



(12) **PATENTTIJULKAISU**  
**PATENTSKRIFT**

(10) **FI 124294 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

13.06.2014

(51) Kv.lk. - Int.kl.

**C09C 1/36** (2006.01)  
**C01G 23/053** (2006.01)  
**C09D 5/29** (2006.01)  
**C09D 15/00** (2006.01)

**SUOMI – FINLAND**

**(FI)**

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS**  
**PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN**

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20070618

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

16.08.2007

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

16.08.2007

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

17.02.2009

(73) Haltija - Innehavare

1 • **Sachtleben Pigments Oy**, Titaanitie, 28840 PORI, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • **Lamminmäki, Ralf-Johan**, Vanha-Uvila, SUOMI - FINLAND, (FI)  
2 • **Latva-Nirva, Esa**, Düsseldorf, SAKSA, (DE)  
3 • **Linho, Riitta**, Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)  
4 • **Niinimäki, Johanna**, Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)  
5 • **Vehmanen, Visa**, Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

**Berggren Oy Ab**, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä hyvin dispergoituvan mikrokiteisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, tuote ja sen käyttö**

**Förfarande för framställning av en väl dispergerande mikrokristallin titandioxidprodukt, produkt och användning av densamma**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 0444798 A2, WO 03/068682 A1, WO 01/12555 A2, WO 2005/049496 A2, FI 57124 C, JP 2005187543 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää hyvin dispergoituvan, rutiilimuotoisen, mikrokiteisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, menetelmällä valmistettua tuotetta ja tuotteen avulla aikaansaatua efektimaalia ja lakkaa. Menetelmässä titaanidioksidilähtöaine käsitellään ensin emäksellä alkaliseen pH arvoon, jonka jälkeen se käsitellään hapolla suolahappopitoisuuteen 8-30 g/l, neutraloidaan, valmennetaan ja kalsinoidaan. Valmistusmenetelmälle on tunnusomaista erityisesti valmennuskemikaalin käyttö ennen kalsinointivaihetta dispergoituvuuden parantamiseksi.

Uppfinningen avser ett förfarande för att framställa en rutil-formad, mikrokristallin titandioxidprodukt med god dispergeringsförmåga, en produkt som framställs med förfarandet, samt effektmålfärg och lack som åstadkommit med hjälp av produkten. Vid förfarandet behandlas ett titandioxidutgångsämne först med en bas till ett alkaliskt pH-värde, varefter det behandlas med syra till en saltsyrahalt mellan 8-30 g/l, neutraliseras, prepareras och kalcineras. Framställningsförfarandet kännetecknas särskilt av användning av en prepareringskemikalie före kalcineringskedet för att förbättra dispergeringsförmågan.

## **Menetelmä hyvin dispergoituvan mikrokiteisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, tuote ja sen käyttö**

5 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää hyvin dispergoituvan, rutiilimuotoisen, mikrokiteisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, menetelmällä aikaansaatu tuotetta ja tuotteen avulla saatavaa efektimaalia ja puulakkaa.

### **Tekniikan taso**

10 Mikrokiteisen titaanioksidin ominaisuudet poikkeavat valkoisena pigmenttinä tunnetun tavanomaisen, pigmenttäriseisen titaanidioksidin ominaisuuksista. Erot johtuvat kidekoon erilaisuudesta, sillä mikrokiteisen titaanioksidin kidekoko (10-100nm) on noin 5-10 kertaa pienempi kuin tavanomaisen titaanidioksidin (160-250nm). Kidekoon pienetessä titaanidioksidin peittokyky näkyvän valon alueella katoaa ja pigmentistä tulee läpinäkyvä. Toisaalta UV-säteilyn läpäisevyys pienenee. Mikroki-  
15 teinen titaanidioksidi soveltuu siis hyvin UV-suoja-aineeksi. Pienen kidekoon ja suuren ominaispinta-alan ansiosta mikrokiteisellä titaanidioksidilla on käyttöä esimerkiksi kosmetiikassa, katalyyteissä, keraamimateriaaleissa ja efektipigmentteinä maaleissa.

20 Mikrokiteisen titaanidioksidin valmistuksessa on vaikeutena tavoitellun kide- ja hiukkaskokojakauman, jossa tavoiteltu kokojakauma pitää sisällään sekä keskimääräisen koon että kapean kokojakauman leveyden, aikaansaaminen, säätäminen ja säilyttäminen läpi prosessin. Titaanidioksidituotteen puhtauden ja kide- ja hiukkaskokojakauman kontrolloiminen ovat tärkeitä tekijöitä arvioitaessa eri valmistusmenetelmiä. Lisäksi valmistusprosessien on oltava energeettisesti ja taloudellisesti edullisia sekä ympäristöystävällisiä.

25  $TiO_2$  voi esiintyä kolmessa eri kidemuodossa. Rutiili on stabiili muoto korkeissa lämpötiloissa. Anataasi on vallitseva muoto alhaisissa lämpötiloissa. Alhaisissa lämpötiloissa voi esiintyä myös brookite-muotoa, jota yleensä löytyy vain ortorombisella kidemuodolla esiintyvistä mineraaleista. Rutiili tunnetaan kestävimpanä kidemuotona ja sen UV-säteilyn läpäisevyys on pienempi kuin anataasin.

30 Tunnetusti on helpompaa valmistaa anataasin ja rutiilin seoksia kuin puhdasta rutiilia. Kalsinoimalla anataasimuotoista titaanidioksidia ns. rutiilovien kemikaalien, kuten esimerkiksi sinkki, läsnäollessa saadaan alhaisemmissakin lämpötiloissa syntymään anataasin ja rutiilin seosta.

Mikrokiteistä titaanidioksidia voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä joko kaasufaasi- tai saostustekniikalla. Titaanilähteenä voi olla esim. titaanitetrakloridi, titaanialkoksidi tai ilmeniitistä valmistettu titaanihydraatti. Rutiilin valmistamiseen on patentoitu useita saostusmenetelmiä, joista muutamiin on viitattu hakijan aikaisemmassa patenttijulkaisussa EP0444798.

Patenttijulkaisussa EP0444798 on esitetty menetelmä mikrokiteisen titaanidioksidin valmistamiseksi, jossa ensimmäisessä vaiheessa titaanidioksidihydraatti käsitellään emäksellä alkaliseseen pH arvoon ja toisessa vaiheessa käsittelyä jatketaan suolahapolla siten, että lopullinen suolahappopitoisuus säädetään välille 8-25 g/l. Kolmannessa vaiheessa hapan seos neutraloidaan emäksellä, joka neutraloitu reaktioseos voidaan jälkikäsitellä esimerkiksi kalsinoimalla. Toisen vaiheen suolahappopitoisuutta säätämällä voitiin kolmannen vaiheen neutralointi suorittaa tavallista alhaisempaan pH-arvoon 4-6, jolloin saatiin aikaan käyttökelpoisia rutiilikiteitä, joilla on alle 100nm:n kidekoko, kuten 25nm, ja sopiva kidekokojakauma, kuten esimerkkien mukaisesti välillä 10-50nm, joka on säädettävissä kalsinointiparametrien avulla. Menetelmällä voidaan myös säästää prosessivaiheissa tarvittavien kemikaalien määrässä. Hyvin dispergoituvan tuotteen tekeminen näin saadusta titaanidioksidista vaatii kuitenkin tyypillisesti useita jauhatuskertoja ennen jälkikäsitteilyä tai sen aikana. Tämä kuluttaa oleellisesti energiaa ylimääräisinä prosessivaiheina ja korottaa siten tuotantokustannuksia.

Jauhautuvuuden kautta vaikutetaan myös olennaisesti lopputuotteen laatuominaisuuksiin. Hyvän dispergoituvuuden ohella useissa sovelluksissa vaaditaan pienen kidekoon lisäksi kapeaa tai hallittua kidekokojakaumaa, johon olennaisesti vaikuttaa jauhautuvuus.

Pigmentäärisen titaanidioksidin valmistuksessa käytetään tunnetusti valmennuskemikaaleja erityisesti estämään tai kiihdyttämään titaanidioksidin rutiiloitumista ja parantamaan kalsinoidun tuotteen jauhautuvuutta. Rutiilimuotoisen mikrokiteisen titaanidioksidin valmistuksessa ei näin ole menetelty. Syitä tähän ovat ensinnäkin se, että tällöin kalsinointiin syötettävä massa on jo valmiiksi rutiilimuotoista eli kidemuodon muutosta ei siis ole ollut tarpeen ohjata kalsinoinnissa. Toinen syy on ollut se, että mikrokiteisen titaanidioksidin kalsinoinnissa käytetyt lämpötilat ovat alhaisemmat kuin pigmentäärisen titaanidioksidin valmistuksessa. Alhaisemman kalsinointilämpötilan vuoksi perinteisesti kalsinoinnissa käytetyt useimmiten sulfaattipohjaiset valmennuskemikaalisuolat eivät hajoa mikrokiteisen titaanidioksidin kalsinoinnissa, kuten tapahtuu kalsinoitaessa pigmentääristä titaanidioksidia, jolloin nämä suolat jäävät mikrokiteisen titaanidioksidin kalsinoinnista saatavaan

tuotteeseen. On tunnettua, että nämä lopputuotteen sulfaattijäämät kalsinoidussa mikrokiteisessä titaanidioksidituotteessa huonontavat merkittävästi sen dispergoitavuutta.

5 Patenttijulkaisussa CA962142 on tuotu esiin pienikiteisen titaanidioksidin valmistusmenetelmä, jossa ilmeniitistä valmistettua titaanihydraattimassaa käsitellään natriumhydroksidilla titaanihydraattikakuksi. Aluksi pH säädetään välille 2,8–3,0 suolahapolla ja keiton myöhemmässä vaiheessa hapon ja titaanidioksidin suhde säädetään arvoon 0,26. Keiton lopuksi liete neutraloidaan ammoniakilla pH-arvoon 6,5. Menetelmässä happokeiton aikana lisätään kalsinointikemikaaleina  $K_2O$ :ta ja 10  $P_2O_5$ :tä. Tämän jälkeen titaanioksidi suodatetaan ja pestään, jonka jälkeen suodos kalsinoidaan välillä  $500^{\circ}C$  –  $800^{\circ}C$  kunnes saadaan kidekooltaan 50–150nm:ä, esimerkin mukaisesti 125nm:ä, olevaa titaanidioksidia. Tällä menetelmällä ei kuitenkaan synny riittävän pienikiteistä, mikrokiteistä titaanioksidia, vaan kidekoko jää yli 100 nm. Käytettäessä tämän menetelmän mukaista valmennuskemikaalikoostumusta sulan muodostus alkaa vasta noin  $640^{\circ}C$  lämpötilassa ja täydellinen sulaminen saavutetaan noin  $800^{\circ}C$ :ssa.

