(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 942703 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 942703

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C01G 9/00
C01G 30/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.06.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.06.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.12.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.01.1993 JP 3467993

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Nissan Chemical Industries Ltd,** 7-1, Kandanishiki-cho, 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo, Japan, JAPANI, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Watanabe, Yoshitane,** 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, JAPANI, (JP)
2 •**Suzuki, Keitaro,** 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, JAPANI, (JP)
3 •**Koyama, Yoshinari,** 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Sinkkiantimonaattianhydridi ja menetelmä sen valmistamiseksi
Zinkantimonatanhydrid och förfarande för framställning av denna

Sinkkiantimonaattianhydridi ja menetelmä sen valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee partikkelia, jonka ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, jolla on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne, ja jonka primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm, ja näiden partikkeleiden muodostamaa soolia, ja menetelmää näiden partikkeleiden ja soolin valmistamiseksi. Tämän keksinnön mukaisia partikkeleita käytetään useissa erilaisissa käyttösovellutuksissa kuten palamista ehkäisevinä aineina muoveissa, savun tukahduttajina, antistaattisina aineina muoveihin ja lasiin, ja vastuksissa.

Acta Chemica Scandinavia, A, 29, ss. 803-809 (1975) tuo esille sinkkiantimonaatin ($ZnSb_2O_6$), joka on valmistettu kuumentamalla sinkkioksidia ja diantimonitrioksidia 800°C:seen aikavälillä 4 tuntia - 3 viikkoa, jauhamalla kuumennettu seos, hehkuttamalla jauhennettu seos lämpötila-alueella 900-1000°C aikavälillä 4 tuntia - 2 viikkoa, ja jäähdyttämällä vähitellen hehkutettu seos huoneenlämpötilaan. Zeitschrift fuer Kristallographitessa, 98, ss. 185-190 (1987) esitetään havaintotietoja sinkkiantimonaattianhydridin {$Zn(SbO_3)_2$} röntgensädediffraktiosta. American Mineralogist, 40, ss. 64-69 (1955) ja Geological Society of America Memoir, 85, s. 209 (1962) esittävät tuloksia sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$, Ordonezite) röntgensädediffraktiosta.

JP-A-3-267143:ssa (ilmaus "JP-A",johon tämän jälkeen viitataan, tarkoittaa "ei-tutkittua japanilaista patenttijulkaisua") tuodaan esille koostumus, joka käsittää sinkkioksidin ja diantimonipentoksidin, joka koostumus valmistettiin sekoittamalla diantimonipentoksidin hapan vesipitoinen sooli ja emäksinen sinkkikarbonaatti, ZnO/Sb_2O_5-moolisuhteen ollessa alueella 0,5-10 tasaisen dispersiolietteen muodostamiseksi, dekarbonoimalla emäksinen sinkkikarbonaatti lietteessä lämpötila-alueella 50-100°C CO_3/ZnO-moolisuhteeseen alueella 1/5-1/500, ja kuivaamalla liete lämpötila-alueella 150-250°C.

Acta Chemica Scandinaviassa edellä kuvaillussa menetelmässä tuotetaan sinkkiantimonaattianhydridiä sekoittamalla sink-

kioksidia ja diantimonitrioksidia, ja kalsinoimalla seos. Kuvauksessa ei kuitenkaan esitetä saadun sinkkiantimonaattianhydridin partikkelikokoa. Koska tavallisen diantimonitrioksidin primaarinen partikkelikoko on suuri, sinkkiantimonaattianhydridin primaarinen partikkelikoko tällä menetelmällä saatuna on 500 nm tai enemmän. Näin ollen, kun tämäntyyppisiä partikkeleita käytetään palamista ehkäiseviin aineisiin tai savun tukahduttamiseen, ne eivät saa aikaan täysin tyydyttävää vaikutusta. Tämäntyyppiseet partikkelit ovat lisäksi epäedullisia saamatta aikaan soolia edes jauhentamisen avulla, johtuen niiden suuresta primaarisesta partikkelikoosta. JP-A-3-267143:ssa esitetyssä menetelmässä käytetään alhaista kalsinointilämpötilaa niin, että tuotteen primaarinen partikkelikoko on 500 nm tai vähemmän. Siitä huolimatta röntgensädediffraktiossa esiintyy diantimonipentoksidipiikki eikä sinkkiantimonaattianhydridipiikki. Näin ollen sen tuote ei ole sinkkiantimonaattianhydridi.

Tämä keksintö koskee partikkelia, jonka ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, jolla on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne, ja jonka primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm, näiden partikkeleiden muodostamaa soolia ja menetelmää näiden partikkeleiden ja niiden soolin valmistamiseksi.

Tämän keksinnön mukaisen partikkelin ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, jolla on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne, ja jonka primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm.

Tämän keksinnön mukaisten partikkeleiden tuotantomenetelmälle on tunnusomaista se, että sekoitetaan sinkkioksidia ja kolloidista antimonioksidia ZnO/Sb_2O_5-moolisuhteessa alueella 0,8-1,2, jota seuraa seoksen kalsinointi lämpötila-alueella 500-1100°C.

Tämän keksinnön mukaisten partikkeleiden tuotantomenetelmän mukaisesti, kun kolloidinen antimonioksidi on antimonioksidisooli, se sekoitetaan sinkkiyhdisteen kanssa ja seos kuiva-

taan ja kalsinoidaan lämpötila-alueella 500-1100°C tarvittavien partikkeleiden aikaansaamiseksi.

Tässä keksinnössä käytettävä sinkkiyhdiste on yksi tai useampi sinkkiyhdisteistä, joita ovat sinkkihydroksidi, sinkkioksidi, epäorgaanisen hapon sinkkisuola ja orgaanisen hapon sinkkisuola.

Esimerkkejä epäorgaanisten happojen sinkkisuoloista ovat sinkkikarbonaatti, emäksinen sinkkikarbonaatti, sinkkinitraatti, emäksinen sinkkinitraatti, sinkkikloridi, emäksinen sinkkikloridi, sinkkisulfaatti ja emäksinen sinkkisulfaatti. Esimerkkejä orgaanisten happojen sinkkisuoloista ovat sinkkiformaatti, sinkkiasetaatti, sinkkioksalaatti ja emäksinen sinkkioksalaatti. Näitä sinkkiyhdisteitä voi saada kaupallisesti saatavina teollisuuskemikaaleina. Jos kuitenkin käytetään sinkkihydroksidia tai sinkkioksidia, on edullista käyttää sellaisia, joiden primaarinen partikkelikoko on 500 nm tai vähemmän, ja käyttää sinkkihydroksidijauhetta, sinkkioksidijauhetta, sinkkihydroksidisoolia tai sinkkioksidisoolia, joilla on kolloiditason partikkelikoko. On edullisempaa kuitenkin käyttää suolaa, joka sisältää happoryhmän, joka haihtuu kalsinoinnin aikana, karbonaattia, nitraattia tai orgaanisen hapon suolaa. Noita yhdisteitä voidaan käyttää yksin tai seoksessa.

