



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134217

(51) Int. Cl.² C 09 C 1/36

(21) Patentsøknad nr. 1160/72

(22) Inngitt 06.04.72

(23) Løpedag 06.04.72

(41) Alment tilgjengelig fra 10.10.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.05.76

(30) Prioritet begjært 07.04.71, Storbritannia, nr. 9036/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Pelletisert pigmentært titandioksyd og fremgangsmåte for dets fremstilling.

(71)(73) Søker/Patenthaver
BRITISH TITAN LIMITED,
Haverton Hill Road,
Billingham, Teesside,
England.

(72) Oppfinner
JOHN JAMES HINLEY, Middlesbrough, Teesside,
DAVID GRAEME MILNE, Middlesbrough, Teesside,
KEITH GOLDSBROUGH, Stockton-on-Tees, Teesside,
England.

(74) Fullmektig
Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Fransk patent nr. 1561551

Titandioksydpigmenter selges vanlig i form av et fint pulver som kan ha dårlige frittstrømmende egenskaper og som under bruk kan fremby et betraktelig støvproblem. Det ville således være fordelaktig om pigmentet kunne selges i form av pellets, som er omtrent støvfrie og som lett kunne dispergeres for å fremstille en dispersjon nærmest uten noe innhold av grove korn. Det ville også være en fordel hvis pelletene var lettere å behandle ved masse-transportmetoder.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører pelletisert pigmentært titandioksyd, og det særegne ved det pelletiserte pigmentære titandioksyd i henhold til oppfinnelsen er at titandioksyd-pelletene er dannet av partikler som har et belegg på ett eller flere hydratiserte oksyder av aluminium, titan, cerium, zirkonium eller silisium i en total mengde på fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 .

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av det pelletiserte pigmentære titandioksyd, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at det tørre pigment som skal pelletiseres og som på partiklene har et belegg av ett eller flere hydratiserte oksyder i en total mengde på fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 underkastes tromling i fravær av

134217

bindemidler inntil det er dannet pellets, idet belegget av de hydratiserte oksyder påføres ved å danne en vandig suspensjon av titanoksyd inneholdene en eller flere vannoppløselige hydrolyserbare forbindelser av aluminium, titan, cerium, zirkonium eller silisium i en mengde slik at den totale oksydekvivalent er fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 , pH i blandingen endres for på partiklene av titandioksyd å utfelle ett eller flere av de nevnte hydratiserte oksyder i en total mengde på fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 og det således belagte titandioksyd isoleres.

Det er overraskende funnet at når et titandioksydpigment belagt med ett eller flere hydratiserte oksyder i en total mengde på 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 pelletiseres og deretter redispergeres i en vandig emulsjonsmaling er filmen visuelt fri for grove klumper når den dannes ved å trekke malingen ned på et dekkevne-prøveblad med en hvit og en sort halvdel, f.eks. de prøveblad som fremstilles av Morest Company Inc., New York. Pigmenter med et totalt hydratisert oksydbelegg på mindre enn 3,5 vektprosent regnet på TiO_2 vil når de tildannes til pellets og deretter redispergeres i en vandig emulsjonsmaling fremvise grove korn som er synlige for øyet og er uheldige ved at de frembringer en brudt filmoverflate. Nærværet eller fraværet av grove korn er en indikator på kvaliteten av dispergeringen av pigmentet i maling-mediet. Det er også funnet at der ikke blir noe vesentlig tap av dekkevne ved pelletisering av påfølgende redispergering.

Pelletene av titandioksyd fremstilles fortrinnsvis fra titandioksyd med et belegg av hydratisert oksyd i en total mengde på minst 5% regnet på vekten av TiO_2 og når det pelletiserte pigment skal anvendes i vandige emulsjonsmalinger bør vanlig den totale mengde av hydratisert oksyd være minst 12% regnet på vekten av TiO_2 . Pelletene kan fremstilles fra titandioksyd med et hydratisert oksydbelegg tilstede i større mengde på opptil 35% regnet på vekten av TiO_2 , fortrinnsvis opptil 30 vektprosent.