Patenttijulkaisussa WO0112555 on esitetty hydrometallurginen menetelmä erittäin hienojakoisen titaanioksidin valmistamiseksi titaanikloridin vesiliuoksista. Menetelmässä käytetään kemiallista kontrollointiainetta, joka lisätään titaanikloridiliuokseen, joka hydrolysoidaan ja haihdutetaan kuiviin, jolloin syntyy amorfinen titaanidioksidihutkalvo. Kemiallinen kontrollointiaine on lisätty kidemuodon ohjaamiseksi ja partikkelikoon kontrolloimiseksi. Kemiallisiksi kontrollointiaineiksi on todettu soveltuvan orgaaniset yhdisteet ja niiden suolat; epäorgaaniset yhdisteet, kuten natriumin, kaliumin, alumiinin, tinan ja sinkin kloridi-, karbonaatti-, fluoridi-, sulfaatti- ja fosfaattisuolat, fosforihappo ja näiden seokset; polyakrylaatit, glykolit, siloksaanit ja niiden seokset. Esimerkeissä on kuitenkin kuvattu vain fosforihapon käytön avulla saatuja tuloksia. Tavoitteena on säätää titaanidioksidin kidemuotoa haihdutuksen jälkeen kalsinoinnin ja kemikaalien avulla haluttuun suuntaan joko anataasi tai rutiillimuotoon tai niiden seoksiksi. Kalsinoinnin jälkeen muodostunut titaanidioksidihutkalvo jauhetaan alkeispartikkeleiden (n. 30-50nm) vapauttamiseksi ja sopivan ominaispinta-alan (BET 33-43  $m^2/g$ ) omaavan mikrokiteisen titaanioksidin aikaansaamiseksi. Fysikaalisten ominaisuuksien, kuten kidekoon ja jauhautuvuuden ja kiderakenteen konversion parantamiseksi kuivattuun amorfiin titaanioksidiin voidaan lisätä myös ennen kalsinointia mainittuja kemiallisia 30 kontrollointiaineita. Menetelmässä liuos haihdutetaan pois kokonaan kiehumispisteensä yläpuolella ja lämpötilassa, joka on alle sen, jossa muodostuu oleellisesti 35

kiteenkasvua. Tässä menetelmässä joudutaan käyttämään runsaasti liuotinta, joka on haihdutettava pois, mikä väistämättä johtaa suureen energiankulutukseen ja merkitsee korkeita käyttökustannuksia. Dispergoituvuutta ei tämän menetelmän yhteydessä ole käsitelty lainkaan eikä sen ja jauhautuvuuden välistä riippuvuutta.

## 5 Keksinnön tarkoitus

Esillä olevan keksinnön tavoitteena on poistaa edellä esitettyjen menetelmien yhteydessä esille tuotuja epäkohtia. Lisäksi keksinnön tavoitteena on aikaansaada helposti jauhautuvaa ja hyvin dispergoituvaa rutiilimuotoista, mikrokiteistä titaanidioksidia, joka soveltuu käytettäväksi esimerkiksi automaaleissa ja puulakkakoostumuksissa.

Edelleen esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uusi menetelmä kyseiset edulliset ominaisuudet omaavan titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä voidaan käyttää helposti saatavia ja edullisia lähtöaineita ja yksinkertaisia prosessivaiheita.

Lisäksi keksinnön tavoitteena on valmistaa kyseistä titaanidioksidituotetta mahdollisimman taloudellisesti sekä käytettävien kemikaalimäärien että tarvittavan energian osalta ja lisäksi käyttäen helposti käsiteltäviä prosessikemikaaleja ja laitteita.

## Keksinnön lyhyt kuvaus

Edellä esitettyihin tavoitteisiin on esillä olevassa keksinnössä päästy itsenäisen vaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä ja vaatimusten 13 ja 14 mukaisilla tuotteilla. Keksintö tuo esiin myös jatkotuotteet, jotka sisältävät mainittua titaanidioksidituotetta, kuten efektimaalin ja puulakan.

Yllättävästi, käyttämällä valmennuskemikaalia, kuten kaliumdivetyfosfaattia, ennen rutiilimuotoisen mikrokiteisen titaanidioksidin kalsinointia kuvatussa menetelmässä havaittiin, että saadun lopputuotteen dispergoitavuus ja läpinäkyvyys paranivat ilman, että sen fotostabiilisuudessa havaittiin heikkenemistä.

## Kuvien selostus

Kuvio 1 esittää erään sovellutusmuodon mukaista prosessikaaviota keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi.

Kuvio 2 esittää keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen titaanidioksidituotteiden dispergoituvuutta.

Kuvio 3 esittää keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen titaanidioksidituotteiden läpinäkyvyyttä.

Kuvio 4 esittää keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetun titaanidioksidituotteen dispergoituvuuden riippuvuutta jauhatuserroista.

- 5 Kuvio 5 esittää efektimaalin, joka sisältää keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettua titaanidioksidituotetta, kulmariippuvia heijastusominaisuuksia.

Kuvio 6 esittää keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetun tuotteen hiukkaskokojakaumaa.

- 10 Kuvio 7 on keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetusta tuotteesta mitattu elektronimikroskooppikuva.

### Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä sisältää ainakin vaiheen a osavaiheineen ja vaiheen b, edullisesti osavaiheineen, joita kuvataan seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

- 15 Titaanipitoinen aine saatetaan tunnetulla menetelmällä sopivaan muotoon, titaanidioksidilähtöaineeksi, vaiheen a prosessointia varten. Tämä titaanipitoinen aine voi olla ilmeniittiä, sen rikastetta tai muuta epäpuhdasta titaanidioksidin raaka-ainetta, josta voidaan valmistaa vaiheeseen a soveltuvaa titaanipitoista titaanidioksidilähtöainetta. Edullisesti titaanidioksidilähtöaine on valmistettu ilmeniitistä. Titaanidioksidilähtöaine voi olla myös minkä tahansa kaupallisen prosessin saostus- tai uudelleenkiteytyskelpoinen titaaniyhdiste.
- 20

- Edullisesti titaanidioksidilähtöaine on ilmeniitistä sulfaattiprosessilla saatu pesty, kiinteä titaanidioksidihydraattisakka. Edullisemmin se on valmistettu patentissa EP0444798 kuvatulla tavalla ilmeniitistä, sen rikasteesta tai muusta epäpuhtaasta titaanidioksidiraaka-aineesta.
- 25

Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetaan edellä kuvatusta tunnetusta titaanidioksidilähtöaineesta hyvin dispergoituvaa rutiilimuotoista mikrokiteistä titaanidioksidituotetta, jonka kidekoko on alle 60 nm, edullisesti alle 50 nm, seuraavien vaiheen a osavaiheiden a1-a5 avulla.

- 30 Osavaiheessa **a1** käsitellään titaanidioksidilähtöaine emäksellä, edullisesti natriumhydroksidin vesiliuoksella, korotetussa lämpötilassa alkaliseen pH arvoon oleel-

lisesti patentin EP0444798 mukaisesti. Titaanidioksidilähtöaine lietetään veteen ja lietteeseen lisätään emäs. Emäsväkevyys saatetaan edullisesti vastaamaan noin 300-350 g NaOH/l H<sub>2</sub>O:ta. Korotettu lämpötila on edullisesti noin 60 °C tai yli.

5 Eräässä keksinnön mukaisessa edullisessa suoritusmuodossa titaanidioksidilähtöaineen ollessa sulfaattiprosessin välituote, kuten titaanidioksidihydraatti, emäskäsittely suolahappoliuokoiseksi natriumtitaanaatiksi suoritetaan edullisesti noin 95°C:ssa tai yli, edullisesti kahden tunnin ajan. Käsittely voidaan suorittaa epäsuoralla höyryllä lämmitetyssä reaktorissa, jossa on sekoitus. Emäskäsitellyn tuotteen pH on edullisesti yli 11.

10 Emäskäsittelyn jälkeen saatu titaanimassa pestään, edullisesti kuumana tai kuumalla vedellä, edullisemmin alle 60°C vedellä, ja suodatetaan. Tavoitteena on pestä massa vapaaksi sulfaatti-ioneista, jolloin pesutulosta ja jäännöspitoisuutta voidaan tutkia bariumkloriditestillä tunnetulla tavalla.

15 Osavaiheessa **a2** vaiheessa a1 aikaansaatu natriumpitoinen titaanimassa lietetään uudestaan veteen. Tämä sulfaateista vapaa natriumpitoinen suoduskakku lietetään edullisesti tislattuun veteen sakeuteen 140-200 g TiO<sub>2</sub>/l, edullisemmin noin 180 g TiO<sub>2</sub>/l.

Erään sovellutusmuodon mukaisesti lietteen lämpötila kohotetaan 40-45 °C:een, edullisesti nopeudella noin 1 °C/min.

20 Lietteeksi saatettuun, emäksellä käsiteltyyn titaanidioksidilähtöaineeseen, edullisesti natriumtitaanaattiin, lisätään happoa, edullisesti suolahappoa, pH:n alentamiseksi.

25 Lopullinen happokonsentraatio säädetään välille 8-35g HCl/l, edullisesti välille 29-31 g HCl/l. HCl-pitoisuus voidaan tarkistaa tarvittaessa titraamalla ja korjata. Tämän jälkeen syntyneen lietteen lämpötilaa nostetaan hitaasti 88-95 °C:een, edullisesti noin 90 °C:een. Lämpötilan nostonopeus on edullisesti noin 1 °C/min, ja lietettä sekoitetaan lämmityksen aikana. Keittämistä jatketaan noin kahden tunnin ajan rutiilikiteiden muodostamiseksi. Käytettyjen parametrien, kuten suolapokonsentraation ja lämpötilan, arvoilla on havaittu olevan vaikutusta aikaansaatavan rutiilikiteen muotoon.