Tässä keksinnössä käytetyn kolloidisen antimonioksidin primaarinen partikkelikoko on 300 nm tai vähemmän ja esimerkkejä sen yhdisteistä ovat diantimonipentoksidisooli, heksa-antimonitridekoksidisooli, diantimonitetroksidihydraattisooli ja kolloidinen diantimonitrioksidi. Diantimonipentoksidisooli voidaan valmistaa tunnetulla menetelmällä, mukaan lukien menetelmä diantimonitrioksidin hapettamiseksi (esitetty JP-B-57-11848:ssa) ("tutkittu JP-patenttijulkaisu"), menetelmä alkalimetalliantimonaatin dealkaloimiseksi ioninvaihtohartsin avulla (esitetty US-4110247:ssä) ja menetelmä natriumantimonaatin käsittelemiseksi hapolla (esitetty JP-A-60-41536:ssa, JP-A-62-182116:ssa). Heksa-antimonitridekoksidisooli voidaan valmistaa menetelmällä diantimonitrioksidin

hapettamiseksi (esitetty JP-A-62-125849:ssä) ja diantimonitetroksidihydraattia voidaan myös valmistaa menetelmällä diantimonitrioksidin hapettamiseksi (esitetty JP-A-52-212298:ssa). Kolloidista diantimonitrioksidia voidaan valmistaa höyryfaasiprosessin avulla (esitetty JP-B-61-3292:ssa). Tässä keksinnössä käytetyn antimonioksidisoolin primaarinen partikkelikoko vaihtelee edullisesti alueella 2-200 nm ja se on edullisesti hapan sooli, joka ei sisällä lainkaan emästä kuten natriumia tai amiinia. Antimonioksidisoolina voidaan käyttää sellaista, joka sisältää antimonioksidia (Sb_2O_5, Sb_6O_{13} tai Sb_2O_4) pitoisuudessa 1-60 paino-%, ja sooli voidaan kuivata vakuumikuivausmenetelmällä tai pakastekuivausmenetelmällä käytettäväksi antimonioksidisoolin kuivattuna tuotteena. Kolloidista antimonioksidia on saatavissa kaupallisena teollisuuskemikaalina diantimonipentoksidisoolimuodossa, diantimonipentoksidijauheena tai ultrapuhtaana diantimonitrioksidijauheena.

Edellä kuvaillun sinkkiyhdisteen ja antimonioksidisoolin sekoittaminen voidaan suorittaa lämpötila-alueella 0-100°C, sekoitusajan vaihdellessa välillä 0,1-30 tuntia käyttäen Satake-sekoitinta, Pfaudler-sekoitinta, dispergointimyllyä tai vastaavaa sekoitinta. Sinkkiyhdisteen sekoittaminen kuivatun antimonioksidisoolin tai kolloidisen diantimonitrioksidin kanssa voidaan suorittaa käyttäen huhmarta, V-muotoista sekoitinta, Henschel-sekoitinta, kuulamyllyä tai vastaavaa sekoitinta.

Tämän keksinnön mukaisesti on edullista sekoittaa sinkkiyhdiste antimonioksidisoolin tai sen kuivatun tuotteen kanssa tai kolloidisen diantimonitrioksidin kanssa ZnO/Sb_2O_5-moolisuhdealueella 0,8-1,2. Tämän keksinnön mukaisesti edellä mainitun seoksen (lietteen), joka sisältää sinkkiyhdisteen ja antimonioksidisoolin, kuivaaminen voidaan suorittaa 500°C:ssa tai sen alapuolella käyttäen sumutuskuivuria, rumpukuivainta, kammioilmankierrätyskuivuria, vakuumikuivuria tai pakastekuivuria. Liete voidaan kuivata myös erottamalla kakku käyttäen imusuodatusyksikköä, keskipakoissuodatusyksikköä tai suotopuristinta, tai edelleen poistamalla liukoiset epäpuh-

taudet (kuten SO_4, joka on vaikea haihduttaa kalsinoinnin aikana) valuttamalla puhdasta vettä lähtöaineista tarvittaessa märän kakun muodostamiseksi ja kuivaamalla kakku lämpötilavälillä huoneenlämpötila - 500°C käyttäen kammiokuivuria tai muuntyyppistä edellä kuvailtua kuivuria. Kuivaus suoritetaan edullisesti 300°C:ssa tai sen alapuolella ottaen huomioon käytettävän kuivurin ominaisuudet tai käytettävä operaatio.

Tämän keksinnön mukaisesti edellä kuvaillun sinkkiyhdisteen ja antimonioksidin sisältävän seoksen, tai edellä kuvaillun sinkkiyhdisteen ja kuivatun antimonioksidisoolin tai kolloidisen diantimonitrioksidin sisältävän seoksen kalsinointi suoritetaan lämpötila-alueella 500-1100°C, edullisesti 500-900°C, aika-alueella 30 minuuttia - 50 tuntia tai edullisesti 2-20 tuntia. Tämä kalsinointi saa aikaan tämän keksinnön mukaiset partikkelit kiinteäfaasisen reaktion avulla.

Tämän keksinnön mukaisesta partikkelista tulee väriltään valkoinen - sinertävän vihreä riippuen kalsinointiolosuhteista.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saatu partikkeli analysoitiin röntgensädediffraktiolla. Tämä analyysi osoitti röntgensädediffraktiopiikin, joka oli identtinen antimonioksidin piikin kanssa ($ZnSb_2O_6$ ASTM n:o 3-0455:ssä ja $Zn(SbO_3)_2$ ASTM n:o 11-214:ssä), joita ASTM:ssa on kuvailtu (Index to the X-ray Powder Data File Inorganic), mutta ei röntgensädediffraktiopiikkiä sinkkioksidille eikä diantimonipentoksidianhydridille, mikä ratkaisi partikkelin rakenteeksi ($ZnSb_2O_6$). Kuitenkin, kalsinointilämpötila-alueella 500-680°C röntgensädediffraktiopiikki esiintyi matalammalla diffraktiokulmapuolella ASTM:ssa kuvaillusta piikissä, mikä viittasi partikkelin avoimeen rakenteeseen. Röntgensädediffraktiopiikin diffraktiokulma sopi myös yhteen ASTM:ssa kuvaillun arvon kanssa silloin, kun kalsinointilämpötila oli 680°C tai enemmän. Tämän keksinnön mukaisen partikkelin differentiaalinen terminen analyysi (DTA-TG) varmisti sen, että partikkelissa ei esiintynyt painohäviötä lämpötilassa, joka vaihteli huo-

neenlämpötilasta 1000°C:seen, ja että partikkelilla oli sinkkiantimonaatin kiderakenne vailla kidevettä.

