至99%,更优选85%至99%。然而,当纳米级钛白粉微粒复合物的微粒直径增加时,该复合物倾向于较不容易均匀地分散在分散介质中,因而,不能无条件地认可所述重量比例是优选的。

[0057] 本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的纳米级钛白粉微粒与羧酸单体或聚合物等的分子间相互作用程度高,因此,即使当要与纳米级钛白粉微粒复合的羧酸单体或聚合物等具有低重量比例,仍能够足够地达到复合效果,因而,所述微粒可以均匀地分散在分散介质中。

[0058] 在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物用作射线吸收剂的情况下,该纳米级钛白粉微粒的直径优选地为0.002至5 μm ,特别优选1 μm 或更小。因为,在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,待复合的羧酸单体或聚合物的量可以如前所述地较小,则纳米级钛白粉微粒的直径减小,并且可以通过将其均匀分散在分散介质中增加整个纳米级钛白粉微粒的表面积;因此,该纳米级钛白粉微粒复合物适用于射线吸收剂。

[0059] 纳米级钛白粉微粒复合物的微粒形状可以利用扫描电子显微镜观察,其最大直径也可以通过设置刻度来测量。

[0060] 本发明的纳米级钛白粉微粒组合物可以使用下述方法制备。

[0061] 在搅拌条件下,向纳米级钛白粉微粒的酸性水溶液中,逐渐加入一种或多种选自通式(1)代表的羧酸和羧酸衍生物,和包含该羧酸和/或羧酸衍生物作为组成单体的聚合物,得到混合溶液。此后,为了使系统充分均匀,可以将该混合溶液静置约1分钟至1小时使

其熟化。然后,在搅拌下,向该混合溶液中加入碱比如氢氧化钠,直到该溶液达到中性pH区域(5至7.5的pH),得到中性溶液。在中和之后,可以使该中性溶液静置1分钟至1小时,以使其充分地进行复合反应。

[0062] 所有上述步骤都可以在室温下进行(在15°C至30°C)。

[0063] 应当注意,上述碱的加入开始了纳米级钛白粉微粒与所述羧酸单体或聚合物等的复合反应。即,通过碱的中和反应,使纳米级钛白粉微粒借以分散在水中的阴离子脱离纳米级钛白粉微粒(例如,在分散介质中的酸是盐酸时,氯离子脱离,在分散介质中酸是硝酸时,硝酸根离子离开);所述羧酸单体或聚合物等通过分子间相互作用代替阴离子而与所述纳米级钛白粉微粒复合。

[0064] 鉴于本发明的纳米级钛白粉微粒复合物是通过进行上述步骤制备的,可以通过过滤得到的中性溶液、用水洗涤过滤残余物,然后除盐得到湿饼,来进一步将该得到的中性溶液加工成涂料专用制剂。然后,将该湿饼再分散在分散介质中以制备浆液;该浆液状态在将所述复合物处理成用于涂料专用制剂的材料的情况下是优选的。应当注意,再分散可以用超声进行;另外,在再分散之前,可以将湿饼放入研磨机(球磨机、砂磨机等)中。

[0065] 以下详细描述制备方法。

[0066] 为了将纳米级钛白粉微粒均匀地分散在酸性水分散液中,微粒的浓度优选地为10wt%或更小,更优选5wt%或更小,仍然更优选2.5wt%或更小。

[0067] 在纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液中的分散介质(胶溶剂)中,作为加入到水中的酸,可以使用盐酸、硝酸、硫酸、磷酸等;盐酸或硝酸是特别优选的。进一步,该纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液的pH优选地为1至2的范围。

[0068] 作为在中和时加入的碱,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾等;氢氧化钠是特别优选的。

[0069] 尽管羧酸单体或聚合物等可以直接加入到纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液中,但是为了获得均匀的复合,优选预先将羧酸单体或聚合物等溶于溶液中。所述羧酸单体或聚合物等在溶液中的浓度优选地为0.01至1wt%。作为溶剂,醇和水的混合溶剂是适合的;作为醇,可以使用乙醇、异丙醇、甲醇或1,-3丁二醇。

[0070] 优选地,纳米级钛白粉微粒和羧酸单体或聚合物等复合的重量比例为5:1至4:1。羧酸单体或聚合物等的重量比例高于上述比例的情况是不可取的,因为纳米级钛白粉微粒复合物会变粘。