30

Happokäsittelyn jälkeen saadun tuotteen rutiilipitoisuus on yli 99,0 %, edullisesti yli 99,5 %.

Osavaiheessa **a3** edellä kuvattu vaiheesta a2 saatu sakka neutraloidaan lievästi happamaan pH arvoon lietteeksi oleellisesti patentin EP0444798 mukaisesti. Neutraloinnissa pH nostetaan arvoon 4 tai yli, mutta arvoon 6 tai alle, ja edullisesti arvoon 4,4–5,0. Neutralointi voidaan suorittaa sopivalla alkalisella neutralointikemikaalilla, edullisesti natriumhydroksidilla tai natriumkarbonaatilla. Neutraloinnin jälkeen saatu titaanidioksidimassa suodatetaan ja pestään. Kun neutralointi tehdään varovasti pH arvoon, joka on 6 tai alle tai edullisesti 5 tai alle, suodatus ja pesu onnistuvat erityisen hyvin, jolloin massasta saadaan poistettua oleellisesti kaikki jatkokäsittelyä haittaavat natrium- ja kloridi-ionit.

10 Osavaiheessa **a4** vaiheesta a3 saatu rutiilimuotoinen, yli 95,0 %:sesti, edullisesti yli 99,5 %:sesti, rutiilimuotoinen titaanidioksidiliete valmennetaan sopivalla valmennuskemikaalilla. Valmennuskemikaali lisätään titaanidioksidimassan sekaan sekoituksen yhteydessä. Edullisesti valmennuskemikaali lisätään hienojakoisena kiinteänä, kuivana jauheena. Massaa sekoitetaan lisäyksen jälkeen ainakin tunnin, 15 edullisesti yli 4 tuntia, ennen uuniin syötön aloittamista.

Valmennuskemikaali on aine, joka on kiteen kasvua ohjaavassa muodossa ja lisäksi muodostaa tarvittavan sulatteen matalassa lämpötilassa. Edullisesti valmennuskemikaali on kaliumdivetyfosfaattia,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tai kalium- ja fosforyhdisteiden seosta, joka ennen kalsinointia tai kalsinoinnin aikana reagoi kaliumdivetyfosfaatiksi tai kaliumdivetyfosfaatin kaltaiseksi yhdisteeksi. Tällöin kyseeseen tulee esimerkiksi kaliumsulfaatin,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ja ammoniumfosfaatin, MAP, seos. Fosforilähteenä voi toimia myös esimerkiksi fosforihappo. Edullisimmin valmennuskemikaali on kaliumdivetyfosfaattia,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Käyttäessä valmennuskemikaaleina erillisiä kalium- ja fosforyhdisteitä on niiden havaittu muodostavan kalsinoinnissa sopivan kiteenkasvua ohjaavan sulatteen ja ne voidaan syöttää sekoitettavaan massaan joko yhdessä tai erikseen.

25 Tarvittava valmennuskemikaalin määrä on kaliumdivetyfosfaattina ilmoitettuna välillä 0,2-1 p-%, edullisesti 0,5 – 0,7 p-% ja edullisimmin noin 0,6 p-%. Jos pitoisuus on alle 0,2 p-% ei enää saada aikaan riittävää vaikutusta. Kulloinkin tarvittavan kemikaalin määrä riippuu myös kalsinointilämpötilasta, -ajasta ja tavoitekidekoosta, ja on siten alan asiantuntijan pääteltävissä. Jos pitoisuus on oleellisesti yli 30 1 p-% kide alkaa kasvaa liikaa vastaavissa kalsinointiolosuhteissa. Lisäksi, jos valmennuskemikaalia käytetään liikaa, esimerkiksi kaliumin pois peseminen vaikeutuu, ja prosessivaihe monimutkaistuu ja sen käyttökustannukset kasvavat.

Valmennuskemikaalilta vaadittava ominaisuus on kyky muodostaa sula kalsinointilämpötilassa. Mielellään se muodostaa sulan jo selvästi alle kalsinointilämpötilan, jolloin sulan viskositeetti laskee keksinnön mukaisessa käyttölämpötilassa mahdollisimman alhaiseksi. Edullisesti valmennuskemikaalin sulamislämpötila on alle 730°C, edullisemmin alle 670°C, edullisimmin alle 350°C, kuten 253°C. Käytettäessä erillisten yhdisteiden seosta ei täydellistä sulamista tarvita vaan riittää että ollaan selvästi likviduksen sisällä, eli osittain sula kuitenkin sillä edellytyksellä, että sulaa on riittävästi.

Käytettäessä kaliumdivetyfosfaattia saavutetaan pigmentääriseen titaanidioksidin valmistuksen edut. Lisäksi kaliumdivetyfosfaatti muodostaa kiteen muotoutumiselle edullisen sulatteen jo erittäin matalassa lämpötilassa, noin 253°C:ssä, joka mahdollistaa atomien liikkumisen kiteen pinnalla ja edesauttaa kalsinointitapahtumaa jo alhaisessa kalsinointilämpötilassa, jolloin saadaan aikaan pienemmän kidekoon omaavaa lopputuotetta. Kemikaalin fosfori jää kiteen pintaan ja osaltaan parantaa kiteiden dispergoituvuutta vesifaasiin. Tällöin myös jauhautuvuus paranee. Kemikaali ei myöskään oleellisesti muuta saatavan tuotteen pH arvoa. Valmennuskemikaalin käytöllä havaittiin olevan erityisesti tuotteen jauhautuvuutta parantava vaikutus kalsinoinnin jälkeen.

Valmentamisen jälkeen saatu lietemäinen tuote kalsinoidaan osavaiheessa a5. Kalsinointi suoritetaan edullisesti lämpötilassa 350-800°C, edullisemmin lämpötilassa 560-770°C, edullisimmin lämpötilassa 650–750°C. Kalsinointilämpötilan valintaan vaikuttaa esimerkiksi syötteen koostumus, käytetty vesipitoisuus, viipymä aika ja kalsinointikaasut. Eri osatekijöiden kombinaationa on aikaansaatu olosuhteet, joissa kalsinointiuunin poiston kidekoko ja kidekokojakautuma on haluttuunlainen. Keksinnön mukaisen, suoloista vapaan rutiilimuotoisen titaanidioksidimassan kalsinointiparametreilla voidaan yksinkertaisesti ja tarkasti säätää mikrokiteisen titaanidioksidin kidekoko ja kidekokojakautumaa. Kalsinoinnin aikana kiteet agglomeroituvat, jonka jälkeen ne jauhetaan haluttuun partikkelikoon saamiseksi. Kalsinoinnin jälkeen keksinnön mukaisen titaanidioksidin kidekoko on edullisesti noin yli 10nm mutta alle 60nm, edullisesti alle 50 nm, edullisimmin noin 30nm. Tuotteen rutiilipitoisuus kalsinoinnin jälkeen on yli 99,0 %, edullisesti yli 99,5 %. Kalsinoidun pigmentin kiteet ovat oleellisesti ellipsoidisia.

Kalsinointiaika on 0,5-5 h, edullisesti 1-3 h. Kuten ei saostusvaihetta, ei myöskään kalsinointivaihetta suoriteta paineistetuissa olosuhteissa, vaan normaalipaineessa.

Eräässä edullisessa suoritusmuodossa, kun valmennuskemikaalina käytetään kaliumdivetyfosfaattia, saadaan aikaan kalsinoinnin poistoa, joka veteen lietettynä jauhautuu huomattavasti paremmin kuin perinteisesti valmentamaton, kalsinoitu, mikrokiteinen, rutiilimuotoinen titaanidioksidi.

- 5 Tyypillisesti halutun hiukkaskoon saavuttamiseksi on jouduttu jauhamaan tuotetta useita kertoja; esimerkiksi kalsinoinnin jälkeen noin 5-6 jauhuskertaa ja lopuksi pinnoituksen jälkeen esimerkiksi suihkujauhatuksella. Tällöin energian kulutus on suurta ja jauhamisesta huolimatta ei ole päästy haluttuun kidekokoan ja kokojakauman kapeuteen. Nyt esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan
- 10 välttää nämä epäkohdat. Lisäksi kalsinoinnin poiston jälkikäsitteilyssä lopputuotteelle epäedullinen valmennuskemikaalin osa, kalium, on pestävissä pois lopputuotteesta.

- Vaiheesta a (a1-a5) saatava rutiilimuotoinen mikrokiteinen titaanioksidi voidaan jatkokäsitellä vaiheessa b edelleen titaanidioksidilopputuotteeksi alalla tunnetuilla
- 15 menetelmillä. Edullisesti jatkokäsittely suoritetaan pääosin patenttijulkaisussa EP0444798 kuvatulla tavalla.

Erään keksinnön mukaisen edullisen suoritusmuodon mukaisesti vaihe b sisältää seuraavat julkaisusta EP0444798 tunnetut jatkokäsittelyvaiheet, joihin on lisätty ylimääräinen märkäjauhatusvaihe b4:

- 20 b1 märkäjauhetaan kalsinoinnista saatu massa,
- b2 pintakäsitellään märkäjauhatuksesta saatu massa,
- b3 suodatetaan ja pestään pintakäsitelty massa
- b4 märkäjauhetaan uudestaan vaiheesta b3 saatu massa,
- b5 suihkukuivataan ja -jauhetaan vaiheesta b4 saatu massa lopullisen
- 25 titaanidioksidituotteen valmistamiseksi.

- Käsittelyvaiheessa **b1** vaiheesta a (a5) saatu kalsinoitu titaanidioksidi lietetään tislattuun veteen sakeaksi lietteeksi. Edullisesti liettäminen tehdään dispergointiaineen, edullisemmin monoisopropanoliamiini, MIPA, avulla. Lietteiden sakeus on 500 – 600 gTiO<sub>2</sub>/l, edullisesti noin 550 TiO<sub>2</sub>/l. Kalsinoinnista saatu massa märkäjauhetaan tunnetulla tavalla esimerkiksi hiekkamyllyssä. Jauhatuksen jälkeen saadun
- 30 tuotteen U/V\*100 arvo on edullisesti yli 850.

Käsittelyvaiheessa **b2** vaiheesta b1 saatu jauhettu titaanidioksidimassa pinnoitetaan millä tahansa alalla tunnetulla tavalla käyttötarkoituksen mukaan, esimerkiksi alumiini-, pii- ja/tai zirkoniumyhdisteillä. Menetelmänä voidaan käyttää esimerkiksi patenttijulkaisussa FI 62130 esitetyjä käsittelytapoja.