Tämän keksinnön mukaisen partikkelin tarkastelu läpäisyelektronimikroskoopilla varmisti sen, että partikkelin primaari partikkelikoko oli 5-500 nm, ja että partikkeli oli kolloidinen hienojakoinen partikkeli. Tämän keksinnön mukaisesti määritelty primaarinen partikkelikoko tarkoittaa yksinkertaisen partikkelin läpimittaa ei-ryhmittyneessä tilassa.

Keksinnön mukaisesti on havaittu yllättävä tosiseikka, että kalsinoiden lämpötila-alueella 500-680°C saadulla partikkelilla on resistiivisyys alueella 0,1 KΩ - 1 KΩ ja sähkönjohtokyky elektronijohtavuuden mukaan.

Koska tämän keksinnön mukaisesti saaduilla partikkeleilla esiintyi hyvin lievä sintrausvaikutus kalsinoinnin aikana, ne on helppo jauhentaa tasolle 2 μm tai pienemmiksi silloinkin, kun ne ovat ryhmittyneessä tilassa, käyttämällä kuivajauhatusprosessia kuten sellaista, jossa käytetään Jet-O-Mizeriä, puikkolevymyllyä tai kuulamyllyä. Tämän keksinnön mukaiset partikkelit voivat myös helposti muodostaa vesipitoisen soolin tai orgaanisen liuottimen käsittävän soolin märkäjauhatuksen avulla vedessä tai orgaanisessa liuottimessa käyttäen hiekkajauhinta, kuulamyllyä, homogenisaattoria, dispergointimyllyä tai kolloidimyllyä. Varmistettiin, että tämän keksinnön mukainen partikkeli ei muodostanut sinkkiantimonaattihydraattia edes jauhennettaessa ja kuumennettaessa vedessä, ja että ne säilyttivät sinkkiantimonaattianhydridin kiderakenteen.

Kun tämän keksinnön mukaiset partikkelit märkäjauhetaan orgaanisen liuottimen käsittävän soolin muodostamiseksi, joka sisältää dispergoituneita partikkeleita, sooli voidaan stabiloida lisäämällä tarvittaessa alkyyliamiinia kuten etyyliamiinia, propyyliamiinia, isopropyyliamiinia tai di-isobutyyliamiinia, alkanoliamiinia kuten trietanoliamiinia tai monoetanoliamiinia, diamiinia kuten etyleenidiamiinia tai hydroksikarboksyylihappoa kuten maitohappoa, viinihappoa,

omenahappoa tai sitruunahappoa. Orgaanisena liuottimena voidaan käyttää alkoholia kuten metyylialkoholia, etyylialkoholia, propyylialkoholia tai butyylialkoholia, glykolia kuten etyleeniglykolia, dietyleeniglykolia tai heksyleeniglykolia, sellosolvia kuten etyylisellosolvia tai propyylisellosolvia ja amidia kuten dimetyyliformamidia tai dimetyyliasetamidia. Partikkelikoko edellä kuvaillussa vesipitoisessa soolissa tai orgaanisen liuottimen käsittävässä soolissa on 500 nm tai vähemmän.

Nämä ja muut tämän keksinnön mukaiset yksityiskohdat, näkökohdat ja edut tulevat paremmin ymmärretyiksi viittaamalla seuraavaan kuvaukseen, oheisiin patenttivaatimuksiin ja piirroksiin, joissa

Kuvio 1 on valokuva esimerkin 5 mukaisesti valmistetuista partikkeleista, joka on otettu läpäisyelektronimikroskoopilla suurennuksen ollessa 200 000.

Kuvio 2 on röntgensädediffraktiospektri esimerkin 5 mukaisesti valmistetuista partikkeleista.

Kuvio 3 on valokuva esimerkin 6 mukaisesti valmistetuista partikkeleista, joka on otettu läpäisyelektronimikroskoopilla suurennuksen ollessa 200 000.

Kuvio 4 on röntgensädediffraktiospektri esimerkin 6 mukaisesti valmistetuista partikkeleista.

Mitä tulee tämän keksinnön mukaisten partikkeleiden valmistukseen, silloin kun ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on pienempi kuin 0,8, jonkin verran reagoimatonta antimonioksidia jää tuoteseokseen ja muodostaa epäedullisen seoksen, joka sisältää sinkkiantimonaattianhydridiä ja antimonioksidia. Kun ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde ylittää arvon 1,2, tuotteesta tulee seos, joka sisältää sinkkiantimonaattia ($ZnSb_2O_6$) ja sinkkiantimonaattia ($Zn_7Sb_2O_{12}$), joka myös on epäedullinen.

Keksinnön mukaisesti sinkkiyhdisteen ja kolloidisen antimonioksidin sekoittamisaika on välillä 6 minuuttia - 30 tuntia. Vaikka alle 6 minuutin aika ei ehkä sinänsä ole epäedullinen, on mahdollista, että sekoittuminen voi olla riittämätön. Vaikka myös yli 30 tuntia kestävä sekoitusaika voi olla hyväksyttävä, sellainen tuotantoaika on pitempi kuin on tarpeen ja siten tehoton. Sekoituslämpötila on välillä 0-100°C, alle 0°C:n ollessa epäedullinen johtuen antimonioksidisoolin jäätymisestä. Lämpötila-alue voi olla enemmän kuin 100°C, mutta kun käytetään antimonioksidisoolia, tuotantolaitteisto asettaa rajoituksia, kuten tarpeen käyttää autoklaavia jne.

Tässä keksinnössä, sinkkiyhdisteen ja antimonioksidisoolin sisältävän seoksen tai sinkkiyhdisteen ja kuivatun antimonioksidisoolin tai kolloidisen diantimonitrioksidin sisältävän seoksen kalsinointilämpötila on alueella 500-1100°C. Kun lämpötila on alle 500°C se on epäedullista, koska kiinteäfaasinen reaktio ei toteudu ja tämän keksinnön mukaisia partikkeleita ei muodostu. Jos lämpötila on yli 1100°C, diantimonipentoksidin haihtumista pyrkii tapahtumaan kalsinointivaiheessa ja karkearakeisia partikkeleita pyrkii esiintymään sintrauksen yhteydessä, tämän ollessa sen vuoksi myös epäedullista.

