

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09C 1/36

C09C 3/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99114418. X

[43]公开日 2001年3月14日

[11]公开号 CN 1287138A

[22]申请日 1999.9.3 [21]申请号 99114418. X
 [71]申请人 中国科学院固体物理研究所泰兴纳米材料厂
 地址 225401 江苏省泰兴市济川北路88号吴建军转
 [72]发明人 季海堂 徐斌海 成庆堂 李晓男

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 纳米二氧化钛表面处理

[57]摘要

本发明公开了一种纳米二氧化钛的表面处理技术。以纳米二氧化钛为原料,其主要步骤为(1)分级、(2)分散、(3)干燥、(4)亲水表面处理、(5)纯化、(6)分散、(7)干燥、(8)热处理、(9)分级、(10)分散、(11)疏水表面处理、(12)干燥、(13)粉碎。亲水性表面处理为(1)-(8)步,疏水性表面处理为(1)-(13)步。由此法制出的纳米二氧化钛具有粒径超细均匀。比表面积大,屏蔽紫外线性能好,分散性优异等特点。被广泛应用于防晒、增白、保湿等化妆品的配制。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种纳米二氧化钛的表面处理方法，以纳米二氧化钛为原料，其主要步骤为：(1) 分级、(2) 分散、(3) 干燥、(4) 亲水表面处理、(5) 纯化、(6) 分散、(7) 干燥、(8) 热处理、(9) 分级、(10) 分散、(11) 疏水表面处理、(12) 干燥、(13) 粉碎。

2、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于可分为亲水性表面处理和疏水性表面处理，亲水性表面处理主要步骤为 (1) — (8) 步；疏水性表面处理主要步骤为 (1) — (13)。

3、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于表面处理是在液相中进行。

4、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于其表面处理均为复合表面包覆，以脱盐水为分散介质，采用湿法包覆处理技术。

5、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于湿法使用过程中使用表面活性剂。

6、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于湿法包覆过程中其温度控制在 60—150℃ 之间。

7、根据权利要求 5 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于表面活性剂的用量控制在纳米二氧化钛重的 5% 以内。

8、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于制备过程中需高速搅拌，且需适当加热。

9、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于其热处理温度控制在 800℃ 以下。

10、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于其干燥过程为喷雾干燥，干燥温度在 150℃ 以下。

11、根据权利要求 1 所述的一种纳米二氧化钛的表面处理，其特征在于其疏水表面处理是以有机脂类等为包覆物。

纳米二氧化钛的表面处理

本发明涉及一种纳米二氧化钛的表面处理。

近年来，在纳米二氧化钛合成工艺不断取得新进展的同时，对后处理工艺的研究亦受到了重视。通过在纳米二氧化钛表面包覆某种化合物，以提高纳米二氧化钛的应用性能，如耐候性、耐光性、分散性、表面活性等。对纳米二氧化钛表面改性已有不少的相关报道和应用，各种表面处理多采用以下两种途径：无机包覆用液相共沉淀法完成，有机物的吸附则在气流粉碎时完成。这样制得的二氧化钛粉体，颗粒粒径不易被控制，表面处理过程中的各项控制参数不明，致使表面涂层不均匀，特别是应用在化妆品中分散性不佳，好多指标达不到预期的效果。

本发明的目的在于提供屏蔽紫外线性能好的亲水性和疏水性纳米二氧化钛的表面处理方法。

为达到上述目的，本发明一种纳米二氧化钛的表面处理方法，以纳米二氧化钛为原料，其主要步骤为：(1)分级、(2)分散、(3)干燥、(4)亲水表面处理、(5)纯化、(6)分散、(7)干燥、(8)热处理、(9)分级、(10)分散、(11)疏水表面处理、(12)干燥、(13)粉碎。

表面处理有亲水性表面处理和疏水性表面处理，亲水性表面处理主要步骤为(1)－(8)步，疏水性表面处理主要步骤为(1)－(13)步。

表面处理过程都是在液相中进行，其表面处理均为复合表面包覆，以脱盐水为分散介质，采用湿法包覆处理技术，湿法处理过程中使用表面活性剂，湿法包覆过程中其温度控制在60—150℃之间，表面活性剂的用量控制在纳米二氧化钛重的5%以内，制备过程中需高速搅拌。热处理温度范围为1000℃以内，其中干燥过程为喷雾干燥，干燥温度为150℃以下。亲水性纳米二氧化钛表面处理过程中以 Na_2SiO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等为包覆物，疏水性纳米二氧化钛表面处理过程中以有机脂类如硬脂酸系列产品等为包覆物。