- 5 Käsittelyvaiheessa **b3** pinnoituskäsittelyn b2 jälkeen tuote suodatetaan ja pestään vedellä. Epäorgaaninen pinnoitus agglomeroi mikrokiteistä titaanidioksidia voimakkaasti.

Käsittelyvaiheessa **b4** vaiheesta b3 saatu pinnoitettu titaanidioksidimassa lietetään uudestaan veteen ja liete märkäjauhetaan. Ennen jauhatuksen aloittamista, tai jos 10 märkäjauhatusvaihetta ei ole, niin ennen kuivaamon syöttöä, syöttölietteeseen lisätään kuivaamon orgaanista lisäainetta, kuten esimerkiksi metylooliropaania, TMP, metylolietaania tai silikonia (ks. FI57124). Edullisesti pinnoitusaineena käytetään TMP:tä. Käytetyn TMP:n määrä on välillä 2–8 p-%, edullisesti 2-6 p-%, edullisimmin noin 5 p-%. Jauhatuksen tarkoituksena on saada TMP sekoittumaan mahdollisimman tasaisesti kuivaamon syöttöön. Jauhatus suoritetaan matalalla 15 sakeudella, edullisesti 130-270 g/l sekä suurella syötöllä, jolloin jauhatusteho TiO<sub>2</sub> tonnia kohden jää alhaiseksi. Käytetty jauhatusteho riippuu käytetystä laitteesta ja kapasiteetista ja on alan ammattimiehelle ilmeinen.

Märkäjauhatuskäsittely pinnoituksen jälkeen parantaa edelleen titaanidioksidilopputuotteen dispergoituvuutta ja transparenttisuutta. Märkäjauhatuksen ei myöskään havaittu lisäävän titaanidioksidilopputuotteen fotoaktiivisuutta, mikä on tärkeää tuotteen käyttösovellutusten kannalta. Aikaisemmin on uskottu, ettei jälkikäsittelyn jälkeen voi enää käyttää tehokasta jauhatusta, koska pinnoite menee rikki ja menetetään arvokkaita ominaisuuksia, esimerkiksi fotostabiilisuus 25 heikkenee. Näin ei kuitenkaan käynyt vaan lisäämällä keksinnön mukaisesti märkäjauhatusvaihe pinnoituksen ja suihkukuivauksen väliin saatiin parempi dispergoituvuus menettämättä fotostabiilisuutta.

Käsittelyvaiheessa **b5** pinnoitettu ja märkäjauhettu titaanidioksidimassa vaiheesta b4 suihkukuivataan ja -jauhetaan lopullisen titaanidioksidilopputuotteen aikaansaamiseksi alalla tunnetulla tavalla. 30

Esillä oleva keksintö tuo esiin myös uuden rutiilimuotoisen mikrokiteisen titaanidioksidituotteen vaatimuksen 13 mukaisesti. Tuotteen kidekoko ( $d_{50}$ ) on alle 60nm, edullisesti alle 50nm, edullisemmin kidekoko on välillä 20-40nm, edullisimmin noin 30 nm, hiukkaskoko  $d_{50}$  on alle 0,150  $\mu\text{m}$  ja se on hyvin dispergoituvaa,  $U/V \cdot 100$  p

- rat on 500 tai yli. Saadun tuotteen ominaispinta-ala, BET on 55 m<sup>2</sup>/g tai alle ja edullisesti sen fotostabiilisuus on alle 10. Keksinnön mukaiselle titaanidioksidituotteelle on myös ominaista hyvä näkyvän valon läpäisy, mikä käy ilmi kuviosta 3 B'. Tuotteen läpinäkyvyys on ainakin yhtä hyvä kuin kuviossa 3 B' esitetylle tuotteelle.
- 5 Läpäisevyyttä eli transmissiota kuvataan tyypillisesti myös aallonpituudella 490nm saatavalla arvolla T=60 %.

Erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti tuotteen kidekoko on 20-40nm, edullisemmin noin 30nm. Kidekoko voidaan vaihdella menetelmän puitteissa käyttötaroituksesta riippuen.

- 10 Keksinnön mukaisen tuotteen hyvällä dispergoituvuudella tarkoitetaan ominaisuutta, joka on määritetty turbiditeettimittauksella. Mittauksessa vesifaasiin yön yli dispergoituneen näytteen absorbanssin muutosta seurataan aallonpituuden funktiona alalla tunnetulla tavalla spektrofotometrisesti. Mitatusta käyrästä voidaan laskea  $U/V \cdot 100$  p rat, jota voidaan käyttää kuvaamaan hiukkaskokojakauman leveyttä tai
- 15 kapeutta. Mitä suurempi  $U/V \cdot 100$  arvo on sitä kapeampi hiukkaskokojakauma eli sitä paremmin tuote on jauhautunut ja edelleen sitä parempi on tuotteen dispergoituvuus. Termillä "hyvä dispergoituvuus" tarkoitetaan tämän keksinnön yhteydessä ominaisuutta, joka saadaan tuotteelle, jonka  $U/V \cdot 100$  p rat -arvo on 300 tai yli, edullisesti 500 tai yli.
- 20 Keksinnön mukaisen tuotteen  $U/V \cdot 100$  p rat -arvo on edullisesti yli 550. Tämä osoittaa sen myös antavan erittäin hyvän UV suojan, johtuen käyrälle ominaisesta jyrkkyydestä.

- Dispergoituvuus riippuu monesta eri osatekijästä, mutta tässä tapauksessa olennaisimmaksi osoittautui partikkelikoko. Kun partikkelikoko pienenee, dispergoituvuus huononee, johtuen partikkelien luontaisesta flokkaantumistaipumuksesta.
- 25

Keksinnön mukaisen titaanidioksidituotteen ominaispinta-ala, BET, on  $\leq 55$  m<sup>2</sup>/g, edullisesti  $\leq 50$  m<sup>2</sup>/g, kun kidekokojakauma  $d_{50}$  on  $30 \pm 5$  nm. Edullisimmin kun keskimääräinen kidekoko on  $d_{50} 30 \pm 3$  nm, BET  $\leq 45$  m<sup>2</sup>/g.

- 30 Keksinnön mukaisella tuotteella on alhainen ja kuitenkin helposti kontrolloitavissa oleva keskimääräinen hiukkaskoko ja kapea hiukkaskokojakauma. Edullisesti tähän jakaumaan on päästy käyttämällä kalsinoinnissa valmennuskemikaalia, kuten kaliumdivetyfosfaattia. Edullisemmin käytetään valmistuksessa lisäksi ylimääräistä märkäjauhatusvaihetta ennen suihkukuivausta ja -jauhatusta. Edullisimmin keksinnön mukainen tuote on valmistettu vaatimuksessa 1 kuvatulla mene-

telmällä. Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa selvästi paremmin dispergoituvaa mikrokiteistä tuotetta verrattuna patenttijulkaisussa EP0444798 esitettyyn menetelmään.

Lisäksi keksinnön mukainen titaanidioksidituote on hyvin fotostabiili. Fotostabiili-  
 5 suutta kuvataan tyypillisesti asetonin muodostumisnopeudella, kuten on kuvattu patenttijulkaisussa FI20040186, kuitenkin sillä erolla, että siinä on käytetty hajotettavana kaasuna propanolin sijasta aldehydin ja tolueenin seosta ja fotostabiiliisuutta kuvataan CO<sub>2</sub>:n muodostumisnopeudella eikä asetonin muodostumisnopeudella. Keksinnön mukaiselle titaanidioksidituotteelle on ominaista asetonin  
 10 muodostumisnopeus, joka on alle 10 ppm/h, edullisesti alle 5 ppm/h.

Edullisesti keksinnön mukainen uusi titaanidioksidituote valmistetaan edellä kuvattun menetelmän mukaisesti. Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetulle tuotteelle on ominaista helposti jauhautuva kalsinoinnin poisto, jolloin lopputuotteen lopullista hiukkaskokojakaumaa pystytään hallitsemaan selvästi vähemmillä  
 15 jauhatuserroilla. Ylimääräisen märkäkäsittelyvaiheen, b4, lisäämisen havaittiin edelleen helpottavan jauhautuvuutta ja kaventavan hiukkaskokojakaumaa. Edullisesti tarvittavien jauhatuskertojen lukumäärä voidaan puolittaa.

Keksinnön mukaiselle tuotteelle aikaansaatu optimaalinen hiukkaskoon ja hiukkaskokojakauman hallinta merkitsee huomattavasti paremmin dispergoituvaa  
 20 tuotetta ja edelleen voimistaa tietyissä tuotesovellutuksissa vaadittavaa metallinhoito-ominaisuutta, flip-flop-efektiä.

Eräässä edullisessa suoritusmuodossa keksinnön mukaista uutta titaanidioksidituotetta voidaan käyttää efektimaalikoostumuksessa, kuten metallihoitoiset automaalit, aikaansaamaan erittäin voimakas näkyvän valon aallonpituuden kulmariippuvuus ja heijastuksen teho. Tällöin on saatu aikaan maalikoostumus, jota  
 25 käyttäen saadaan aikaan kirkkaan kultainen flip -efekti, jossa 20° b\* on 8 tai yli ja syvän sininen flop -efekti, jossa 115° b\* on -11 tai alle.

Keksintö tuo esiin efektimaalin, joka sisältää edellä esitetyn mukaista titaanidioksidituotetta, joka antaa maalille flip-flop efektin. Edullisesti maalilla aikaansaadaan  
 30 flip -efekti, jossa 20° b\* on 8 tai yli ja syvän sininen flop -efekti, jossa 115° b\* on -11 tai alle.

Edelleen keksintö tuo edelleen esiin puulakkakoostumuksen, jossa voidaan käyttää keksinnön mukaista titaanidioksidituotetta UV-suojana.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavien esimerkkien avulla. Mikäli ei erikseen mainita, lähtöaineet ja materiaalit ovat kaupallisesti saatavia tuotteita tai voidaan valmistaa tunnettua tekniikkaa käyttäen.