Soolin valmistaminen lähtöaineeksi
Tuotantoesimerkki I

2630 grammaa natriumantimonaattia dispergoitiin 12000 grammaan vettä ja 2570 grammaa 35 %:ista HCl:ää lisättiin seokseen sekoittaen, minkä jälkeen seos kuumennettiin 30°C:seen 3 tunnin kuluessa, jotta komponentit saataisiin reagoimaan. Aikaansaatu diantimonipentoksidigeeliliete suodatettiin imulla ja pestiin lisäämällä 15000 grammaa 3,5 %:ista HCl:n vesiliuosta ja lisäksi 54000 grammaa vettä. 2880 grammaa saatua diantimonipentoksidin märkää kakkua dispergoitiin 10250 grammaan vettä. Suspensioon lisättiin 96 grammaa 85 %:ista fosforihappoa, ja suspensio kuumennettiin sen jälkeen 80°C:seen 2 tunnin kuluessa peptisaation aikaansaamiseksi. Tuloksena saadun soolin ominaispaino oli 1,132, pH-arvo oli

1,75, viskositeetti 2,3 senttipoisia, Sb_2O_5-pitoisuus 12,8 paino-%, P_2O_5-pitoisuus 0,45 paino-% ja Na_2O-pitoisuus 0,02 paino-%. Soolin sisältämiä partikkeleita tarkasteltiin läpäisyelektronimikroskoopilla ja partikkelikoko todettiin alueelle 10-20 nm ja partikkelin spesifiseksi pinta-alaksi määritettiin BET-menetelmällä 105 m^2/g.

Tuotantoesimerkki II

1300 grammaa diantimonitrioksidia (tuottajana Mikuni Seiren Co., Ltd) dispergoitiin 5587 grammaan vettä ja seokseen lisättiin 953,7 grammaa 35 %:ista vetyperoksidin vesiliuosta, joka seos kuumennettiin sitten 90-100°C:seen aineosien reagoimiseksi 2 tunnin kuluessa diantimonipentoksidisoolin aikaansaamiseksi. Saadun soolin ominaispaino oli 1,198, pH-arvo oli 1,80, viskositeetti 19,5 senttipoisia ja Sb_2O_5-pitoisuus 18,4 paino-%. Soolin sisältämiä partikkeleita tarkasteltiin läpäisyelektronimikroskoopilla ja partikkelikoko todettiin alueelle 20-30 nm ja partikkelin spesifiseksi pinta-alaksi määritettiin BET-menetelmällä 55,0 m^2/g.

Suoritusmuoto 1

1500 grammaa vettä lisättiin laimentamaan 6000 grammaa diantimonipentoksidisoolia (ominaispaino 1,132, Sb_2O_5-pitoisuus 12,8 paino-%), joka oli valmistettu tuotantoesimerkin I mukaisesti. Seos kuumennettiin sitten 85°C:seen. Sen jälkeen seokseen lisättiin sekoittaen 276 grammaa emäksistä sinkkikarbonaattia ($3ZnCO_3x4Zn(OH)_2$), tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd., ja joka sisälsi 70 paino-% muutettuna ZnO:ksi). Seos kuumennettiin edelleen 92°C:seen ja sitä sekoitettiin 4,5 tuntia lietteen valmistamiseksi. Liete sisälsi 2,48 paino-% ZnO:ta ja 9,87 paino-% Sb_2O_5:a ja ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde oli 1,0. Liete haihdutettiin sen jälkeen kuumailmakiertokuivurissa 150°C:ssa, jolloin saatiin kuivattu tuote. Kuivattu tuote analysoitiin röntgensädediffraktion avulla ja havaittiin, että sen piikki sopi yhteen diantimonipentoksidihydraatin ($Sb_2O_5xH_2O$) piikin kanssa. Kuivattu tuote jauhettiin huhmaressa ja tuloksena saatu jauhe kalsi-

noitiin 700°C:seen 4 tunnin kuluessa. Saatu vaalean harmaa jauhe analysoitiin röntgensädediffraktion avulla ja varmistettiin, että sen piikki sopi yhteen sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) piikin kanssa. Jauhe jauhettiin Jet-O-Mizerissä, jolloin saatiin hienojakoista jauhetta, jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 1,2 µm, määritettynä laitteella partikkelikokojakauman mittaamiseksi keskipakosedimentaatiomenetelmällä. Hienojakoisen jauheen spesifinen pinta-ala oli 10,4 m^2/g, määritettynä BET-menetelmällä, ja spesifisestä pinta-alasta laskettu partikkelikoko oli 89 nm. Tarkastelu läpäisyelektronimikroskoopilla osoitti, että partikkelit olivat kolloidisia partikkeleita, joilla oli neliöpylvään muoto ja primaarinen partikkelikoko oli 50-150 nm.

Suoritusmuoto 2

400 grammaa vettä lisättiin laimentamaan 1171,0 grammaa diantimonipentoksidisoolia (ominaispaino 1,198, Sb_2O_5-pitoisuus 18,4 paino-%), joka oli valmistettu tuotantoesimerkki II:n mukaisesti. Seokseen lisättiin 77,44 grammaa emäksistä sinkkikarbonaattia (tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd. ja sisälsi 70 paino-% muutettuna ZnO:ksi) ja sekoitettiin 3 tunnin ajan huoneenlämpötilassa (25°C). Liete sisälsi 3,29 paino-% ZnO:a ja 13,07 paino-% Sb_2O_5:a ja ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde oli 1,0. Liete kuivattiin sen jälkeen sumutuskuivurilla, jolloin saatiin kuivaa jauhetta. Kuiva jauhe analysoitiin röntgensädediffraktiolla ja havaittiin, että piikki sopi yhteen diantimonipentoksidihydraatin ($Sb_2O_5xH_2O$) piikin kanssa. Kuivattu jauhe kalsinoitiin 800°C:ssa sähköuunissa 12 tunnin kuluessa. Saatu vaalean harmaa jauhe analysoitiin röntgensädediffraktion avulla ja varmistettiin, että piikki sopi yhteen sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) piikin kanssa. Jauhe jauhettiin iskupuikkomyllyssä, jolloin saatiin hienojakoista jauhetta, jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 1,5 µm, määritettynä laitteella partikkelikokojakauman mittaamiseksi keskipakosedimentaatiomenetelmällä. Hienojakoisen jauheen spesifinen pinta-ala oli 20 m^2/g, määritettynä BET-menetelmällä ja spesifisestä pinta-alasta laskettu partikkelikoko oli 46 nm. Tarkastelu läpäisyelekt-

ronimikroskoopilla osoitti, että partikkelit olivat kolloidisia partikkeleita, joilla oli neliöpylvään muoto ja primaarinen partikkelikoko oli 30-100 nm.