De hydratiserte oksyder som kan være tilstede som belegg på titandioksydet er oksydene av aluminium, titan, cerium, zirkonium

eller silisium. Disse hydratiserte oksyder er hydratiserte oksyder med variable sammensetning og slike hydratiserte beleggoxyder er vel kjent innen titandioksyd-pigmentområdet. Mer enn et hydratisert oksyd kan være tilstede og særlig nyttige pigmenter er pigmenter av titandioksyd belagt med hydratiserte oksyder av silisium og aluminium i et molforhold mellom silisiumoksyd og aluminiumoksyd på fra 1:2 til 3:1. Særlig for bruk i emulsjonsmalinger er det ønskelig med pellets hvori belegget er sammensatt av et hydratisert oksyd av silisium i en mengde på fra 60 til 90 molprosent og et hydratisert oksyd av aluminium i en mengde på fra 40 til 10 molprosent basert på den totale vekt i mol av belegget og hvori vekten av det hydratiserte oksyd av silisium er fra 9 til 15 prosent av vekten av TiO_2 .

Belegget på titandioksydpigmentene før de omdannes til pellets kan påføres på hvilke som helst velkjente måter. F.eks. kan belegget påføres ved å avsette det eller de hydratiserte oksyder på pigmentet i en vandig dispersjon eller suspensjon inneholdende en vannløselig forbindelse av det eller de ønskede metaller ved å bevirke en endring i pH vanlig til en verdi innen pH-området fra 6 til 8,5 med en passende syre eller alkali for å utvikle og avsette det eller de ønskede hydratiserte oksyder. Typiske vannløselige forbindelser som kan anvendes som kilde for det hydratiserte oksyd er uorganiske salter som f.eks. aluminiumsulfat, aluminiumnitrat, aluminiumklorid, natriumaluminat, natriumsilikat, kaliumsilikat, titansulfat, ceriumsulfat og zirkoniumsulfat. To eller flere påfølgende belegg kan om ønsket påføres. Det hydratiserte oksyd av silisium kan forekomme i form av silisiumoksyd med høy tetthet ved at utfellingen bevirkes fra en aktiv silisiumoksydløsning vanlig ved en pH over 8. En aktiv silisiumoksyd-løsning er en nyfremstilt løsning av silisiumoksyd eller fortrinnsvis en oppløsning utviklet in situ ved å tilsette en syre til et oppløst silikat i nærvær av pigmentet. Om ønsket kan også ett eller flere organiske beleggmidler anvendes, som f.eks. et alkanolamin, en polyol eller et polyamin som f.eks. trietanolamin, pentaerytritol eller trimetylolpropan.

Det pigmentære titandioksyd kan være pyrogent titandioksyd, dvs. fremstilt ved dampfaseoksydasjon av et titanhalogenid, vanlig

titantetraklorid på kjent måte, eller alternativt kan det fremstilles ved den velkjente "sulfat"-prosess, hvor en titanholdig malm oppløses i svovelsyre og et hydratisert titandioksyd utfelless deretter og kalsineres. Før beleggingen med det eller de hydratiserte oksyder kan det pyrogene titandioksyd belegges med ett eller flere oksyder av aluminium, silisium, zirkonium eller cerium ved hjelp av en beleggoperasjon i dampfase.

Titandioksydet kan være tilstede i form av enten rutil eller anatas selv om pelletene fortrinnsvis fremstilles fra rutiltitandioksyd.

Pelletene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan tildannes ved hvilke som helst passende metoder og en typisk metode er tørr-tromling. En metode er å anvende en trommel i form av en sylinder som i den ene ende har en utløpsdel i form av en avkortet kjegle hvori vinkelen mellom kjegleoverflaten og en projeksjon av den sylindriske vegg i trommelen ikke er større enn rasvinkelen for pelletene på det material trommelen er fremstilt av. F.eks. er vinkelen for en trommel fremstilt av rustfritt stål og for pellets fremstilt av titandioksyd med et belegg på 10% hydratisert silisiumoksyd og 5% hydratisert aluminiumoksyd regnet på vekten av TiO_2 ikke større enn 12%. Rasvinkelen varierer med det spesielle pigment som pelletiseres og bestemmes lett. Bruken av en slik trommel reduserer tendensen til å danne grove korn under pelletiseringen ved at en for sterk resirkulasjon i laget av pellets i trommelsen forhindres.