## Esimerkit

### 5 Esimerkki 1.

Kuviossa 1 on esitetty pääpiirteissään titaanidioksidin valmistuksessa käytetyt prosessivaiheet. Titaanidioksidin valmistus sulfaattimenetelmällä aloitetaan ilme-  
niittirikasteen reaktiolla rikkihapon kanssa. Syntynyt kiinteä reaktiokakku liuotetaan  
veden ja jätelihapon avulla. Epäpuhtaudet poistetaan ja rautasulfaatti kiteytetään  
10 pois. Titaanipitoinen liuos väkevöidään ja titaanidioksidihydraatti saostetaan hydro-  
lysoimalla. Tämä saostusmassa pestään useassa vaiheessa suoloista vapaaksi.

Tätä pestyä saostusmassaa otetaan noin 10 tonnia  $\text{TiO}_2$ :na ilmoitettuna ja liete-  
tään vedellä sakeuteen 300 – 400 g/l, tavoitteen ollessa 350 g/l. Aikaansaatu liete  
tehdään vahvasti emäksiseksi,  $\text{pH} > 11$ , lisäämällä noin 15 tonnia NaOH:ta 60  
15 °C:na NaOH-liuoksena, jonka väkevyys on 700 g/l. Lietteen lämpötila nostetaan 95  
°C:een ja sitä sekoitetaan kaksi tuntia tässä lämpötilassa. Käsittelyssä titaanihyd-  
roksidimassa reagoi lipeän kanssa muodostaen kiinteän natriumtitanaatin, josta  
edelleen poistetaan sulfaatti-ionit pesemällä lietettä niin kauan kuumalla vedellä,  
että suodoksesta ei enää löydy sulfaatteja saostettaessa bariumkloridilla (kuvio 1,  
20 vaihe a1).

Sulfaateista vapaa natriumpitoinen suodoskakku lietetään veteen siten, että liet-  
teen väkevyys titaanidioksidina ilmaistuna on n. 180 g/l. Lietettä lämmitetään no-  
peudella 1 °C/min lämpötilaan 40-45 °C. Lietteen happopitoisuus asetetaan 30  
25 %:isen suolahappoliuoksen lisäyksellä 30 g HCl/l:ksi rutiilimuotoisten kiteiden  
synnyttämiseksi. HCl-pitoisuus tarkistetaan tarvittaessa titraamalla ja korjataan.  
Tämän lietteen lämpötila kohotetaan hitaasti, nopeudella 1°C/min, koko ajan se-  
koittaen 90°C:een. Lietettä keitetään sekoittaen tässä lämpötilassa 120 min (kuvio  
1, vaihe a2).

Lopuksi liete neutraloidaan natriumkarbonaatilla tai natriumhydroksidilla siten, että  
30 pH asettuu välille 4,7–4,8. Neutraloitu liete suodatetaan ja pestään n. neljällä litral-  
la tislattua vettä. Suodoskakun kuiva-ainepitoisuudeksi saadaan n. 30 % (kuvio 1,  
vaihe a3).

5 Pestyä kakkua otetaan 10 t  $\text{TiO}_2$ :na ilmoitettuna ja lietetään vedellä sakeuteen 150 – 250 g/l, eli lietettä saadaan n. 40-50 m<sup>3</sup>. Lietto tehdään sekoittimella varustetussa säiliössä, johon lisätään valmennuskemikaaliksi noin 60 kg jauhemaista kaupallista  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Lietteeseen annetaan sekoitusta noin 4 h ennen uunin syötön aloittamista (kuvio 1, vaihe a4).

Uunin syötöstä otetaan näyte, kuivataan ja siitä ajetaan röntgendiffraktogrammi ja todetaan mikrokiteisen titaanidioksidin olevan kidemuodoltaan yli 99,0 % rutiilia.

10 Titaanidioksidisuodoskakku kalsinoidaan jatkuvatoimisessa pyörivässä rumpu-uunissa 720 °C:n lämpötilassa. Viipymäaika on keskimäärin noin yksi tunti. Kalsinoidun rutiilimuotoisen tuotteen elektronimikroskooppikuvasta mitataan keskimääräiseksi kidekooksi noin 30nm jakauman leveyden ollessa 10-50nm. Kalsinoidun tuotteen natriumpitoisuus on alle 0,1 % ja kloridipitoisuus alle 0,05 % (kuvio 1, vaihe a5). Syntyneen tuotteen elektronimikroskooppikuva on esitetty kuviossa 7 (mag. 160000).

15 Suoloista vapaa titaanidioksidi lietetään dispergointiaineen avulla tislattuun veteen sakeaksi lietteeksi. Märkäjauhatusta suoritetaan hiekkamylyssä. Tyypillisesti tuote märkäjauhetaan kolme kertaa (kuvio 1, vaihe b1).

20 Toisistaan erilleen jauhetut kiteet jälkikäsitellään käyttötarkoituksen mukaan alumiini-, pii-, ja/tai zirkoniumyhdisteillä. Nyt näytteet pinnoitetaan zirkonium-(1,0 %) ja alumiinioksidilla (4,0 %) (kuvio 1, vaihe b2). Reseptinä voidaan käyttää myös muita tunnettuja titaanidioksidipigmenttien käsittelyreseptejä, kuten on esitetty esim. patenttijulkaisussa FI62130.

25 Pestyyn ja suodatettuun pinnoitettuun näytemassaan lisätään TMP:tä 5 %, jonka jälkeen se märkäjauhetaan vielä kerran ennen suihkuivausta (kuvio 1, vaiheet b3 ja b4).

Suihkukuivattu mikrokiteinen  $\text{TiO}_2$  suihkujauhetaan hienoksi jauheeksi, jonka kidekoko on noin 30 nm (kuvio 1, vaihe b5). Hiukkaskoko on selvästi suurempi noin 0,1 µm mitattuna Master Malvernsize -laitteella.

30 Suihkujauhatuksen jälkeen mitataan saadun lopputuotteen UV-VIS –spektri vesilietteestä. Sen havaitaan olevan lähes samalla tasolla kuin tuotteen spektri kalsinointivaiheen jälkeisessä hiekkajauhatusvaiheessa.

**Esimerkki 2.**

Tutkitaan valmistusmenetelmän vaikutusta näytteiden jauhautuvuuteen, dispergoituvuuteen ja hiukkaskokojakaumaan.

5 Jauhautuvuutta arvioidaan sekä spektrofotometrillä mitattujen turbiditeettikäyrien että Malvern Mastersizer 200:lla mitattujen hiukkaskoko jakaumien perusteella.

Näytteet valmistetaan esimerkin 1 mukaisesti, siten että happokeitetty saostusmassa suodatetaan ja pestään, jonka jälkeen massaan lisätään 0,6 % kaliumdivetyfosfaattia. Massa kalsinoidaan pyörivässä rumpu-uunissa 730 °C:ssa noin 1 tunti. Kalsinoinnin jälkeen uuninpoisto märkäjauhetaan hiekkamyllyssä 4 kertaa.

10 Partikkelit pinnoitetaan zirkonium- ja alumiinioksidoilla ( $ZrO_2$  1,0 %  $TiO_2$ :sta ja  $Al_2O_3$  4,0 %  $TiO_2$ :sta) ja suodatetaan ja pestään vedellä. Massaan lisätään 5 % TMP:tä, jonka jälkeen näyte jaetaan kahteen osaan. Näyte A lisämärkäjauhetaan kertaalleen ennen suihkuuivausta ja –jauhatusta. Näyte B kuivataan ja jauhetaan ilman lisämärkäjauhatusta. Vertailunäyte C valmistetaan patentissa EP 0444798

15 kuvatulla tavalla ilman valmennuskemikaalia ja lisämärkäjauhatusta.

Suihkujauhetut lopputuotenyhteet A, B ja C dispergoidaan ionivaihdettuun veteen, johon on lisätty 0,1 tilavuusprosenttia analyysipuhdasta 1-amino-2-2propanolia (MIPA). Laimeista vesidispersioista mitataan spektrofotometrillä sameus alueella 350 – 1100nm yhden nanometrin välein.

20 Pigmentin hienousaste määritellään taulukossa 1 neljän suureen avulla:

- 1)  $abs(\underline{max})$  absorptiomaksimin aallonpituus [nm],
- 2)  $U/V \cdot 100$  absorptiomaksimin aallonpituuden absorptio jaettuna 450 nm:n aallonpituuden absorptiolla  $\cdot 100$ ,
- 3)  $\underline{abs}(\underline{max})$  absorptio absorptiomaksimin aallonpituudella, ja
- 25 4)  $abs(450 \text{ nm})$  absorptio 450:n aallonpituudella.

Taulukko 1.

suure	A	B	C
1	322	329	339
2	560	305	197
3	1,01	1,0	0,99
4	0,18	0,34	0,52

5 Kuviossa 2 on esitetty tuotteiden A ja B UV-vis spektrit verrattuna tuotteen C spektriin. Vertailutuotteeseen nähden keksinnön mukaisesti valmistettu mikrokiteinen pigmentti A tai B on selvästi paremmin jauhautunut ja dispergoitunut. Dispergoituvuus siis paranee, kun tuote on valmistettu käyttämällä valmennuskemikaalia, tuote B, verrattuna vertailutuotteeseen C. Dispergoituvuus paranee edelleen arvoon  $U/V \cdot 100$  on 550 tai yli, kun valmennuskemikaalin lisäksi käytetään ylimääräistä märkäjauhausvaihetta ennen suihkukuivausta, tuote A.

10

### Esimerkki 3.

15 Esimerkin 2 mukaisista tuotteista C ja A mitataan hiukkaskokojakaumat Malvern Mastersize 2000:lla. Menetelmässä näyte lietetään suspensioksi ja jatkuvassa kierrossa olevaa suspensiota ohjataan läpivirtauskyvettiin, jonka läpi kohdistetaan lasersäde. Näytteen hiukkaset sirottavat monokromaattisen lasersäteen eri siron-  
takulmiin riippuen niiden koosta. Eri kulmiin sironneen säteilyn intensiteetti mitataan. Näytteen hiukkaskokojakautuma lasketaan sirontaintensiteeteistä Mie- tai Fraunhofer- teorian mukaan. Mittaus suoritetaan laitteen käyttöohjeen mukaisesti.

20 Kuviossa 6 ja taulukossa 2 on esitetty hiukkaskokojakaumat. Vertailutuote C:n näytteen hiukkaskokojakauma on selvästi kaksi huippuinen ja  $d_{50}$  arvo on selvästi suurempi.

