

---

Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8903014**

Nederland

⑲ NL

---

⑤4 **Dispersies.**

⑤1 Int.Cl<sup>5</sup>: C09C 1/36, C01G 23/047, A61K 7/42.

⑦1 Aanvrager: Tioxide Group PLC te Londen, Groot-Brittannië.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s. --  
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuiperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

---

②1 Aanvraag Nr. 8903014.

②2 Ingediend 7 december 1989.

③2 Voorrang vanaf 16 december 1988.

③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8829402 .

⑥2 --

---

④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1990.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

**Dispersies.**

Deze uitvinding heeft betrekking op dispersies en in het bijzonder op waterige dispersies van titaandioxyde die geschikt zijn voor het maken van absorptiemiddelen voor UV-straling.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt voorzien in een waterige dispersie van titaandioxyde die water, naaldvormige deeltjes van titaandioxyde en een disperseermiddel in de vorm van een polycarbonzuur of zout daarvan omvat, waarbij het titaandioxyde aanwezig is in een zodanige hoeveelheid dat een vastestofgehalte van de dispersie wordt bereikt van 20 tot 60 gew.% en dit titaandioxyde zodanige afmetingen heeft dat de dispersie nagenoeg transparant is voor zichtbaar licht en een maximale extinctiecoëfficiënt ( $E(\max)$ ) heeft in het ultraviolette deel van het golflengtegebied, van tenminste 30 liter per gram per cm.

Volgens de onderhavige uitvinding omvat een waterige dispersie van titaandioxyde water, titaandioxydedeeltjes die naaldvormig zijn en bij voorkeur een verhouding van grootste afmeting tot kleinste afmeting hebben in het traject van 8:1 tot 2:1, waarbij de langste afmeting ligt in het traject van 0,01 tot 0,15  $\mu\text{m}$ , en een disperseermiddel bestaande uit een polycarbonzuur of zout daarvan waarbij het titaandioxyde aanwezig is in een zodanige hoeveelheid dat een vastestofgehalte voor de dispersie wordt verkregen van 20 tot 60 gew.%.

Volgens de uitvinding hebben de waterige dispersies volgens de voorgaande alinea bij voorkeur een maximale extinctiecoëfficiënt van tenminste 30 liter per gram per cm, gemeten bij een golflengte van 308 nm.

Volgens de uitvinding wordt ook voorzien in een werkwijze voor de bereiding van een waterige dispersie, omvattende malen bij aanwezigheid van een deeltjesvormig maalmedium, van deeltjesvormig titaandioxyde in water bij aanwezigheid van een disperseermiddel bestaande uit een polycarbonzuur of zout daarvan, waarbij het titaandioxyde naaldvormig is en aanwezig is in een voldoende hoeveelheid om een vastestofgehalte te bereiken van 20 tot 60 gew.%, (waarbij het malen wordt voortgezet) totdat het titaandioxyde in het water is gedispergeerd onder vorming van een produkt dat absorberend werkt

voor ultraviolet licht en dat nagenoeg transparant is voor  
zichtbaar licht.

De waterige dispersies volgens de uitvinding bevatten  
een grote hoeveelheid van het gespecificeerde naalvormige titaan-  
5 dioxyde en, zoals vermeld, is daarvan voldoende aanwezig om aan de  
dispersie een vastestofgehalte te verlenen van tenminste 20 gew.%.  
De dispersie kan een vastestofgehalte hebben tot 60 gew.%, maar  
bij voorkeur is voldoende naalvormig titaandioxyde aanwezig  
zodat de waterige dispersie een vastestofgehalte heeft van 25 tot  
10 50 gew.%. Het bereiken van dergelijke hoge vastestofgehalten met  
het gespecificeerde deeltjesvormige titaandioxyde maakt het mogelijk  
dat de dispersie gunstig is en geschikt is voor gebruik bij de  
bereiding van samenstellingen of mengsels voor gebruik bij het  
absorberen van UV-straling. In sommige gevallen kan de waterige  
15 dispersie de vorm hebben van een lichtegel die gemakkelijk kan  
worden gemengd en weer vloeibaar kan worden gemaakt. Deze gelering  
heeft geen nadelige invloed op de absorptie van UV-licht.

Het deeltjesvormige titaandioxyde heeft een specifieke  
vorm. Het materiaal is naalvormig en bij voorkeur hebben de deeltjes  
20 een verhouding van grootste afmeting tot kleinste afmeting in het  
traject van 8:1 tot 2:1.