本发明采用纳米二氧化钛为原料，分别经过有机、无机表面包覆形成亲水性和疏水性纳米二氧化钛，其粒径均匀、超细、比表面积大，能有效地屏蔽紫外线对人体的伤害。

实施例一：一种亲水性纳米二氧化钛的表面处理：(1)主原料的选取、(2)分散、(3)分级、(4)亲水表面处理、(5)纯化、(6)分散、(7)干燥、(8)热处理。

(1)主原料的选取：本发明选用中国专利96117100.6制造的金红石型纳

米二氧化钛作为主原料。主原料自己制备，降低了成本的消耗，此法制备的纳米二氧化钛粒径均匀超细，比表面大，对紫外线具有优良的吸收性能，且无毒无污染，易于工业化生产。

金红石型纳米二氧化钛的主要参数为：

外观：白色粉末

表面性质：亲水性

粒径 (nm)：<100

比表面积 (m^2/g)：>35

PH 值：6—8

纯度 (%)：>98.5

(2) 分散：本过程是为了进行粒度分级以及保证无机表面处理的均匀率靠而采用的，将纳米二氧化钛配制成固含量为 5%—30% 的浆料，加入高分子表面活性剂，如聚乙二醇、三乙醇胺、丙烯酸单体聚合物等作分散剂，减少粒子之间的团聚力，降低团聚现象，表面活性剂的用量一般根据浆料的固含量来确定，一般为二氧化钛重的 5% 以内，乳化 1—3 小时。

(3) 分级：本过程根据斯托克斯定律：同一物质在同一介质中，相同条件下，其沉淀速度随物质颗粒大小不同而不同，颗粒越大其沉降速度越快，颗粒越小，其沉降速度越慢。除去不符合粒径要求的粗颗粒。

(4) 亲水表面处理：利用 Na_2SiO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对纳米二氧化钛进行复合表面处理， Na_2SiO_3 以所含 SiO_2 计， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 以所含 Al_2O_3 计，处理剂的用量以 TiO_2 计： SiO_2 ：1—10%， Al_2O_3 ：1%—5%，PH 值控制在 6 以上。此过程中的反应时间，搅拌速度及温度都必须有严格的控制。

(5) 纯化：为了提高粉体的纯度、白度和分散性，须经多次纯化以除去 SO_4^{2-} 、 Na^+ 等杂质离子。

(6) 分散：为了得到分散均匀的浆料，防止干燥脱水过程中发生硬团聚，本发明采用高分子表面活性剂如聚乙二醇、丙烯酸单体聚合物、三乙醇胺等作为分散剂，用量控制在二氧化钛重的 5% 以内，乳化时间为 0.5—4 小时。

(7) 干燥：本发明采用喷雾干燥的方法，尽量防止颗粒长大，去除物理水，得高质量粉体。

(8) 热处理：本工艺的热处理温度范围较宽，一般在 400—800℃ 之间，根据实际需要确定热处理的具体温度。

本发明所制备的亲水性二氧化钛的主要参数为：

外观：白色粉末

表面特性：亲水性

粒径 (nm)：<100

比表面积 (m^2/g): >10

PH 值: 6—8

干燥损失 (%): <0.55

灼烧减量 (%): <0.3

防晒指数 (SPF 值): >20

砷含量 (ppm): <0.5

铅含量 (ppm): <1

汞含量 (ppm): <0.01

实施例二: 疏水性纳米二氧化钛的表面处理, 以实施例一的制备品亲水性纳米二氧化钛为原料, 其步骤为: (9) 分级、(10) 亲水性纳米二氧化钛分散、(11) 疏水表面处理、(12) 干燥、(13) 粉碎。

(9) 分级: 利用卧式螺旋离心分级机, 除去不符合要求的大颗粒。

(10) 亲水性纳米二氧化钛分散: 为了得到分散均匀的浆料, 防止干燥脱水过程中发生硬团聚, 本过程采用高分子的表面活性剂, 如聚乙二醇、吐温系列、三乙醇胺或丙烯酸单体聚合物, 用量控制在二氧化钛重的 5% 以内, 乳化时间为 0.5—4 小时。

(11) 疏水表面处理: 采用硬脂酸系列为表面包覆剂, 脱盐水作为分散介质, 并加入油酸钾、单硬脂酸甘油酯、月桂酸钠或者十二烷基苯磺酸钠表面活性剂, 表面活性剂的用量控制在二氧化钛重量的 5% 以内。在表面处理过程中, 温度控制在 60°C — 100°C , 包覆物为硬脂酸系列产品, 如硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸铝等, 用量控制在二氧化钛重量的 1%—10%, 将包覆物溶解分散在脱盐水中后, 再将已分级的浆料加入其中, 乳化 1—2 小时, TiO_2 浓度控制在 10%—30%。

(12) 干燥: 采用旋转快速干燥机或者喷雾干燥机。

(13) 粉碎: 采用金刚玉气流粉碎机, 将粉体粒子粉碎恢复成原状态的粒子。

本发明制备的疏水性纳米二氧化钛主要参数为:

晶型: 金红石型

外观: 白色粉末

表面性质: 疏水性

纯度 (%): >98.5

粒径 (nm): <100

比表面积 (m^2/g): >10

防晒指数 (SPF 值): >20

干燥损失 (%): <3.3

砷含量 (ppm): <0.5
铅含量 (ppm): <1
汞含量 (ppm): <0.01