Taulukko 2.

näyte	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>
C	0,103 µm	0,606 µm	1,806 µm
A	0,056 µm	0,099 µm	0,182 µm

**Esimerkki 4.**

5 Esimerkin 2 tuotteista A, B ja C mitataan fotoaktiivisuudet tunnetulla kaasufaasi-  
menetelmällä.

10 Menetelmässä injektoidaan 2-propanolia suljettuun kammioon. Petri-maljalla ole-  
vaa jauhemaista näytettä valaistaan Xe-lampulla. 2-propanoli hajoaa ensin ase-  
toniksi ja lopuksi hiilidioksidiksi. Hiilidioksidin muodostuminen on oleellisesti seu-  
rausta fotokatalyyttisestä aktiivisuudesta. Suurempi luku kuvaa suurempaa  
fotoaktiivisuutta.

Saadut fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3.

Näyte	CO <sub>2</sub> muodostumi- nen, ppm/h	Asetonin muodostu- minen, ppm/h
A	0	7
B	0	6
C	7	8

15 Taulukon 3 tulosten perusteella voidaan todeta, ettei ylimääräinen märkäjauhatus-  
vaihe lisää tuotteen A fotokatalyyttistä aktiivisuutta, mikä on tärkeää sovellutusten  
kannalta.

**Esimerkki 5.**

Esimerkissä 1 esitetyllä menetelmällä valmistettua tuotetta G verrattiin muihin markkinoilla oleviin tuotteisiin A-F. Tutkitut ominaisuudet olivat:

- 5 1. Rutiilikidekoko (nm) röntgendiffraktiolla (XRD) määritettynä tunnetulla tavalla.
2. Ominaispinta-ala, BET (m<sup>2</sup>/g), määritettynä tunnetulla tavalla.
3. Dispergoituvuutta kuvaava suure  $U/V \cdot 100$  määritettynä turbiditeettikäyrästä.
4. Fotostabiilisuus asetonin muodostumisnopeutena mitattuna (ppm/h).

- 10 Taulukossa 4 esitettyjen mittaustulosten perusteella voidaan havaita, että keksinnön mukaisen tuotteen G fotostabiilisuus on ylivoimainen verrattuna muihin rutiili-  
muotoisiin titaanidioksidituotteisiin. Samanaikaisesti tuotteella G saavutetaan erit-  
tään hyvä dispergoituvuus. Kidekokojakauman kapeus vertailunäytteisiin nähden  
15 näkyy matalampana BET-arvona. Kapeampi hiukkaskokojakauma taas korkeam-  
pana  $U/V \cdot 100$  arvona.

Taulukko 4.

	A	B	C	D	E	F	G
1	27	47	22	27	25	29	29
2	51	37	53	61	71	60	42
3	549	306	473	369	363	300	640
4	53	80	357	18	17	13	2

**Esimerkki 6.**

- 20 Esimerkin 2 mukaisesti valmistetuista titaanidioksidituotteista A ja B sekä vertailu-  
tuotteesta C valmistetaan edelleen lakkakalvot A', B' ja C' (vertailukalvo). Titaanidi-  
oksidia sekoitetaan 2.0 p-% vesiohenteiseen akryylilakkapohjaan, yhdistämällä  
vesipohjainen TiO<sub>2</sub> dispersio pohjakoostumukseen ja sekoittamalla (Skandex BA-

EL-T) n. 5 minuuttia. Lakkakoostumuksen viskositeetti säädetään välille 25-30 s/DIN-Becher 4 mm.

5 Kuviossa 3 on esitetty transmissiospektrit lakkakalvoista. Kalvon B' läpäisevyys on selkeästi parempi koko näkyvän spektrin alueella verrattuna kalvoon C'. Transmissio paranee edelleen kalvolla A' koko spektrialueella verrattuna kalvoihin B' ja C'.

Vertailuarvot eri aallonpituuksilla on esitetty taulukossa 5. 0-film on peruslakkakoostumus ilman titaanidioksidia.

Taulukko 5.

wavelength	0-film	A'	B'	C'
375	80	40	24	20
400	81	50	37	29
550	85	74	70	57

#### 10 Esimerkki 7.

Esimerkissä 2 kuvatuilla menetelmillä valmistetut titaanidioksidit A, B ja C sekä B', joka poikkeaa tuotteesta B kalsinointilämpötilan osalta, 670 °C, seostetaan 1,5 ja 2,0 p-% TiO<sub>2</sub>/2 p-% Al metalliefektimaaliksi soveltuvaan auton pohjamaalikoostumukseen.

15 Kuviossa 5 on esitetty goniospektraalifotometrillä (Optronic GmbH) eri kulmissa mitatut heijastukset vertailunäytteen C sekä keksinnön mukaisten näytteiden A, B ja B' sisältävistä efektimaalinäytteistä. Valmistetun efektimaalin avulla saadaan aikaan erittäin voimakas kulmariippuvuus pinnoitteilla, jotka sisältävät keksinnön mukaista titaanidioksidia. Kirkkaan kultainen flip -efekti 20° b\* on yli 8 ja syvän  
20 sininen flop -efekti 115° b\* on alle -11.

Lisäksi voidaan todeta, että aikaansaadun efektin voimakkuus on suuri. Saatavilla oleviin tunnettuihin maalikoostumuksiin verrattuna keksinnön mukaisen titaanidioksidituotteen sisältävällä maalikoostumuksella aikaansaatuun efektiin tarvitaan maalikoostumukseen vain noin 25 % vastaavasta titaanidioksidimäärästä saman  
25 efektin aikaansaamiseen.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hyvin dispergoituvan, rutiilimuotoisen, mikrokiteisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, jonka kidekoko on alle 60nm, titaanidioksidilähtöaineesta, jossa menetelmässä ovat vaiheet
  - 5 a. titaanidioksidilähtöaineen käsitteleminen titaanidioksidiksi siten, että
    - a1. käsitellään titaanidioksidilähtöaine emäksellä alkaliseen pH-arvoon,
    - a2. vaiheesta a1 saatu sakka käsitellään edelleen suolahapolla siten, että lopulliseksi suolahappopitoisuudeksi säädetään 8–35g/l,
    - 10 a3. vaiheesta a2 saatu sakka neutraloidaan lietteeksi pH-arvoon välillä 4,0–6,0,
    - a4. vaiheesta a3 saatu neutraloitu liete valmennetaan valmennuskemikaalilla,
    - a5. vaiheesta a4 saatu valmennettu liete kalsinoidaan, ja
  - b. vaiheesta a saatu titaanidioksidi jatkokäsitellään titaanidioksidilopputuotteeksi.
  - 15
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittu valmennuskemikaali on kaliumdivetyfosfaattia,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , tai kalium- ja fosforiyhdisteiden seosta, joka ennen kalsinointia tai kalsinoinnin aikana reagoi kaliumdivetyfosfaatiksi tai kaliumdivetyfosfaatin kaltaiseksi yhdisteeksi.
- 20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittua valmennuskemikaalia lisätään 0,2–1 p-% kaliumdivetyfosfaatiksi laskettuna.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1–3 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittu valmennuskemikaali lisätään kiinteänä jauheena sekoituksessa olevaan neutraloituun vaiheesta a3 saatuun lietteeseen.
- 25 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1–4 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittu titaanidioksidilähtöaine on kiinteä titaanidioksidihydraatti.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittu titaanidioksidihydraatti on valmistettu ilmeniitistä sulfaattiprosessin avulla.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittu kidekoko on alle 50 nm.
- 30 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1–7 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että vaiheessa a2 vaiheesta a1 saatu tuote lietetään veteen kohottamalla lietteen läm-

pötilä 40–45 °C ja säätämällä tämän jälkeen suolahapon pitoisuus vaiheen a2 mainituksi lopulliseksi suolahappopitoisuudeksi.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1–8 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että vaiheessa a3 neutralointi suoritetaan natriumhydroksidilla tai natriumkarbonaatilla, 5 minkä jälkeen tuote suodatetaan ja pestään.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1–9 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että jatkokäsittelyvaiheessa b ovat seuraavat peräkkäiset vaiheet:

- b1. märkäjauhetaan kalsinoinnista saatu massa, ja
- b2. pintakäsitellään märkäjauhatuksesta saatu massa, ja
- 10 b3. suodatetaan ja pestään pintakäsitelty massa, ja
- b4. märkäjauhetaan uudestaan vaiheesta b3 saatu massa, ja
- b5. suihkukuivataan ja -jauhetaan vaiheesta b4 saatu massa lopullisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä tunnettu siitä, että vaiheessa 15 b4 vaiheesta b3 saatu massa lietetään veteen ja lietteeseen lisätään orgaanista lisäainetta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittu orgaaninen lisäaine sisältää trimetylolipropaania.

13. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä **tunnettu** siitä, että mainittua orgaanista lisäainetta lisätään 2–8 p-%. 20

14. Hyvin dispergoituva, rutiilimuotoinen, mikrokiteinen titaanidioksidituote, jonka kidekoko on alle 60 nm ja jonka

- a. turbiditeettikäyrästä laimeasta näytteestä määritetty  $U/V \cdot 100$  p rat -arvo on 500 tai yli, ja
- 25 b. ominaispinta-ala, BET, on  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  tai alle, ja
- c. hiukkaskokojakauma  $d_{50}$  on alle  $0,150 \mu\text{m}$ , ja
- d. 2 % näytepartikkeleja sisältävän lakkakalvon transmissio on ainakin yhtä läpäisevä kuin kuviossa 3 esitetty käyrä B' ja joka on valmistettu jonkin patenttivaatimuksen 1–13 mukaisella menetelmällä.

30 15. Hyvin dispergoituva, rutiilimuotoinen, mikrokiteinen titaanidioksidituote, jonka kidekoko on alle 60 nm **tunnettu** siitä, että se on valmistettu jonkin patenttivaatimuksen 1–13 mukaisella menetelmällä.