[0071] 用于本发明纳米级钛白粉微粒复合物的制备方法的纳米级钛白粉微粒可以通过使用任何本身已知的方法获得。这样的制备方法的实例包括一种涉及加热熟化通过用碱中和水溶性钛盐比如四氯化钛或硫酸氧钛制备的水合氧化钛的方法,一种涉及加热熟化通过水解钛的醇盐制备的水合氧化钛的方法,和一种涉及加热熟化通过加热水解硫酸氧钛溶液制备的氢氧化钛的方法。另外,还有其中向氢氧化钛中加入作为转化剂的氧化锡,然后用酸将混合物胶溶代替加热熟化的制备方法。

[0072] 而且,用一种或多种硅、铝、锆等的水合氧化物包覆的纳米级钛白粉微粒可以通过使用本身已知的方法获得。例如,这样的微粒可以通过在湿法条件下,将预先制备的可分散的纳米级钛白粉微粒产物混入通过中和硅酸钠形成的凝胶中,并沉积所述微粒获得。而且,所述微粒也可以通过在可分散的纳米级钛白粉微粒产物存在下,用酸处理金属比如铝的可

溶性盐,并以不溶性金属氢氧化物比如氢氧化铝形式沉积微粒来制备。

[0073] 在期望纳米级钛白粉微粒具有透明性和该微粒用于射线吸收、灭菌等的情况下,优选该微粒的直径小;该纳米级钛白粉微粒的最大直径优选地为约0.001至0.1 μm 。

[0074] 包含本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的组合物在中性水分散液中具有低粘度,从而具有高流动性。这是因为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物均匀地分散在中性水分散液中,因此,几乎不会出现纳米级钛白粉微粒的聚集。

[0075] 由于其粘度低,所述复合物在制备涂料中易于处理,并使涂料显示出清爽的触感。

[0076] 由于本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中作为其核芯部分的纳米级钛白粉微粒和羧酸单体或聚合物等之间的分子间相互作用的程度高,所述单体、聚合物等组分之间的相互作用变得相对较弱;因而,该纳米级钛白粉微粒复合物可以均匀地分散在中性水分散液中而不会聚集。因为这一点,所述复合物具有高的可见光透射度,和由此的高透明性;而且,因为整个纳米级钛白粉微粒的表面积增加,本发明的复合物具有高的射线屏蔽因数。

[0077] 由于这些性质,包含本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的涂料可以具有高透明性,且具有不易于引起施用该涂料的脸或身体发白的效果。而且,本发明的纳米级钛白粉微粒复合物具有这样的高射线屏蔽因数,适于制备具有高射线吸收能力的涂料。

[0078] 本发明的纳米级钛白粉微粒组合物可用作涂料的涂料专用制剂;包含这样的制剂的涂料的合适的实例包括:射线防护涂料比如防晒乳、防晒粉和防晒霜等;涂料(makeup cosmetics)比如隔离霜、粉底、修色乳霜和粉饼(pressed powder);特别是,夏季涂料。

[0079] 关于应用形式,本发明的复合物适于两层分散洗剂、乳化剂、粉末、油等的任一种。由于本发明的纳米级钛白粉微粒复合物也可以均匀地分散在水性介质中,包含水性载体的双层分散洗剂或乳化剂是特别优选的。

[0080] 在本发明的纳米级钛白粉复合物与组合物比如涂料专用制剂混合的情况下,所述复合物在由此制备的整个组合物中的含量优选地为0.5至50wt%,更优选1.0至30wt%。