Suoritusmuoto 3

3711 grammaa tuotantoesimerkki II:n mukaisesti valmistettua diantimonipentoksidisoolia (Sb_2O_5-pitoisuus 18,4 paino-%) laimennettiin lisäämällä 3400 grammaa vettä. 220,9 grammaa emäksistä sinkkikarbonaattia (tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd. ja sisälsi 70 paino-% muutettuna ZnO:ksi) lisättiin seokseen sekoituksessa. Seos kuumennettiin edelleen 95°C:seen ja sitä sekoitettiin 6 tuntia lietteen valmistamiseksi. Liete sisälsi 2,11 paino-% ZnO:a ja 9,31 paino-% Sb_2O_5:a ja sen ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde oli 0,90. Liete haihdutettiin sen jälkeen kuumailmakiertokuivurissa 150°C:ssa, jolloin saatiin kuivattu tuote. Kuivattu tuote jauhettiin huhmaressa ja kalsinoitiin sähköuunissa 620°C:ssa 12 tuntia, jolloin saatiin sinertävän vihreää jauhetta. Jauhe analysoitiin röntgensädediffraktiolla ja todettiin, että sen piikki sopi yhteen sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) piikin kanssa. Jauheen spesifinen pinta-ala oli 35 m^2/g, määritettynä BET-menetelmällä ja spesifisestä pinta-alasta laskettu partikkelikoko oli 26 nm. Tarkastelu läpäisyelektronimikroskoopilla osoitti, että partikkelit olivat kolloidisia partikkeleita, joilla oli neliöpylvään muoto ja primaarinen partikkelikoko oli 20-50 nm.

Suoritusmuoto 4

3711 grammaa tuotantoesimerkki II:n mukaisesti valmistettua diantimonipentoksidisoolia (Sb_2O_5-pitoisuus 18,4 paino-%) laimennettiin lisäämällä 3400 grammaa vettä. 280,7 grammaa emäksistä sinkkikarbonaattia (tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd. ja sisälsi 70 paino-% muutettuna ZnO:ksi) lisättiin seokseen sekoituksessa. Seos kuumennettiin edelleen 95°C:seen ja sitä sekoitettiin 4,5 tuntia lietteen valmistamiseksi, joka sisälsi 2,66 paino-% ZnO:a ja 9,24 paino-% Sb_2O_5:a ja sen ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde oli 1,14. Liete haihdutet-

tiin sen jälkeen kuumailmakiertokuivurissa 150°C:ssa, jolloin saatiin kuivattu tuote. Kuivattu tuote jauhettiin huhmaressa ja kalsinoitiin sähköuunissa 620°C:ssa 12 tuntia, jolloin saatiin sinertävän vihreää jauhetta. Jauhe analysoitiin röntgensädediffraktiolla ja todettiin, että sen piikki sopi yhteen sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) piikin kanssa. - Jauheen spesifinen pinta-ala oli 30 m^2/g, määritettynä BET-menetelmällä ja spesifisestä pinta-alasta laskettu partikkelikoko oli 31 nm. Tarkastelu läpäisyelektronimikroskoopilla osoitti, että partikkelit olivat kolloidisia partikkeleita, joilla oli neliöpylvään muoto ja primaarinen partikkelikoko oli 20-70 nm.

Suoritusmuoto 5

3600 grammaa tuotantoesimerkki II:n mukaisesti valmistettua diantimonipentoksidisoolia (Sb_2O_5-pitoisuus 18,4 paino-%) laimennettiin lisäämällä 3000 grammaa vettä. 238,1 grammaa emäksistä sinkkikarbonaattia (tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd. ja sisälsi 70 paino-% muutettuna ZnO:ksi) lisättiin seokseen sekoituksessa. Seos kuumennettiin edelleen 100°C:seen ja sitä sekoitettiin 11 tuntia lietteen valmistamiseksi, joka sisälsi 2,44 paino-% ZnO:a ja 9,69 paino-% Sb_2O_5:a ja sen ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde oli 1,0. Liete suodatettiin imulla ja huuhdeltiin sen jälkeen vedellä märän kakun saamiseksi. Märkä kakku haihdutettiin sen jälkeen kuumailmakiertokuivurissa 150°C:ssa, jolloin saatiin kuivattu tuote. Kuivattu tuote jauhettiin Henschel-sekoittimessa jauheen valmistamiseksi, joka analysoitiin röntgensädediffraktiolla ja todettiin, että sen piikki sopi yhteen sinkkiantimonaattianhydraatin ($Sb_2O_5xH_2O$) piikin kanssa eikä sisältänyt muita piikkejä. Saatu jauhe kalsinoitiin sähköuunissa 630°C:ssa 13 tunnin ajan sinertävän vihreän jauheen valmistamiseksi. Jauhe analysoitiin röntgensädediffraktiolla ja todettiin, että sen piikki sopi yhteeen sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) piikin kanssa. 100 kg/cm^2 paineessa muovauspuristetussa jauheessa osoitettiin johtokyky, jonka spesifinen resistiivisyys oli 100 Ωcm. 118 grammaa jauhetta lisättiin 400 grammaan vettä ja dispergoitiin lasihelmien kanssa (2-3 mm läpimital-

taan) kuulamyllyssä 96 tunnin ajan, minkä jälkeen lasihelmet erotettiin, jolloin saatiin vesipitoista soolia 1131,2 grammaa, joka sisälsi partikkeleita, joilla oli sinkkiantimonaattianhydridin kiderakenne. Saatu vesipitoinen sooli väkevöitiin 522 grammaksi pyöröhaihduttajalla. Saadulla väkevöidyllä vesipitoisella soolilla oli läpikuultava sinivihreä väri ja ominaispaino oli 1,228, pH-arvo oli 8,32, viskositeetti 2,0 senttipoisia, johtokyky 411 µs/cm ja ($ZnSb_2O_6$)-pitoisuus 22,6 paino-%. Sooli oli pysyvä yhden kuukaudn ajan lämpötilassa 50°C. Soolia tarkasteltiin läpäisyelektronimikroskoopin avulla (kuvio 1) ja sen primaarinen partikkelikoko oli alueella 10-50 nm. Fotometri partikkelikokojakauman mittaamiseksi valonsirontamenetelmän avulla osoitti partikkelikooksi 97,5 nm, ja laite partikkelikokojakauman mittaamiseksi keskipakosedimentaation avulla osoitti partikkelikooksi 70 nm. Soolista kuivatun tuotteen spesifinen pinta-ala, mitattuna BET-menetelmällä, oli 37,6 m^2/g, ja partikkelikoko, lasketuna spesifisestä pinta-alasta, oli 25 nm.