16. Patenttivaatimuksen 14 tai 15 mukainen titaanioksidituote **tunnettu** siitä, että mainittu kidekoko on alle 50 nm.
17. Patenttivaatimuksen 14–16 mukainen titaanioksidituote **tunnettu** siitä, että sen fotostabiilius on asetonin muodostumisnopeutena ilmoitettuna alle 10 ppm/h.
- 5 18. Jonkin patenttivaatimuksen 14–17 mukainen titaanioksidituote **tunnettu** siitä, että sen kidekoko on välillä 20–40 nm.
19. Efektimaali, joka sisältää jonkin patenttivaatimuksen 14–18 mukaista titaanidioksidituotetta antamaan maalille flip-flop-efektin.
- 10 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen efektimaali **tunnettu** siitä, että sen antamassa flip-flop-efektissä flip-efekti  $20^\circ$  b\* on suurempi tai yhtä suuri kuin 8 ja flop-efekti  $115^\circ$  b\* on pienempi tai yhtä suuri kuin -11.
21. Puulakkakoostumus, joka sisältää jonkin patenttivaatimuksen 14–18 mukais-ta titaanidioksidituotetta UV-suojana.

## Patentkrav

1. Förfarande för att framställa en rutilformad, mikrokristallin titandioxidprodukt med god dispergeringsförmåga, vars kristallstorlek är mindre än 60 nm från ett titandioxidutgångsämne, vilket förfarande har stegen
  - 5 a. behandling av titanoxidutgångsämnet till titanoxid så att
    - a1. titanoxidutgångsämnet behandlas med en bas till ett alkaliskt pH-värde,
    - a2. den i steg a1 erhållna fällningen behandlas vidare med saltsyra så att den slutliga saltsyrahalten justeras till 8-35 g/l,
    - 10 a3. den i steg a2 erhållna fällningen neutraliseras till en suspension till ett pH-värde mellan 4,0–6,0,
    - a4. den i steg a3 erhållna neutraliserade suspensionen prepareras med en prepareringskemikalie,
    - a5. den i steg a4 erhållna preparerade suspensionen kalcineras, och
    - b. den i steg a erhållna titanoxiden vidare behandlas till en titanoxidslutprodukt.
- 15 2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att nämnda prepareringskemikalie är kaliumdivätefosfat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , eller en blandning av kalium- och fosforiföreningar, vilken reagerar före kalcinering eller under kalcinering till kaliumdivätefosfat eller en kaliumdivätefosfatlik förening.
- 20 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att nämnda prepareringskemikalie tilläggs 0,2–1 p-% beräknad som kaliumdivätefosfat.
4. Förfarande enligt något patentkrav 1-3, **kännetecknat** av att nämnda prepareringskemikalie tilläggs som fast pulver till den i steg a3 erhållna neutraliserade suspensionen under blandning.
- 25 5. Förfarande enligt något patentkrav 1-4, **kännetecknat** av att nämnda titanoxidutgångsämnet är fast titanoxidhydrat.
6. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att nämnda titanoxidhydrat är framställd av ilmenit med hjälp av en sulfatprocess.
7. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att nämnda kristallstorlek är mindre än 50 nm.
- 30 8. Förfarande enligt något patentkrav 1-7, **kännetecknat** av att den i steg a1 erhållna produkten suspenderas i steg a2 i vatten genom att höja suspensionens

temperatur till 40–45 °C och genom att justera därefter saltsyrans halt till den i steg a2 nämnda slutliga saltsyrehalten.

9. Förfarande enligt något patentkrav 1-8, **kännetecknat** av att neutraliseringen i steg a3 utförs med natriumhydroxid eller natriumkarbonat, varefter produkten  
5 filtreras och tvättas.

10. Förfarande enligt något patentkrav 1-9, **kännetecknat** av att vidarebehandlingssteget b innefattar följande successiva steg:

- b1. massan erhållen vid kalcinering våtmals, och
- b2. massan erhållen vid våtmalning ytbehandlas, och
- 10 b3. den ytbehandlande massan filtreras och tvättas, och
- b4. den i steg b3 erhållna massan våtmals åter, och
- b5. den i steg b4 erhållna massan sprejtorkas och mals för framställning av del slutliga titanoxidprodukten.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, **kännetecknat** av att i steg b4 suspenseras  
15 den i steg b3 erhållna massan i vatten och organiskt tilläggsämne tilläggs i suspensionen.

12. Förfarande enligt patentkrav 11, **kännetecknat** av att nämnda organiska tilläggsämnet innehåller trimetylolpropan.

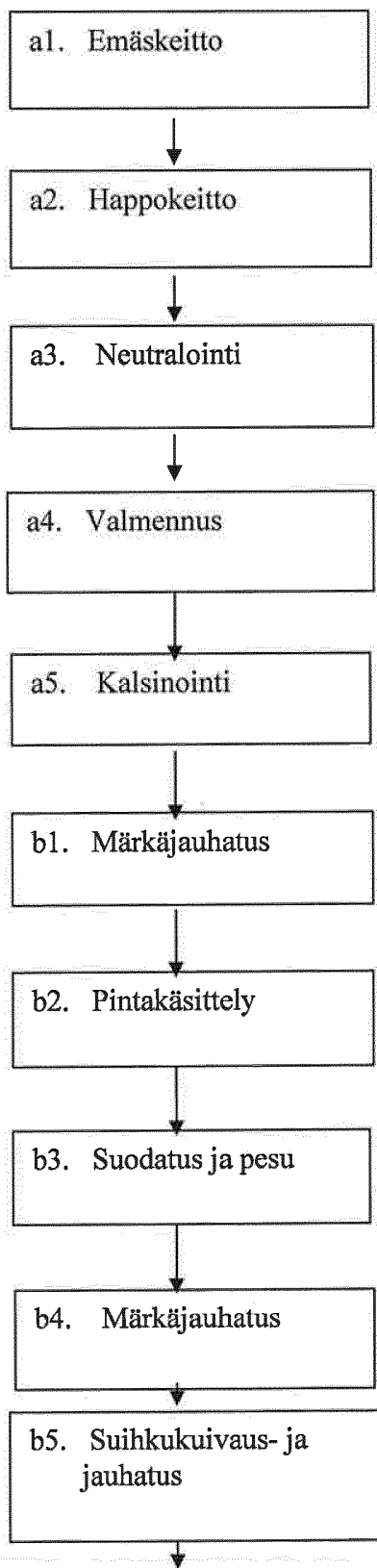
13. Förfarande enligt patentkrav 10 eller 11, **kännetecknat** av att nämnda organiska tilläggsämnet tilläggs  
20 2–8 vikt-%.

14. Rutilformad, mikrokristallin titandioxidprodukt med god dispergeringsförmåga, vars kristallstorlek är mindre än 60 nm och vars

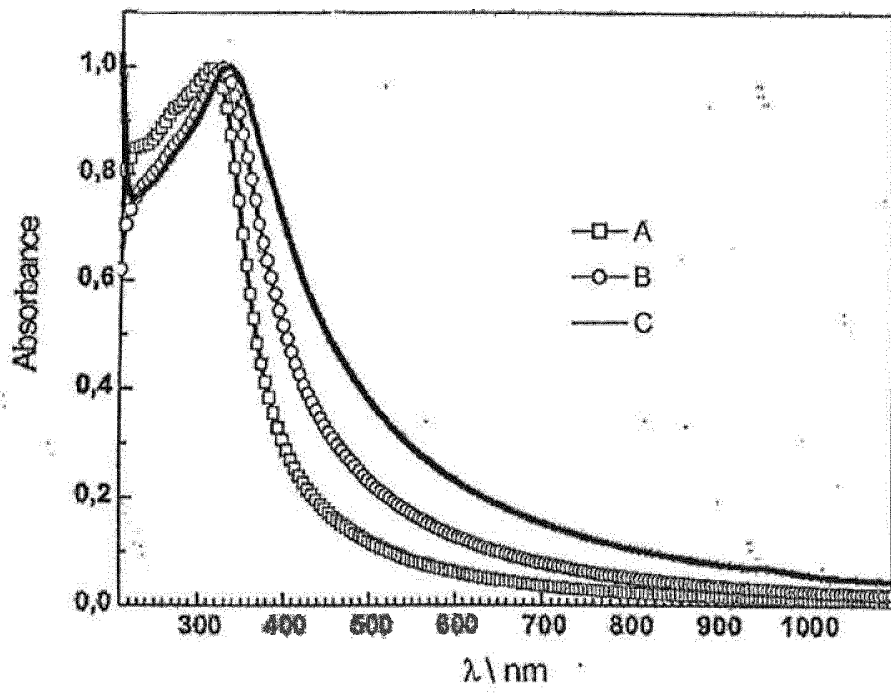
- a.  $U/V \cdot 100$  p rat –värde definierat av en turbiditetskurva från ett utspätt prov är 500 eller mera, och
- 25 b. specifika yta, BET, är  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  eller mindre, och
- c. fördelning av partikelstorlek  $d_{50}$  är mindre än  $0,150 \mu\text{m}$ , och
- d. transmission av lackskiktet innehållande 2 % provpartiklar är åtminstone lika permeabel som den i figur presenterade kurva B' och vilken är framställd medelst förfarandet enligt något av patentkrav 1-13.

30 15. Rutilformad, mikrokristallin titandioxidprodukt med god dispergeringsförmåga, vars kristallstorlek är mindre än 60 nm, **kännetecknad** av att den är framställd medelst förfarandet enligt något av patentkrav 1-13.