[0081] 本发明的涂层专用剂除了包含上述组分之外,还可以包含通常涂层专用剂所使用的任意组分。所述任意组分的优选的实例包括:油类和蜡类,比如澳洲坚果油、鳄梨油、玉米油、橄榄油、菜籽油、麻油、蓖麻油、红花油、棉籽油、霍霍巴油、椰子油、棕榈油、液体羊毛脂、硬化椰子油、硬化油、日本蜡、硬化蓖麻油、蜂蜡、小烛树蜡、巴西棕榈蜡、水蜡(ibota wax)羊毛脂、还原的羊毛脂、硬质羊毛脂和霍霍巴蜡;烃比如液体石蜡、角鲨烷、姥鲨烷、地蜡、石蜡、精制石蜡、凡士林和微晶蜡;高级脂肪酸,比如油酸、异硬脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山萘酸和十一碳烯酸;高级醇,比如油醇、鲸蜡醇、硬脂醇、异硬脂醇、山萘醇、辛基十二烷醇、肉豆蔻醇和鲸蜡/硬脂醇;合成酯油类,比如异辛酸十六烷基酯、肉豆蔻酸异丙酯、异硬脂酸己基癸酯、己二酸二异丙酯、癸二酸乙二酯、癸二酸二异丙酯、癸二酸二-2-乙基己基酯、乳酸十六烷基酯、苹果酸二异硬脂酸酯、二-2-乙基己酸乙二醇酯、二癸酸新戊二醇酯、二-2-庚基十一烷酸甘油酯、三-2-乙基己酸甘油酯、三-2-乙基己酸三羟甲基丙烷酯、三异硬脂酸三羟甲基丙烷酯和四-2-乙基己酸戊烷丁四醇酯等;硅油类,比如硅氧烷类,包括二甲基聚硅氧烷、环二甲基聚硅氧烷等、氨基改性的聚硅氧烷,聚醚改性的聚硅氧烷,烷基改性的聚硅氧烷,和氟改性的聚硅氧烷等;阴离子表面活性剂,比如脂肪酸皂(比如月桂酸钠和棕榈酸钠),月桂基硫酸钾、烷基硫酸三乙醇胺醚和聚氧乙烯月桂基磷酸钠;阳离子表面活性剂,比如氯化十八烷基三甲基铵、氯化烷基苄基二甲基铵和月桂基氧化铵;两性离

子表面活性剂,比如咪唑啉基两性表面活性剂(比如2-椰油基-2-咪唑啉氢氧化物-1-羧基乙氧基-2-钠盐)、甜菜碱基表面活性剂(比如烷基甜菜碱、酰胺基甜菜碱、磺基甜菜碱等)和酰基甲基牛磺酸;非离子表面活性剂,比如脱水山梨糖醇脂肪酸酯(比如脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇倍半油酸酯)、甘油脂肪酸类(比如单硬脂酸甘油酯)、丙二醇脂肪酸酯(比如单硬脂酸丙二醇酯)、硬化蓖麻油衍生物、甘油烷基醚、POE脱水山梨糖醇脂肪酸酯(比如POE-脱水山梨糖醇单油酸酯、单硬脂酸聚氧乙烯脱水山梨糖醇酯、单月桂酸聚氧乙烯脱水山梨糖醇酯等)、POE山梨糖醇脂肪酸酯类(比如POE山梨糖醇单月桂酸酯)、POE甘油脂肪酸酯(比如POE-甘油单异硬脂酸酯)、POE脂肪酸酯类(比如聚乙二醇单油酸酯、POE二硬脂酸酯等)、POE烷基醚类(比如POE月桂基醚、POE油基醚、POE 2-辛基十二烷基醚)、POE烷基苯基醚(POE辛基苯基醚、POE壬基苯基醚)、pluronic类型、POE/POP烷基醚(比如POE/POP 2-癸基十四基醚)、Tetronic类型、POE蓖麻油/硬化蓖麻油衍生物(例如POE蓖麻油和POE硬化蓖麻油)、蔗糖脂肪酸酯、烷基糖苷;多羟基醇类,比如聚乙二醇、甘油、1,3-丁二醇、赤藓糖醇、山梨糖醇、木糖醇、麦芽糖醇、葡萄糖酸内酯、丙二醇、二丙二醇、双甘油、异戊二醇、1,2-戊二醇、2,4-己二醇、1,2-己二醇、1,2-辛二醇、聚丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇;湿润剂,比如吡咯烷酮羧酸钠、乳酸、乳酸钠等;pH调节剂,比如磷酸和柠檬酸;表面可被处理的粉末比如云母、滑石、高岭土、合成云母和硫酸钡;无机颜料,比如红色氧化铁、黄色氧化铁、黑色氧化铁、氧化钴、群青、普鲁士蓝、氧化钛、氧化锌;表面可被处理的珠光剂,例如云母钛、鱼鳞箔、氯氧化铋;有机染料,比如红色No.202、红色No.228、红色No.226、黄色No.4、蓝色No.404、黄色No.6、红色No.505、红色No.230、红色No.223、橙色No.201、红色No.213、黄色No.204、黄色No.203、蓝色No.1、绿色No.201、紫色No.201、红色No.204,它们可以是色淀染料;有机粉末,比如聚乙烯粉末、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龙粉末、有机聚硅氧烷弹性体;射线吸收剂,比如2-(2'-羟基-5'-叔-辛基苯基)苯并三唑、4-甲氧基-4'-叔丁基二苯甲酰基甲烷;低级醇类,比如乙醇和异丙醇;维生素类,比如维生素A及其衍生物,维生素B比如维生素B6盐酸盐、维生素B6三棕榈酸酯、维生素B6二辛酸酯、维生素B2及其衍生物、维生素B12、维生素B15及其衍生物,维生素E,比如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、维生素E乙酸酯,维生素D,维生素H,泛酸、泛硫乙胺、吡咯并喹啉酮;和溶剂,比如苯醇、甘油三乙酸酯、巴豆酰乙基邻甲苯胺、碳酸二酯比如碳酸丙二醇酯和水杨酸乙二醇酯。另外,作为其它的射线吸收剂,还可以包括对-氨基苯甲酸酯基射线吸收剂、邻-氨基苯甲酸酯基射线吸收剂、水杨酸酯基射线吸收剂、肉桂酸酯基射线吸收剂、二苯甲酮基射线吸收剂和糖基射线吸收剂。