Suoritusmuoto 6

Tuotantoesimerkissä II valmistettua diantimonipentoksidisoolia kuivattiin sumutuskuivurissa. 385,6 grammaa kuivattua diantimonipentoksidia (joka sisälsi 90 paino-% Sb_2O_5:a) sekoitettiin 125,2 gramman kanssa emäksistä sinkkikarbonaattia (tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd. ja sisälsi 70 paino-% muutettuna ZnO:ksi) V-muotoisessa sekoittimessa 30 minuutin ajan. Seoksen ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde oli 1,0. Seos kalsinoitiin sen jälkeen sähköuunissa 700°C:ssa 8 tunnin ajan, jolloin saatiin valkoista jauhetta, joka analysoitiin röntgensädediffraktion avulla, joka varmisti, että piikki sopi yhteen sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) piikin kanssa. Jauhe jauhettiin iskupuikkomyllyssä, jolloin saatiin hienojakoista jauhetta, jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 1,2 µm (määritettynä laitteella, joka mittaa partikkelikokojakauman keskipakosedimentaation avulla). 150 grammaa hienojakoista jauhetta lisättiin 450 grammaan vettä ja dispergoitiin lasihelmien kanssa (2-3 mm läpimitaltaan) kuulamyllyssä 120 tunnin ajan. Sen jälkeen lasihelmet erotettiin,

jolloin saatiin vesipitoista soolia 1300 grammaa, joka sisälsi partikkeleita, joilla oli sinkkiantimonaattianhydridin kiderakenne. Saadulla vesipitoisella soolilla oli valkoinen väri ja ominaispaino 1,100, pH-arvo oli 5,58, viskositeetti 3,1 senttipoisia, johtokyky 1450 μs/cm ja ($ZnSb_2O_6$)-pitoisuus 11,5 paino-%. Soolia tarkasteltiin läpäisyelektronimikroskoopilla (kuvio 3), joka varmisti primaaripartikkelikokoalueeksi 20-100 nm. Fotometri partikkelikokojakauman mittaamiseksi valonsirontamenetelmän avulla osoitti partikkelikooksi 432 nm, ja laite partikkelikokojakauman mittaamiseksi keskipakosedimentaation avulla osoitti partikkelikooksi 280 nm. Soolin spesifinen pinta-ala, mitattuna BET-menetelmällä, oli 25 m^2/g, ja partikkelikoko, laskettuna spesifisestä pinta-alasta, oli 37 nm.

Vertailuesimerkki 1

Suoritusmuodon 2 mukaisesti valmistettu esikalsinoitu jauhe kalsinoitiin sähköuunissa 450°C:ssa 15 tuntia, jolloin saatiin keltaista jauhetta. Jauhetta tarkasteltiin röntgensädediffraktiolla, joka varmisti, että sen piikki sopi yhteen diantimonipentoksidin (Sb_2O_5) piikin kanssa eikä sinkkiantimonaattianhydridin muodostumista havaittu.

Vertailuesimerkki 2

Tuotantoesimerkki II:n mukaisesti valmistettua diantimonipentoksidisoolia (Sb_2O_5-pitoisuus 18,4 paino-%) laimennettiin lisäämällä 400 grammaa vettä. 54,2 grammaa emäksistä sinkkikarbonaattia (tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd. ja sisälsi 70 paino-% muutettuna ZnO:ksi) lisättiin seokseen sekoituksessa. Seosta sekoitettiin 6 tuntia 95°C:ssa lietteen valmistamiseksi, joka sisälsi 2,33 paino-% ZnO:a ja 13,3 paino-% Sb_2O_5:a ja sen ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde oli 0,70. Liete haihdutettiin sen jälkeen kuumailmakiertokuivurissa 150°C:ssa, jolloin saatiin kuivattu tuote. Kuivattu tuote jauhettiin huhmaressa ja kalsinoitiin sähköuunissa 800°C:ssa 12 tuntia, jolloin saatiin vaalean harmaata jauhetta. Jauhe analysoitiin röntgensädediffraktiolla, joka osoitti sinkkian-

timonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) ja diantimonitetroksidin (Sb_2O_4) piikit, jotka olivat muodostuneet diantimonipentoksidiylimäärän deoksidaation kautta, ja varmistettiin, että tuote on näiden kahden yhdisteen seos.

Vertailuesimerkki 3

58,8 grammaa diantimonitrioksidia (Lucette Inc.'in kaupallinen tuote, valkoinen laatu, BET-menetelmällä määritetty spesifinen pinta-ala 1,0 m^2/g, primaarinen partikkelikoko 0,6 µm) sekoitettiin 16,3 gramman kanssa sinkkioksidia (tuottajana Sakai Chemical Industry Co., Ltd., Zinc white n:o 1, BET-menetelmällä määritetty spesifinen pinta-ala 4,2 m^2/g, primaarinen partikkelikoko 0,5 µm) huhmaressa. Seos kalsinoitiin sen jälkeen sähköuunissa 700°C:ssa 12 tunnin ajan, jolloin saatiin osittain sintrautunutta vaalean harmaata jauhetta. Jauhe analysoitiin röntgensädediffraktion avulla, ja todettiin, että piikki sopi yhteen sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) piikin kanssa. Jauheen BET-menetelmällä määritetty spesifinen pinta-ala oli kuitenkin 1,0 m^2/g ja spesifisestä pinta-alasta laskettu primaarinen partikkelikoko oli 920 nm.

Tämän keksinön mukainen partikkeli on hienojakoinen partikkeli, jonka primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm, ja hienojakoisen partikkelin ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, ja jolla on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne.

Tämän keksinnön mukainen sinkkiantimonaattianhydridi toimii palamista ehkäisevänä aineena ja on peräisin diantimonipentoksidista. Kun sinkkiantimonaattianhydridiä käytetään orgaanisen halidin kanssa yhdessä olefiinihartsin kuten polyetyleenin ja polypropyleenin, styreenihartsin kuten polystyreenin, iskua vastustavan polystyreenin, akryylinitriilistyreenihartsin ja akryylinitriili-butadieeni-styreenihartsin (ABS-hartsin), akryylihartsin, polykarbonaatin, polyesterin kuten polyetyleenitereftalaatin ja polybutyleenitereftalaatin, polyasetaalin, polyfenyleenioksidin, polysulfonin, termoplastisen hartsin kuten polyamidin, epoksihartsin, fenoli-

hartsin, lämpökovettuvan hartsin kuten tyydyttämättömän polyesterihartsin ja polyuretaanihartsin kanssa, tai kun sinkkiantimonaattianhydridiä lisätään halogeenia sisältävään vinyylihartsiin, modakryylikuituun tai polyvinyylikloridikuituun, näistä hartseista tulee palamista estäviä aineita.