Fortrinnsvis innføres titandioksyd som skal pelletiseres i et punkt i en avstand fra innføringen som er minst 1/6 av lengden av trommelen eller opp til 91 cm fra innføringsenden. Det foretrekkes også at titandioksydet som skal pelletiseres har en volumdensitet på minst 0,34 gram/cc og at det føres gjennom en sikt for pelletiseringen. Den sikt som anvendes bør ha et British Standard masketall på ikke mindre enn 5 og ikke mer enn 44 og fortrinnsvis fra 7 til 44. Formålet med siktingen er ikke å fjerne partikler med for liten eller for stor størrelse, men å påvirke og fremme pelletiseringen.

Pelletene i henhold til foreliggende oppfinnelse er særlig fordelaktig ved fremstillingen av vandige emulsjonsmalinger selvom de kan anvendes i andre typer maling. Pigmentet dispergeres lett i maling-mediet. En typisk fabrikk-oppskrift anvendt i maling-industrien består av et dispergerende middel, et koalisierende middel, fungicid, fortykningsmidler, pigment og vann. På grunn av den lette innblanding av pigmentpelletene og den økte volumdensitet på fra 0,35 til 0,6 gram/ml er det mulig å bruke mindre vann, (f.eks. 10 til 20% mindre) og å anvende et øket volum av pigmentpellets. Dette ga en høyere satsvis produksjonskapasitet.

Pelletene kan også anvendes ved fremstilling av plast- og gummi-blandinger og for fremstilling av beleggmidler for papir. Pelletene kan også anvendes ved fremstilling av syntetiske fibre.

Pelletene har en frittstrømmende natur og er vanlig støvfri. Vanlig vil pelletene ha en størrelse på 5 til 72 mesh i henhold til British Standard Specification nr. 410 (1943). De er ideelt regnet for bruk i massetransportmetoder og ved automatisk veining og tilføring til blandebeholdere eller andre beholdere.

Oppfinnelsen skal illustreres i de følgende utførelseseksempler, hvor de anvendte titandioksydpigmenter var blitt belagt med følgende teknikk:

Til en vandig dispersjon av rutil-titandioksyd som var blitt malt, inneholdende 180 til 200 gram TiO_2 pr. liter og natriumsilikat som dispergeringsmiddel i en mengde tilsvarende 0,2% SiO_2 regnet på TiO_2 , og som var oppvarmet til 45°C , ble det tilsatt en vandig løsning av titanylsulfat med en hastighet på 4 ml pr. minutt. Titanylsulfatløsningen hadde en konsentrasjon tilsvarende 275 gram pr. liter TiO_2 . Tilsetningen av titanylsulfat ble bare gjort hvis belegget skulle inneholde et hydratisert oksyd av titan.

Til den omrørte dispersjon ble det tilsatt fast natriumaluminat med en hastighet på omtrent 5 gram pr. minutt inntil den totale ønskede mengde var tilsatt. Dispersjonen ble så omrørt i 30 min.

134217

Til dispersjonen ble det så tilsatt natriumsilikatløsning med en konsentrasjon tilsvarende 100 gram SiO_2 pr. liter med en hastighet på omtrent 16 ml pr. minutt inntil den ønskede mengde var blitt tilsatt, hvorefter dispersjonen ble omrørt i 20 minutter.

Til slutt ble svovelsyre (10% H_2SO_4) tilsatt for å innstille pH i dispersjonen til $4,8 \pm 0,2$ og dispersjonen ble omrørt i 30 minutter.

Det belagte titandioksyd oppnådd på denne måte ble filtrert fra dispersjonen, vasket, oppslemmet på nytt og på nytt filtrert. Det belagte pigment oppnådd på denne måte ble tørret ved 110°C i omtrent 12 timer, hvorefter det ble knust og malt ved hjelp av en fluid-energi-mølle (fluid energy mill).

Før pelletiseringen ble pigmentene ført gjennom en sikt i henhold til British Standard 10 mesh og deretter ble 300 gram av pigmentet som hadde passert sikten anbragt i en 720 ml krukke og rotert i 30 minutter ved 110 omdreininger pr. minutt på et sett valser.

Pigmentpelletene oppnådd på denne måte ble så prøvet med hensyn til hvor lett de ble dispergert i vandige emulsjonsmalinger ved hjelp av følgende teknikk. En blanding med følgende sammensetning ble fremstilt ved å blande følgende bestanddeler.