实施例

[0082] 在下文中,本发明将通过举例详细描述。然而,本发明不限于那些实施例。

[0083] <纳米级钛白粉微粒复合物的制备>

[0084] (实施例1)

[0085] (a) 纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液

[0086] 用碱处理通过使用本身已知的方法即通过水解硫酸氧钛得到水合氧化钛,然后,在盐酸中加热熟化,得到纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液。在得到的酸性水分散液中的纳米级钛白粉微粒具有金红石型结晶结构,且平均微粒直径为0.01 μ m。用纯水调节该酸性

水分散液的浓度至基于TiO₂计100g/L,并量出1L的该纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液。

[0087] (b) 使用聚丙烯酸复合处理

[0088] 用纯水稀释在步骤(a)中得到的纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液,得到TiO₂浓度为20g/L的纳米级钛白粉微粒水分散液(5L)(溶液A)。将聚丙烯酸(20g)(来自Wako Pure Chemical Industries Ltd.,分子量:50000,聚合度:约50)溶于纯水(8L)中,得到溶液(溶液B)。在室温和搅拌下,将溶液A逐渐地加入到溶液B中,接着熟化得到的物质1小时。然后,用2N氢氧化钠溶液调节得到的物质的pH至5,熟化得到的溶液1小时并过滤,之后用纯水洗涤滤出的混合物,得到湿饼。将该湿饼在纯水中再浆化,之后超声再分散该再浆化的饼,得到本发明的纳米级钛白粉微粒的中性水分散液(固体成分浓度:25%,pH 7.5)(样品A)

[0089] 在纳米级钛白粉微粒复合物样品A中,聚丙烯酸的含量相对于1重量份的TiO₂为0.07重量份,纳米级钛白粉微粒在纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为93.5wt%。

[0090] 当将使用上述方法制备的纳米级钛白粉微粒再分散的水溶液煮沸和然后过滤时,在滤液中几乎没有发现羧酸单体或聚合物等。进一步,由于纳米级钛白粉微粒均匀地分散在分散液中,可以说与复合前的纳米级钛白粉微粒相比,该纳米级钛白粉微粒复合物具有高亲水性;因此,推断所述羧酸单体或聚合物等由强相互作用复合到纳米级钛白粉微粒表面。

[0091] (实施例2)

[0092] 进行与实施例1相同的处理,不同在于使用聚丙烯酸钠(20g)(来自Wako Pure Chemical Industries Ltd.,分子量:5000,聚合度:约50)代替聚丙烯酸,得到作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(样品B)。

[0093] 在样品B中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为96.0wt%。

[0094] (实施例3)