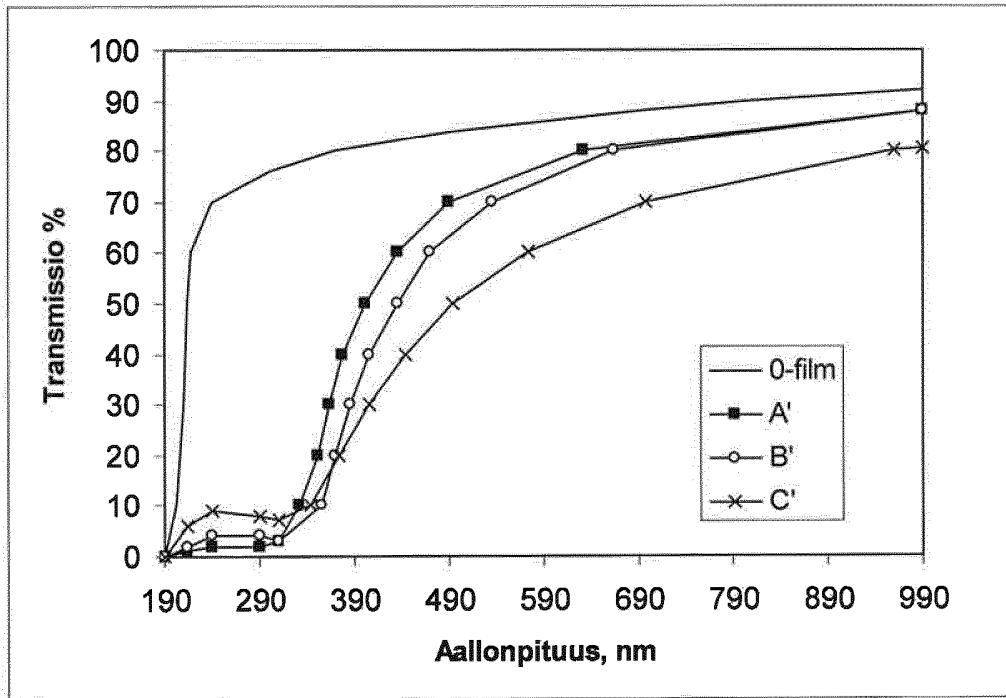
16. Titandioxidprodukt enligt patentkrav 14 eller 15, **kännetecknad** av att nämnda kristallstorlek är mindre än 50 nm.
17. Titandioxidprodukt enligt patentkrav 14-16, **kännetecknad** av att dess fotostabilitet är uttryckt som bildningshastighet av aceton under 10 ppm/h.
- 5 18. Titandioxidprodukt enligt patentkrav 14-17, **kännetecknad** av att dess kristallstorlek är mellan 20–40 nm.
19. Effektfärg, innehållande titandioxidprodukt enligt något patentkrav 14-18 för att ge färgen en flip-flop-effekt.
20. Effektfärg enligt patentkrav 19, **kännetecknad** av att av flip-flop-effekten färgen ger är flip-effekten  $20^\circ b^*$  större än eller lika med 8 och flop-effekten  $115^\circ b^*$  är mindre än eller lika med -11.
- 10 21. Trälacksammansättning som innehåller titandioxidprodukt enligt något patentkrav 14-18 som UV-skydd.



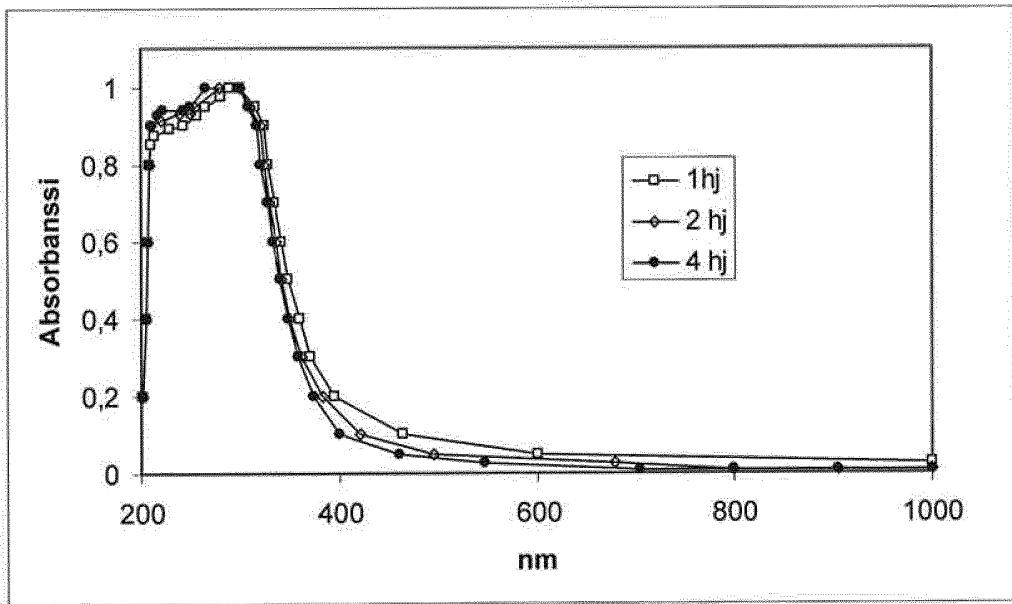
Kuvio 1



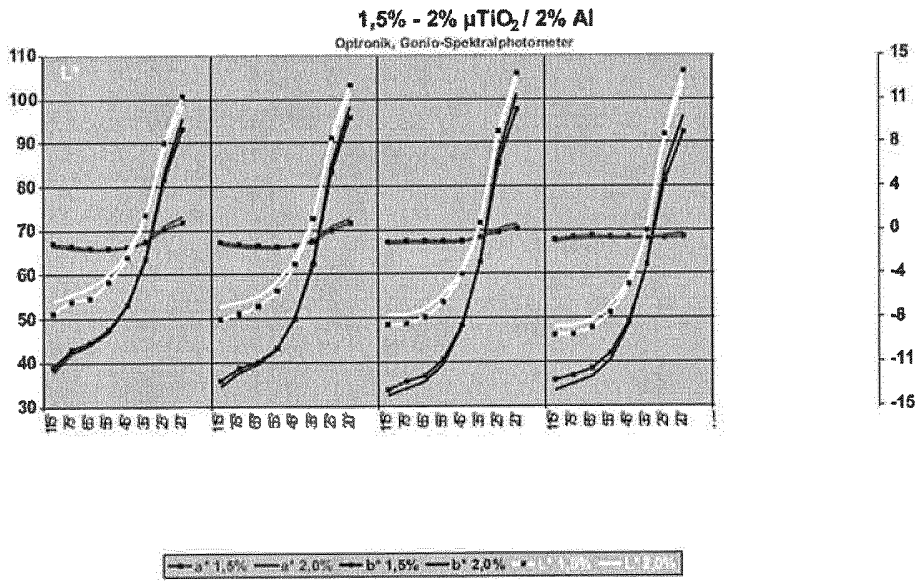
Kuvio 2



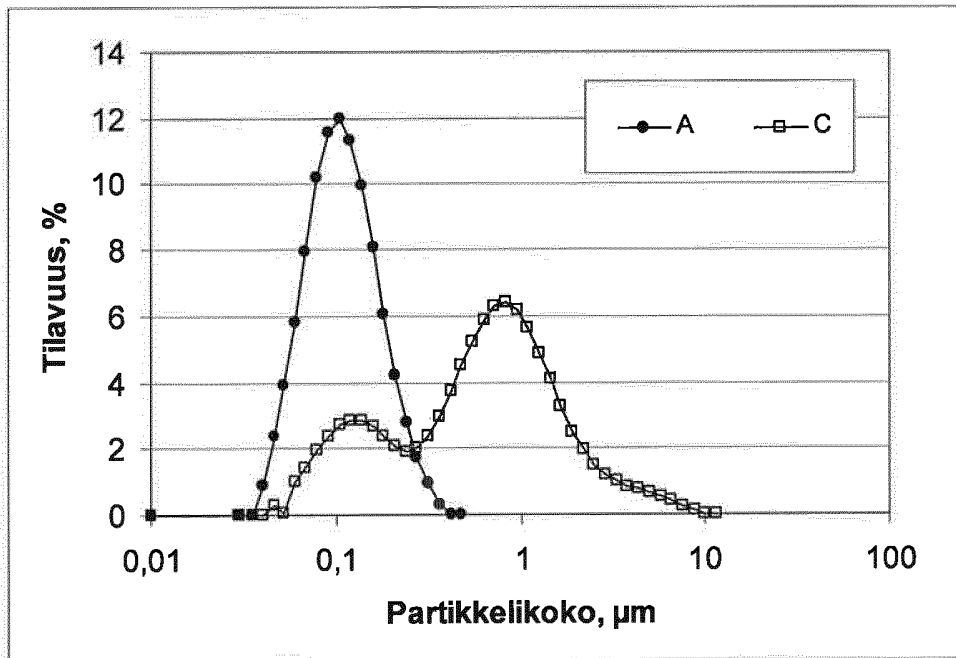
Kuvio 3



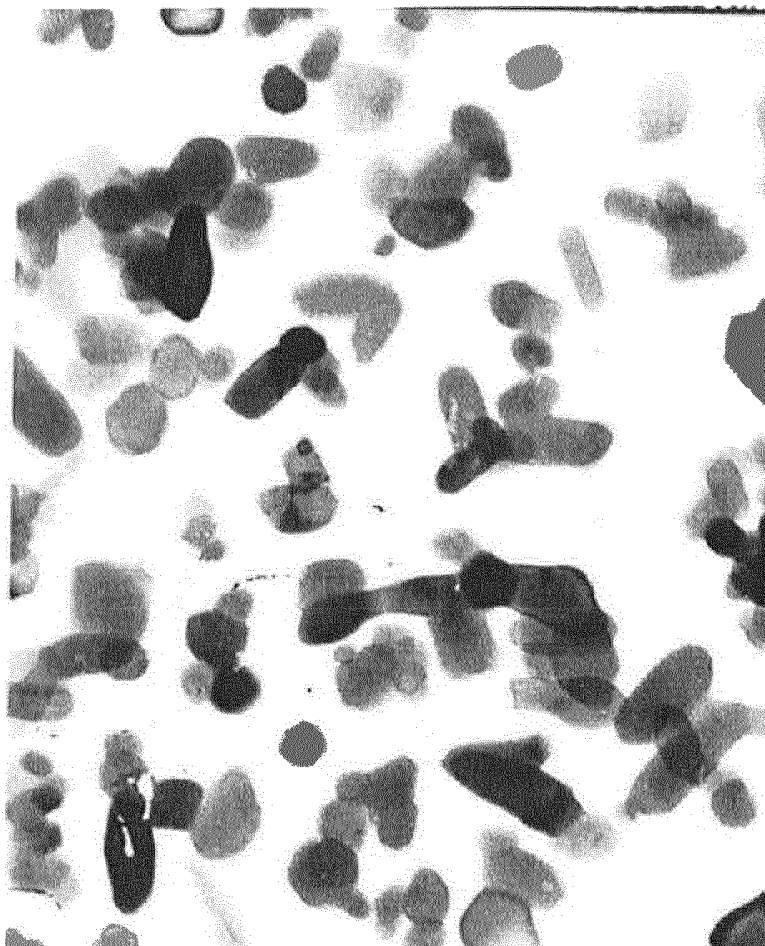
Kuvio 4



Kuvio 5



Kuvio 6.



**Kuvio 7.**