<u>Material</u>	<u>Gram</u>
Vann.....	3164
Natriumheksametafosfat-løsning (5%).....	1120
"Tergitol (5%) dispergeringsmiddel.....	1000
Fortykningsmiddel (AP4400 2½%) løsning.....	2856
Butyl-Cellosolve-acetat.....	98
Ammoniumhydroksyd-løsning (10%).....	140
Fungicid ("Nuodex")	14

En utgangsblanding for mølling ble så fremstilt ved håndblanding av 122 gram av den ovennevnte blanding med 61 gram talkum og 75

134217

gram av det pelletiserte pigment som skulle prøves. Utgangs-
blandingen ble så blandet intenst i en blandeinnrøtning med høy
hastighet som roterte med 1200 omdreininger pr. minutt i 5 minutter
for å disepergere pigmentpartiklene som utgjorde pelletene. Et
polymert maling-bindemiddel i en mengde på 77,5 gram ble tilsatt til
207,5 gram av den således fremstilte utgangsblanding for møllingen.
Det spesielle polymere maling-bindemiddel som ble anvendt var en
polyvinylacetat/akrylkopolymer som fås i handelen under navnet
"Polymul" 995. Den således fremstilte vandige emulsjonsmaling ble så
prøvet ved å fremstille nedoverstrøk på et Morest Chaty Form 07P
fremstilt ved hjelp av en trådviklet påføringsinnrøtning som ga enten
36 mikron eller 60 mikron våtfilmtykkelse. Kvaliteten av ned-
overstrøkene ble så bedømt og tilstedeværelsen av eller frihet for
grove korn ble bestemt.

Eksempel 1.

En rekke belagte titandioksydpigmenter ble fremstilt hvori
beleggene inneholdt hydratisert aluminiumoksyd og hydratisert
silisiumoksyd i de mengder som er angitt herunder og ble så
pelletisert og deretter prøvet med hensyn til hvor lett de disper-
gerte som beskrevet tidligere. Tilstedeværelsen eller fra-
været av grove korn som var synlige for øyet ble bedømt og var som
angitt herunder.

Sammensetning av belegg

		Tilstedeværelse eller fravær av grove korn
% hydratisert aluminium- oksyd	% hydratisert silisiumoksyd	
2%	1%	Tilstede
1%	2%	Tilstede
0,6%	2,4%	Tilstede

134217

Disse resultater viser at ved en total beleggmengde på 3% hydratisert oksyd på TiO_2 var grove korn tilstede i det redisperserte titandioksyd i en vandig maling.

Eksempel 2.

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt, men med forskjellige beleggmengder og resultatene av prøvene var følgende:

Sammensetning av belegg

% hydratisert aluminiumoksyd	% hydratisert silisiumoksyd	Tilstedeværelse eller fravær av grove korn
3,33%	1,67%	Fravær
2,5%	2,5%	Fravær
1,25%	3,75%	Fravær

Dette eksempel viser at med en total beleggmengde på 5% hydratisert oksyd på TiO_2 kan det pelletiserte pigment redisperseres uten tilstedeværelse av grove korn.

Eksempel 3.

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt med unntagelse av at belegg nivåene ble vesentlig øket med følgende resultater:

Sammensetning av belegg

% hydratisert aluminiumoksyd	% hydratisert silisiumoksyd	Tilstedeværelse eller fravær av grove korn
10%	5%	Fravær

8%	7%	Fravær
6%	9%	Fravær
5%	10%	Fravær
3,75%	11,25%	Fravær

Dette eksempel viser at pigment med en stor beleggmengde kan dispergeres etter pelletisering uten dannelse av grove korn.

Eksempel 4.

Eksperimentet beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt med unntagelse av at belegget også inneholdt en mengde av et hydratisert oksyd av titan i en mengde på 1% regnet på TiO_2 . De dannede pellets ble prøvet som tidligere beskrevet og mengdene av hydratisert aluminiumoksyd og hydratisert silisiumoksyd i tillegg til 1% hydratisert TiO_2 var som i følgende tabell:

Sammensetning av belegg

		Tilstedeværelse eller fravær av grove korn
% hydratisert aluminiumoksyd	% hydratisert silisiumoksyd	
2%	1%	Fravær
1%	2%	Fravær
0,6%	2,4%	Fravær

De ovenstående resultater viser klart at med en total beleggmengde på 4% hydratisert oksyd regnet på TiO_2 kan pellets fremstilt fra titandioksyd redispergeres uten at det oppstår grove korn.

Eksempel 5.