[0095] 进行与实施例1相同的处理,不同在于使用聚甲基丙烯酸(20g)(来自Wako Pure Chemical Industries Ltd.,分子量:100,000,聚合度:约1000)代替聚丙烯酸,得到作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(样品C)。

[0096] 在样品C中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为92.0wt%。

[0097] (实施例4)

[0098] 进行与实施例1相同的处理,不同在于使用聚(丙烯酸/马来酸)(20g)(来自NIPPON SHOKUBAI CO.,Ltd.,分子量:5000,聚合度:约50)代替聚丙烯酸,得到作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(样品D)。

[0099] 在样品D中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为93.0wt%。

[0100] (实施例5)

[0101] (c) 对纳米级钛白粉微粒的二氧化硅包覆处理

[0102] 使用本身已知的方法对纳米级钛白粉微粒进行二氧化硅包覆处理。即,用纯水稀释在实施例1的步骤(a)中得到的二氧化硅微粒的酸性水分散液至20g/L,量出5L的稀释液(基于TiO₂计100g)。接着,加热该分散液至70℃,然后,向其中加入基于SiO₂400g/L浓度的

硅酸钠水溶液(170mL)(基于SiO₂计,相对于纳米级钛白粉微粒为12%)与20%的硫酸,之后熟化该得到的物质30分钟。然后,用10%的硫酸水溶液调节得到的物质的pH至9.0或更高,并且用1%的硫酸水溶液进一步调节至3,之后过滤出分散液,用纯水洗涤滤出的残余物,得到湿饼。将该湿饼在纯水中再浆液化,用超声分散,得到包覆二氧化硅的纳米级钛白粉微粒A。在样品A中,纳米级钛白粉微粒表面被二氧化硅包覆,二氧化硅的含量基于SiO₂计相对于1重量份的TiO₂为0.05重量份。

[0103] (d) 使用聚丙烯酸的复合处理

[0104] 进行与实施例1相同的处理,不同在于使用在步骤(c)中得到的二氧化硅包覆的纳米级钛白粉微粒A代替纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液,得到作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的二氧化硅包覆的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(样品E)。

[0105] 在样品E中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为93.0wt%。

[0106] (实施例6)

[0107] 进行与实施例5相同的处理,不同在于使用聚甲基丙烯酸(20g)(来自Wako Pure Chemical Industries Ltd.,分子量:100,000,聚合度:约1000)代替聚丙烯酸,得到作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的二氧化硅包覆的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(样品F)。

[0108] 在样品F中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为91.5wt%。

[0109] (实施例7)

[0110] (e) 对纳米级钛白粉微粒的二氧化硅包覆处理和氧化铝包覆处理

[0111] 用氢氧化钠调节在实施例1的步骤(a)中得到的纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液(1L:按TiO₂计的100g)的pH至9.0或更高。接着,向其中加入400g/L的水性硅酸钠水溶液(30mL)(基于SiO₂计,相对于纳米级钛白粉微粒的12%),加热该混合物至90℃,然后用超过200ml的硫酸中和以使其pH为7。

[0112] 向该水分散液中,加入聚氯化铝(80g)(基于AL₂O₃计,相对于纳米级钛白粉微粒的8%)。在加入之后,用氢氧化钠中和该悬浮液,以使其pH为5,然后,熟化该中和的悬浮液,得到二氧化硅-氧化铝包覆的纳米级钛白粉微粒B。在二氧化硅-氧化铝包覆的纳米级钛白粉微粒B中,该纳米级钛白粉微粒的表面包覆有二氧化硅,按SiO₂计,该二氧化硅的比例相对于1重量份的TiO₂为0.12重量份。进一步,每个二氧化硅层都被氧化铝包覆,基于AL₂O₃计,氧化铝相对于1重量份的TiO₂为0.08重量份。

[0113] (f) 使用聚丙烯酸的复合处理

[0114] 进行与实施例1相同的处理,不同在于使用在步骤(e)中得到的二氧化硅-氧化铝包覆的纳米级钛白粉微粒B代替纳米级钛白粉微粒的酸性水分散液,得到作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的二氧化硅-氧化铝包覆的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(样品G)。

[0115] 在样品G中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为91.0wt%。

[0116] (实施例8)