Tämän keksinnön mukainen partikkeli toimii lisäksi savun tukahduttajana, joka saa alkunsa sinkkioksidista halogeenia sisältävään hartsiin. Koska tämän keksinnön mukaisella partikkelilla on sähkönjohtokykyä, niitä voidaan käyttää muovimuotojen ja -kalvojen, muovikuitujen, lasin ja papereiden antistaattisena aineena. Erityisesti, koska tämän keksinnön mukaisia partikkeleita sisältävällä soolilla on suuri läpikuultavuus, sitä voidaan käyttää läpinäkyvänä antistaattisena aineena, kovapinnoitusaineena, jolla on suuri reflektiivisyysindeksi, tai heijastusta vastustavana aineena, käytettäessä yhdessä silaanitartunta-ainetta sisältävän osittain hydrolysoidun nesteen, etyylisilikaattia tai metyylisilikaattia sisältävän hydrolysoidun nesteen kanssa, tai sekoitettuna hartsiemulsioon tai ultraviolettikovettuvaan hartsiin. Koska soolilla on sähkönjohtokykyä, sitä voidaan käyttää sähköisenä viskoosina aineena dispergoimalla se silikoniöljyyn tai vastaavaan aineeseen. Sitä voidaan käyttää myös keraamisena vastuksena. Tämän keksinnön mukaisen partikkelin primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm, ja erityisesti sen soolilla on dispersio-ominaisuus, joka on hyvin lähellä yksittäisen primaarisen partikkelin vastaavaa. Soolia voidaan siten käyttää pintakäsittelyaineena metalleihin, erityisesti korroosion estäjänä sinkkiä sisältäviin teräslevyihin, sekoitettuna kromikromaatin vesiliuokseen tai orgaaniseen hartsinesteeseen, ja mikrotäyteaineena sinkkipinnoitteen oksididispergoinnissa. Sooli on myös käyttökelpoinen käsittelyaineena papereihin ja kuituihin ja syttymättömänä maalina. Tämän keksinnön mukaista partikkelia käytetään myös mikrotäyteaineena metallien, muovien ja keramiikka-aineiden komposiitteina.

1. Sähköä johtava partikkeli, **tunnettu** siitä, että sen ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, sillä on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne, ja primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm.

2. Pysyvä sähköä johtavia partikkeleita sisältävä sooli, **tunnettu** siitä, että ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, sillä on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne, ja primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm.

3. Menetelmä sähköä johtavien partikkeleiden valmistamiseksi, joiden ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, joilla on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne, ja joiden primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm, **tunnettu** siitä, että menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

sinkkiyhdiste sekoitetaan kolloidisen antimonioksidin kanssa ZnO/Sb_2O_5-moolisuhdealueella 0,8-1,2; ja

seos kalsinoidaan sen jälkeen lämpötila-alueella 500-680 °C 2-20 tunnin ajan.

4. Menetelmä pysyvän soolin valmistamiseksi, joka sisältää partikkeleita, joiden ZnO/Sb_2O_5-moolisuhde on alueella 0,8-1,2, joilla on sinkkiantimonaattianhydridin ($ZnSb_2O_6$) kiderakenne, ja joiden primaarinen partikkelikoko on alueella 5-500 nm, **tunnettu** siitä, että menetelmä käsittää patenttivaatimuksessa 3 kuvaillulla tuotantomenetelmällä valmistettujen partikkeleiden märkäjauhatuksen liuottimessa.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään vähintään yhtä sinkkiyhdistettä joukosta sinkkihydroksidi, sinkkioksidi, epäorgaanisen hapon sinkkisuola ja orgaanisen hapon sinkkisuola.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sinkkiyhdiste on ainakin yksi joukosta sinkkihydroksidi, sinkkioksidi, sinkkikarbonaatti, emäksinen sinkkikarbonaatti, sinkkinitraatti, emäksinen sinkkinitraatti, sinkkikloridi, emäksinen sinkkikloridi, sinkkisulfaatti, emäksinen sinkkisulfaatti, sinkkiformaatti, sinkkiasetaatti, sinkkioksalaatti ja emäksinen sinkkioksalaatti.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 3, 5 tai 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetyn kolloidisen antimonioksidin primaarinen partikkelikoko on 300 nm tai vähemmän.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 3, 5, 6 tai 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetyn kolloidisen antimonioksidin primaarinen partikkelikoko on alueella 2-300 nm ja se on muodostettu diantimonipentoksidisoolista, diantimonipentoksidijauheesta, diantimonitrioksidijauheesta tai niiden seoksesta.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sinkkiyhdisteenä käytetään sinkkikarbonaattijauhetta, emäksistä sinkkikarbonaattijauhetta, sinkkihydroksidijauhetta tai -soolia, joiden primaarinen partikkelikoko on 500 nm tai vähemmän, sinkkioksidijauhetta tai -soolia, jonka primaarinen partikkelikoko on 500 nm tai vähemmän, tai niiden seosta, ja että kolloidisena antimonioksidina käytetään diantimonipentoksidisoolia, jonka primaarinen partikkelikoko on 2-300 nm.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen sähköä johtavan partikkelin käyttö sähkövastuksena tai antistaattisena aineena muovissa tai lasissa.