Gewoonlijk hebben de deeltjes van titaandioxyde  
een grootste afmeting in het traject van 0,01 tot 0,15  $\mu\text{m}$  en bij  
voorkeur van 0,02 tot 0,1  $\mu\text{m}$ . Bij voorkeur heeft het deeltjesvormige  
25 materiaal een nauwe deeltjesgrootteverdeling waarbij tenminste  
80 gew.% ervan valt in het traject van grootste afmetingen van  
0,01 tot 0,15  $\mu\text{m}$ .

De titaandioxydedeeltjes waaruit de waterige dispersies  
volgens de uitvinding worden gevormd kunnen bestaan uit anataas,  
30 rutiel of amorftitaandioxyde en elk deeltje kan zijn opgebouwd  
uit geaggregeerde kleinere deeltjes of kristallen, maar bij voor-  
keur is elk deeltje een enkelvoudig deeltje van de gewenste grootte.  
De deeltjes van titaandioxyde kunnen al of niet bekleed zijn met  
één of meer waterhoudende oxyden van een metaal zoals aluminium,  
35 zirkoon, zink of titaan en van silicium. Bij voorkeur bevat echter,  
wanneer de deeltjes worden bekleed, de bekleding een waterhoudend  
oxyde van aluminium en van silicium, bijvoorbeeld in een gewichts  
verhouding van  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$  van tenminste 1,5 en niet meer dan 4,5.

Bij voorkeur is de gewichtsverhouding van  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$  in de bekleding 2,0 tot 3,5.

Gewoonlijk is de werkelijke hoeveelheid van de bekleding zodanig dat de hoeveelheid waterafhoudend oxyde, berekend als  
5 het oxyde, bijvoorbeeld  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,0 tot 30,0 gew.% bedraagt gebaseerd op het gewicht van titaandioxyde en bij voorkeur 5,0 tot 20,0 gew.% oxyde, bijvoorbeeld  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , berekend op het gewicht van titaandioxyde. Als de deeltjes zijn bekleed met een waterhoudend oxyde van aluminium en van silicium zal de hoeveelheid waterhoudend oxyde van silicium  
10 de hoeveelheid zijn die noodzakelijk is om de verhouding van de hoeveelheden bekleedende waterhoudende oxyde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{SiO}_2$  binnen het gespecificeerde traject te houden en algemeen gesproken zal het gewicht van het waterhoudende oxyde van silicium liggen in het traject van 0,2 tot 20,0 gew.% berekend als  $\text{SiO}_2$  en gebaseerd op  
15 titaandioxyde, en bij voorkeur 1,5 tot 7,0 gew.% bedragen.

Het deeltjesvormige materiaal volgens de onderhavige uitvinding kan met elke geschikte werkwijze voor het bereiden van naaldvormige produkten worden gevormd. Typische werkwijzen kunnen  
20 omvatten hydrolyse van een passende titaanverbinding zoals titaan-tetrachloride of een organisch of anorganisch titanaat, of oxydatie van een oxydeerbare titaanverbinding, bijvoorbeeld in de dampvorm.

Een typische werkwijze omvat de bereiding van een oplossing van een oplosbaar titaanzout dat daarna wordt gehydrolyseerd om waterhoudend titaanoxyde te vormen. De oplossing kan een oplossing  
25 zijn zoals wordt verkregen bij het zogenaamde "sulfaatprocede" voor de bereiding van titaandioxydepigment waarbij een titaan (ijzer)erts wordt gedigereerd met geconcentreerd zwavelzuur en de bij het digereeren gevormde koek wordt opgelost in water of verdund zuur om een oplossing van titanylsulfaat te vormen. Gedurende de werkwijze worden  
30 gewoonlijk aanvullende werkwijzetrappen bestaande uit plastificeren en verkleinen, toegepast. Hydrolyse van de titanylsulfaatoplossing geeft het precipitaat van waterhoudend titaanoxyde dat soms "pulp" wordt genoemd. Oplosbare ijzerverbindingen blijven in oplossing en na neutraliseren en uitwassen tot een geschikte graad van onzuiverheid wordt de geprecipiteerde pulp van waterhoudend titaanoxyde  
35 behandeld met bijvoorbeeld natriumhydroxyde en vervolgens met zoutzuur om het naaldvormige titaandioxyde te bereiden.