[0117] 进行与实施例7相同的处理,不同在于使用聚(丙烯酸/马来酸)(20g)(来自NIPPON SHOKUBAI CO.,Ltd.,分子量:5000,聚合度:约50)代替聚丙烯酸,得到作为本发明的纳米级钛白粉微粒复合物的二氧化硅-氧化铝包覆的纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(样品H)。

[0118] 在样品H中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为92.0wt%。

[0119] (比较实施例1)

[0120] 进行与实施例1相同的处理,但是加入聚丙烯酸除外;结果,在中性pH范围出现聚集,因此,得到的分散液不稳定。

[0121] (比较实施例2)

[0122] 进行与实施例1相同的处理,不同在于使用海藻酸钠(20g)(来自Wako Pure Chemical Industries Ltd.)代替聚丙烯酸,得到纳米级钛白粉微粒的中性水分散液(样品I)。

[0123] 在样品I中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为85.0wt%。

[0124] (比较实施例3)

[0125] 进行与实施例1相同的处理,不同在于使用聚乙烯醇(20g)(来自Wako Pure Chemical Industries Ltd.,分子量:500,聚合度:约5)代替聚丙烯酸,得到纳米级钛白粉微粒的中性水分散液(样品J)。

[0126] 在样品J中,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为80.0wt%。

[0127] (比较实施例4)

[0128] 将四氯化钛(200g)(稀盐酸溶液,基于Ti计16%至17%)和聚丙烯酸(4g)溶于异丙醇(300g)中,得到溶液A。在室温和搅拌下,向该溶液A中逐渐加入6N氢氧化钠,直到该溶液的pH变成6。然后,在相同的温度下,熟化该悬浮液1小时。此后,在50℃的温度下,过滤该悬浮液,接着对其进行处理,包括使用分别制备的50℃水倾析和过滤3次,得到湿饼。将该湿饼在纯水中再浆化,之后超声分散,得到纳米级钛白粉微粒复合物的中性水分散液(固体成分浓度:10%,pH 7.5)(样品K)

[0129] 在样品K的纳米级钛白粉微粒复合物中,聚丙烯酸与纳米级钛白粉的比例为0.12重量份的聚丙烯酸比1重量份的纳米级钛白粉,纳米级钛白粉微粒在该纳米级钛白粉微粒复合物中的比例为89.3wt%。

[0130] 比较实施例4的纳米级钛白粉微粒复合物相当于在专利文件8中描述的纳米级钛白粉微粒复合物,其是通过同时进行钛的氧化和钛与聚丙烯酸的复合制备的。

[0131] (X-射线粉末衍射分析)

[0132] 在105℃下,分别干燥样品A-K的中性水分散液,并粉碎成测量粉末。然后,使用X-射线粉末衍射装置(来自Spectris Co.,Ltd.,商品名:PANalytical X'Pert PROMPD)对测量粉末进行X-射线粉末衍射(XRD)测量。使用CuK α 射线作为X-射线源,在管电压45kv和管电流40mA的条件下,以扫描角度 $2\theta=5^\circ$ 至 70° 进行测量。然后,从测量得到的衍射图确定最大衍射强度峰的半值宽度。

[0133] 显示了如此得到的结果:样品A-J各自具有的半值宽度为 2.0° 或更小,然而样品K具有的半值宽度超过 2.0° 。

[0134] (TG/DTA)

[0135] 通过使用下述方法对样品A至K进行热重量分析/差示热分析(TG/DTA)。

[0136] 在 105°C 下,干燥样品A至K的中性分散液,并粉碎成测量用粉末。然后,用热重量分析/差示热分析仪(来自SII Nanotechnology Ltd.,产品编号:TG/DTA 3000)来分析测量用粉末。通过在大气压力下,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的温度速率从室温至 1000°C ,使用铂样品池进行分析。

[0137] 显示了在测量图中出现的放热峰的温度。与纳米级钛白粉微粒和每种聚合物的混合物中的放热峰相比,本发明的纳米级钛白粉微粒复合物(样品A至H)的放热峰均在较低温度侧。具体地说,在纳米级钛白粉微粒和聚丙烯酸的混合物中,放热峰出现在 400°C ,然而,在通过复合制备的样品A中,放热峰出现在 240°C 和 300°C 。这表明放热峰相当可观地迁移至较低温度侧。进一步,在用二氧化硅和氧化铝包覆的聚丙烯酸和纳米级钛白粉微粒的复合物(样品E和G)中,放热峰出现在 188°C 。这也表明放热峰迁移至较低温度侧。在另一方面,在样品I和J中,放热峰值出现在与纳米级钛白粉微粒和单个聚合物的混合物的相同的温度。另外,在样品K中,放热峰值出现在 300°C ,而没有出现在 240°C 。