FIG. 2

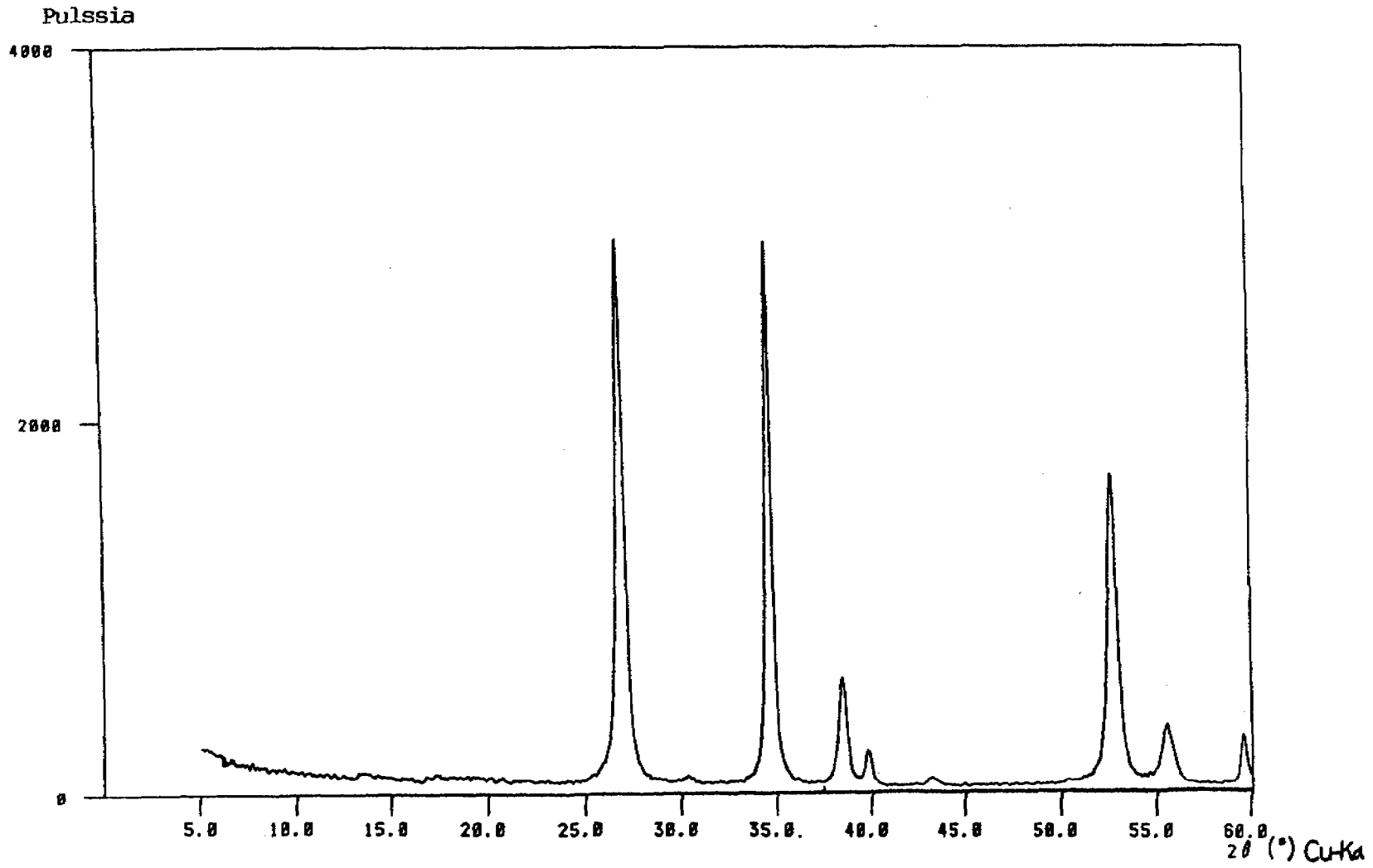
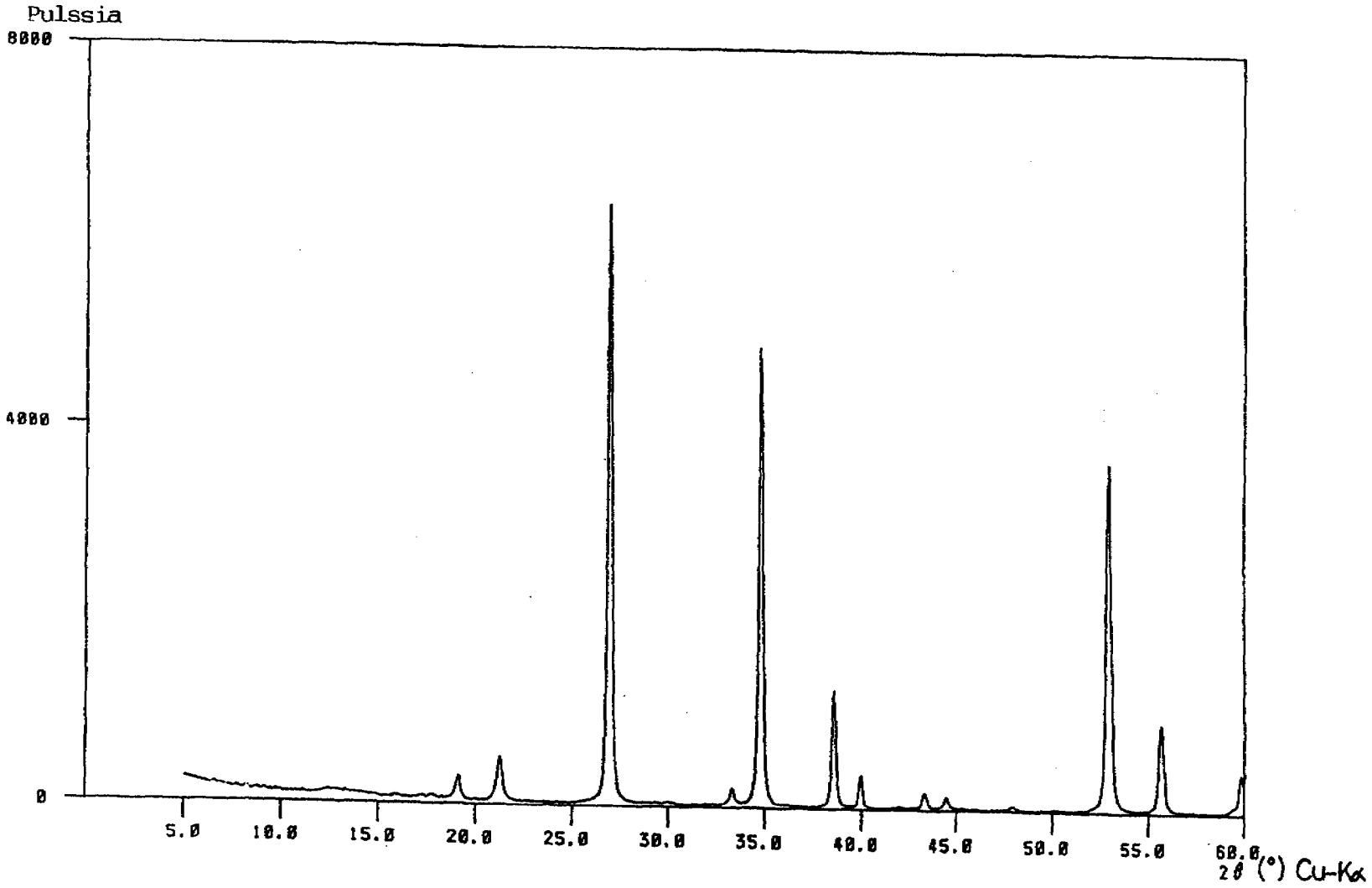

Pulssia
4000
2000
0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0.
40.0
45.0
50.0
55.0
60.0
2θ (°) Cu-Kα

FIG. 4


Pulssia
8000
4000
0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
45.0
50.0
55.0
60.0
2θ (°) Cu-Kα