Gewoonlijk wordt er de voorkeur aan gegeven om, voorafgaand aan het bekleden van het naaldvormige titaandioxydeprodukt,

dit produkt te malen tot een geschikte deeltjesgrootte die valt binnen het hiervoor gespecificeerde traject. Malen kan geschikt plaatsvinden in een nat maalprocede onder toepassing van een maalmedium, zoals zand dat gemakkelijk en doeltreffend van de gemalen pulp kan worden afgescheiden. Het malen wordt bij voorkeur uitgevoerd bij aanwezigheid van een disperseermiddel dat kan bestaan uit een alkalimetaalsilicaat, bijvoorbeeld natriumsilicaat, dat tenminste een deel van de bron van het voor bekleding dienende waterhoudende siliciumdioxide levert als dit later moet worden afgezet. Als een ander disperseermiddel wordt gebruikt, bijvoorbeeld een organisch disperseermiddel, dan wordt de bron van waterhoudend siliciumdioxide voor het bekleden later toegevoegd als het aanwezig moet zijn.

Desgewenst wordt het gemalen produkt daarna behandeld om de bekleding van het (de) waterhoudende oxyde(n) in de gespecificeerde hoeveelheden af te zetten. Aan een waterhoudende dispersie van het deeltjesvormige produkt, die een hydrolyseerbaar zout of zout van het gewenste metaal en/of van silicium bevat, wordt een reagens toegevoegd dat hydrolyse teweegbrengt van het zout om het (de) gekozen waterhoudende oxyde(n) te vormen. In het algemeen kan aluminiumsulfaat een bron zijn van aluminiumoxyde of kan een alkali(metaal)aliminaat worden gebruikt of kunnen desgewenst een zuur aluminiumzout en een alkalische oplossing van een aluminaat hetzij tezamen of achtereenvolgens worden toegevoegd. Andere metaalzouten en silicaten kunnen worden toegepast, afhankelijk van de specifieke bekleding die gewenst wordt.

Afhankelijk van de pH van de dispersie van het produkt kan hydrolyse en precipitatie de toevoeging vereisen van een alkalische verbinding of van een zuur als reagens. De bekleding waaraan de voorkeur wordt gegeven wordt verkregen door aan een zuur reagerende dispersie van de deeltjes van titaandioxide die een alkalimetaalsilicaat bevat, een hoeveelheid aluminiumsulfaat toe te voegen, gevolgd door een hoeveelheid van een alkalimetaalaluminaat, voordat een anorganische zuur zoals zwavelzuur wordt toegevoegd om de vorming van een precipitaat van waterhoudend aluminiumoxyde teweeg te brengen, en de pH van de dispersie in te stellen op een waarde in het traject van 6 tot 8 en bij voorkeur een pH van 6,8 tot 7,5.

Het produkt kan uit de waterige dispersie worden afgescheiden, worden uitgewassen en daarna worden gedroogd bij een verhoogde temperatuur van bijvoorbeeld 70°C tot 110°C of zelfs

nog hoger. In tegenstelling tot het gebruikelijke "sulfaat" procede voor de bereiding van titaandioxyde van pigmentkwaliteit, wordt geen calcineren van waterhoudend titaanoxyde uitgevoerd voorafgaand aan het bekleden. Bijgevolg kan het zijn dat er wat van het titaanoxyde in het produkt volgens de uitvinding, indien bereid uit pulp, aanwezig is in een waterhoudende vorm, zelfs na drogen.

Alternatief kunnen de deeltjes van titaanoxyde volgens de onderhavige uitvinding worden bereid door ontleding of hydrolyse van geschikte titaanverbindingen, bijvoorbeeld titaan-tetrachloride. In het algemeen kan hydrolyse bij hoge temperatuur van een organische titaanverbinding, zoals een titaanalkoxyde, worden gebruikt om een titaanoxydepulp met fijne deeltjesgrootte te bereiden voor omzetting in de naaldvorm. Oxydatie of hydrolyse in de dampfase van titaanhalogeniden onder geschikte omstandigheden kan ook worden toegepast voor het bereiden van het te bekleden titaanoxyde.

De produkten volgens de onderhavige uitvinding hebben de eigenschap dat ze UV-licht absorberen en zichtbaar licht doorlaten. Dit betekent dat de produkten voor zeer uiteenlopende toepassingen kunnen worden gebruikt waarbij het belangrijk is transparantheid voor zichtbaar licht te handhaven, terwijl de transmissie van UV-licht naar een oppervlak nagenoeg geheel wordt voorkomen. Cosmetics in elke willekeurige vorm, zoals lotions, cremes, melk, pasta's, staven, huidpoeders, middelen voor het beschermen tegen zonnestraling en haarverzorgingsprodukten, zijn een aantal toepassingen voor de produkten volgens de uitvinding.