[0138] 在TG/DTA中出现的放热峰表示燃烧和高温分解造成羧酸单体或聚合物等的重量减轻。根据放热峰迁移至较低温度侧的事实,可以认为与没有复合的羧酸单体或聚合物等的高温分解相比,它们的高温分解在较低温度下进行。因为假定纳米级钛白粉参与这样的高温分解,所以可以推测在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物中,纳米级钛白粉微粒和羧酸单体或聚合物等之间的分子间相互作用很强。

[0139] <FT-IR光谱测量>

[0140] 使用下述方法测定源自样品A至K的红外吸收<FT-IR>光谱。

[0141] 在 105°C 下,干燥样品A至K的中性分散液,并粉碎成测量用粉末。然后,将该粉末定形成KBr片,接着,使用傅立叶红外光谱仪(来自Schimadzu Corp.,产品编号:FTIR-8300)测量该片的特定红外吸收光谱。

[0142] 显示了在得到的光谱中羰基峰出现的波数。在本发明的纳米级钛白粉微粒复合物(样品A至H)中,小的吸收峰出现在当单独使用聚丙烯酸钠时出现前述峰的波数,而其它吸收峰值出现在较低波数侧(1535 至 1545cm^{-1})。具体地说,在单独使用聚丙烯酸的情况下,羰基的峰值出现在 1716.7cm^{-1} 。在另一方面,在纳米级钛白粉微粒和聚丙烯酸的复合物(样品A)中,与使用单独的聚丙烯酸钠的情形一样在 1558cm^{-1} 出现一个小吸收峰,所述聚丙烯酸钠是通过中和聚丙烯酸得到的盐。进一步,在样品A中,另一个吸收峰出现在 1543cm^{-1} 。同样,在纳米级钛白粉微粒和聚丙烯酸钠的复合物(样品B)中,除了使用单独的聚丙烯酸钠时出现的吸收峰(1558 至 1560cm^{-1}),在 1543cm^{-1} 也出现吸收峰。

[0143] 在另一方面,在样品I中,与使用单独的海藻酸钠的情况相同的位置出现吸收峰,而没有出现新的吸收峰。即,在样品I中,推测纳米级钛白粉微粒经由其羰基与海藻酸钠的化学复合没有产生,海藻酸钠经由其他机制连接到纳米级钛白粉微粒。

[0144] 在样品K中,仅仅在与单独使用聚丙烯酸钠相同的位置出现吸收峰,而没有出现新的吸收峰值,所述聚丙烯酸钠是通过中和聚丙烯酸得到的盐。

[0145] <水分散液粘度的测量>

[0146] 使用下述方法测量每种纳米级钛白粉微粒复合物的水分散液的粘度。

[0147] 在制备出样品A至J各自的中性水分散液(固体含量:25wt%)之后,用单圆筒式旋转粘度计(来自Shibaura Systems Co.Ltd.,商品名:Vismetron VA-A1)测量粘度。在室温(25℃)下,使用#3转筒,以60次/分钟转速进行粘度测量。在样品K中,不可能制备固体含量为25wt%的水分散液。

[0148] 显示了如此得到的结果。本发明的纳米级钛白粉微粒的水分散液(样品A至H)是均匀的溶液。尽管典型的粉底霜具有的粘度为约20,000cpz,但样品A至H均具有非常低的粘度。与样品A至H相比,样品I和J的粘度高1至2个数量级。应当注意,在13.5wt%或更高浓度下,样品K的流动性差,到了转筒不能转动的程度,因而其粘度不能测量。