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 2 ble gjentatt med unntagelse av at belegget i tillegg inneholdt et hydratisert oksyd av titan i en mengde på 1% uttrykt som TiO_2 regnet på TiO_2 .

134217

Resultatene av de utførte prøver med pelletene er vist i det følgende:

Sammensetning av belegg

% hydratisert aluminiumoksyd	% hydratisert silisiumoksyd	Tilstedeværelse eller fravær av grove korn
3,33%	1,67%	Fravær
2,5%	2,5%	Fravær
1,25%	3,75%	Fravær

Eksempel 6.

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 3 ble gjentatt med unntagelse av at et hydratisert oksyd av titan var tilstede i en mengde på 1% uttrykt som TiO_2 regnet på TiO_2 .

Resultatene av de gjennomførte prøver med det pelletiserte produkt er gitt i det følgende:

Sammensetning av belegg

% hydratisert aluminiumoksyd	% hydratisert silisiumoksyd	Tilstedeværelse eller fravær av grove korn
10%	5%	Fravær
8%	7%	Fravær
6%	9%	Fravær
5%	10%	Fravær
3,75%	11,25%	Fravær

I alle de foregående prøver ble kvaliteten av det pelletiserte pigment bedømt i sammenligning med et ikke-pelletisert pigment med samme belegg påført på den tidligere beskrevne måte. Lignende prøveresultater oppnås når de belagte pigmenter prøves i balsamharpiksholdige malinger, men i dette tilfelle, etter at angjeldende utgangsblanding for møllingen er blitt blandet i en blandeinnretning med høy hastighet og tilsetning av harpiks et foretatt, er det tilrådelig ytterligere å blande malingen i en kulemølle eller lignende apparattype i et tidsrom på opptil 2 timer, for å oppnå tilsvarende dispersjon i sammenligning med et ikke-pelletisert pigment med samme sammensetning.

Tilsvarende prøveresultater som dem som oppnås ved prøvene 1-6 oppnås hvis pigmentet blandes ved hjelp av fluid-energi etter belegging i nærvær av en organisk forbindelse som f.eks. pentaerytritol, trimetylolpropan eller trietanolamin.

PATENTKRAV

1. Pelletisert pigmentært titanoksyd, karakterisert ved at titandioksyd-pelletene er dannet av partikler som har et belegg på ett eller flere hydratiserte oksyder av aluminium, titan, cerium, zirkonium eller silisium i en total mengde på fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 .
2. Pelletisert pigmentært titandioksyd som angitt i krav 1, karakterisert ved at pelletene har en størrelse i området 5 til 72 mesh i henhold til Bristish Standard Specification nr. 410 (1943).
3. Pelletisert pigmentært titandioksyd som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at belegget inneholder et hydratisert oksyd av silisium og et hydratisert oksyd av aluminium i et molforhold $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ på fra 1:2 til 3:1.

4. Pelletisert pigmentært titandioksyd som angitt i krav 1 - 3,

karakterisert ved at belegget er sammensatt av et hydratisert oksyd av silisium i en mengde på fra 60 til 90 molprosent og et hydratisert oksyd av aluminium i en mengde på fra 40 til 10 molprosent basert på den totale vekt i mol av belegget og hvori vekten av det hydratiserte oksyd av silisium er fra 9 til 15% av vekten av TiO_2 .

5. Fremgangsmåte for fremstilling av det pelletiserte pigmentære titandioksyd som angitt i krav 1,

karakterisert ved at det tørre pigment som skal pelletiseres, og som på partiklene har et belegg av ett eller flere hydratiserte oksyder i en total mengde på fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 , underkastes tromling i fravær av bindemidler inntil det er dannet pellets, idet belegget av de hydratiserte oksyder påføres ved å danne en vandig suspensjon av titanoksyd inneholdene en eller flere vannoppløselige hydrolyserbare forbindelser av aluminium, titan, cerium, zirkonium eller silisium i en mengde slik at den totale oksydekvivalent er fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 , pH i blandingen endres for på partiklene av titandioksyd å utfelle ett eller flere av de nevnte hydratiserte oksyder i en total mengde på fra 3,5 til 35 vektprosent regnet på TiO_2 og det således belagte titandioksyd isoleres.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5,

karakterisert ved at det som vannoppløselig hydrolyserbar forbindelse av aluminium, titan, cerium, zirkonium eller silisium anvendes et uorganisk salt derav.