[0149] 根据该事实,显然本发明的纳米级钛白粉微粒复合物均匀地分散在中性水分散液中,且不易出现纳米级钛白粉微粒的聚集。

[0150] <可见光区域的透射因数和射线屏蔽能力>

[0151] 使用下述方法评价样品A至K的可见光区域的透射因数和射线屏蔽能力。

[0152] 样品A至K的中性水分散液各自用纯水稀释,以使其具有浓度0.0050wt%。然后,将该分散液倾倒入10-mm厚石英池中,使用装有范围为280nm至450nm积分球的分光光度计(来自Hitachi Ltd.,产品编号:U-300)测量所述分散液的透射光谱。由得到的光谱测定在310nm至450nm的透射因数,还计算因数之间的差。

[0153] 显示了如此得到的结果。样品A至H在射线区域的310nm波长的屏蔽能力等于或高于样品I至K,且在可见光区域的450nm波长的透射因数更为优越。

[0154] <射线防护涂料(双层分散洗涤剂的形式)的制备>

[0155] 根据在下中显示的配方,使用纳米级钛白粉微粒复合物A和C制备作为本发明的涂料专用制剂的射线防护涂料(双层分散洗涤剂的形式)1和2。还根据在下中显示的配方,使用纳米级钛白粉微粒分散液I和J制备不同于本发明的涂料专用制剂的射线防护涂料3和4。即,在80℃的加热下,搅拌组(i)列出的组分,得到溶液,然后,将组(ii)列出的组分分散在溶液中,得到射线防护涂料1至4。

[0156] 在射线防护涂料4中,纳米级钛白粉微粒沉降,很难将沉降的纳米级钛白粉微粒再分散。这可能是因为加入非分散液J的组分,引起具有将纳米级钛白粉微粒分散在系统中作用的聚乙烯醇从该纳米级钛白粉微粒解离,造成该纳米级钛白粉微粒聚集和沉降。

[0157] <SPF(防晒指数)的测量>

[0158] 根据日本涂料工业协会的法规,测量施用到参加者承受体的射线防护涂料1至3的SPF(防晒指数)。

[0159] 显示如此得到的结果。射线防护涂料1和2的SPF大于射线防护涂料3呈现的SPF,因而证实通过使用本发明的复合物作为涂料组分可以获得非常好的射线防护效果。进一步,在制备3天之后,射线防护涂料3的固体成分从溶液中分离沉降。而且,在制备5天之后,射线防护涂料4的固体成分从溶液中分离沉降。在射线防护涂料3和4中<射线防护涂料(油包水型制剂的形式)的制备>

[0160] 根据在中显示的配方,使用纳米级钛白粉微粒复合物B和G、纳米级钛白粉微粒分散液I和J制备作为涂料专用制剂的射线防护涂料(油包水型制剂的形式)。即,分别称量出

组 (i) 和组 (ii) 列出的预定数量的组分, 在一定的时间后, 将组 (ii) 的组分加热至80℃, 然后在搅拌下, 逐渐加入到预热到80℃的组 (i) 的组分中, 得到乳液。然后, 在搅拌下, 冷却该乳液, 得到射线防护涂料5至8。

[0161] 包含纳米级钛白粉微粒复合物B和G的射线防护妆品5和6接触时柔滑, 且提供清爽的触感, 然而, 包含纳米级钛白粉微粒复合物I的射线防护妆品7由于使用海藻酸钠而接触时厚重。即, 本发明的射线防护涂料的施用特性要优越得多。

[0162] <SPF (防晒指数) 的测量>

[0163] 根据日本涂料工业协会的法规, 测量施用到参加者承受体的射线防护涂料5至8的SPF (防晒指数)。

[0164] 显示如此得到的结果。射线防护涂料5和6的SPF大于射线防护涂料7和8的SPF, 因而证实使用本发明的复合物作为涂料组分可以获得非常好的射线防护效果。进一步, 在制备3天之后, 射线防护涂料7的固体成分从溶液中分离沉降。而且, 在制备5天之后, 射线防护涂料8的固体成分从溶液中分离沉降。在射线防护涂料7和8中, 可以认为纳米级钛白粉微粒的分散稳定性低, 因此聚集和沉降。

[0165] 可以认为获得这样好的射线防护效果是因为纳米级钛白粉微粒复合物均匀地分散在涂料中, 吸收射线的该纳米级钛白粉微粒的表面积增加, 并且因为使用作为核芯的纳米级钛白粉微粒的结晶指数高, 所以得到非常好的射线吸收效果

[0166] 工业实用性

[0167] 本发明适合涂料专用制剂, 比如涂料。