De dispersies volgens de onderhavige uitvinding worden bereid door het deeltjesvormige titaandioxyde te malen in water bij aanwezigheid van een gespecificeerd organisch dispergeermiddel.

De molen die wordt gebruikt voor het malen van het titaandioxydeprodukt in het water is er één waarin een deeltjesvormig maalmedium wordt gebruikt voor het malen van het produkt. Dergelijke molens zijn (bijvoorbeeld) de verschillende typen van molens uitgerust met één of meer agitators waarin zand of glaskorrels of keramische korrels of andere deeltjes als deeltjesvormig maalmedium worden gebruikt. Bijzonder geschikt zijn die molens die werken met een hoge snelheid waarbij, afhankelijk van de afmetingen van de molen, een snelheid van de orde van 2500 omwentelingen per

minuut (omw/min) niet ongebruikelijk is. Molens die werken met een snelheid van 500 omw./min. tot 6000 omw/min zijn bijvoorbeeld geschikt.

5 Agitatormolens waarin de snelheid van het uiteinde van de agitator tot zelfs groter dan 10 m/sec. kan zijn, zijn bruikbaar. Desgewenst kan de molen worden gekoeld. Ook kunnen de dispersies worden voorgemengd onder toepassing van een roerder met hoge snelheid of kan het water in het begin aan de molen worden toegevoegd en daarna het titaandioxyde en het organische disper-  
10 geermiddel tezamen worden toegevoegd aan het water. Nadat het malen gedurende de vereiste tijd heeft plaatsgevonden, wordt de dispersie van het maalmedium gescheiden.

Het disperseermiddel dat aanwezig is in de waterige dispersie volgens de onderhavige uitvinding is een polycarbonzuur  
15 of een zout daarvan. Partieel of volledig geneutraliseerde zouten zijn bruikbaar, bijvoorbeeld de alkalimetaalzouten en ammoniumzouten. Voorbeelden van disperseermiddelen zijn polyacrylzuren, gesubsti-  
tueerde acrylzuurpolymeren, acrylzuurcopolymeren, natrium- en/of ammoniumzouten van polyacrylzuren en natrium- en /of ammoniumzouten  
20 van acrylzuurcopolymeren. Als typische voorbeelden van dergelijke disperseermiddelen kunnen worden genoemd polyacrylzuur zelf en de natrium- of ammoniumzouten daarvan alsmede copolymeren van een acrylzuur met andere geschikte monomeren zoals een sulfonzuurderi-  
vaat, zoals 2-acrylamido-2-methyl-propaansulfonzuur. Comonomeren  
25 die polymeriseerbaar zijn met het acrylzuur of gesubstitueerde acrylzuur kunnen eveneens verbindingen zijn die een carboxylgroep bevatten. Gewoonlijk hebben de disperseermiddelen een molecuulgewicht van 1000 tot 10.000 en zijn het nagenoeg lineaire moleculen.

De hoeveelheid van het disperseermiddel die wordt  
30 gebruikt ligt gewoonlijk binnen het traject van 5 tot 35 gew.% van het titaandioxyde in de dispersie en bij voorkeur in het traject van 10 tot 25 gew.%.

De dispersies volgens de onderhavige uitvinding waaraan de voorkeur wordt gegeven hebben een maximale extinctie-  
35 coëfficiënt van tenminste 30 liter per gram per cm bij een golflengte van 308 nm. Nog liever heeft de dispersie een maximaal extinctie-coëfficiënt van tenminste 40 liter per gram per cm bij een golflengte van 308 nm. De produkten volgens de uitvinding zijn nagenoeg trans-

parant voor zichtbaar licht.

In het verleden werd een ideaal middel voor het beschermen tegen zonlicht beschouwd als een middel dat UVB straling (290-320nm) absorbeert of uitfiltreert, omdat dit de straling is die erythema veroorzaakt. De laatste tijd echter maakt men zich steeds meer bezorgd over het effect dat UV-A straling (320-400 nm) heeft op de huid.

Het is veelal aanvaard dat de definitie van het ideale middel voor het beschermen tegen zonlicht een middel is dat foto-bescherming kan geven tegen zowel UVB en UVA straling. Dit ideale middel voor het beschermen tegen zonlicht moet daarom middelen bevatten die straling in het traject van 290-400 nm kan absorberen of uitfiltreren.

De spectra van de dispersies met ultrafijn naaldvormig titaandioxyde met een vastestofgehalte van 40% volgens de uitvinding duiden erop dat ze bescherming geven in zowel het UVB- als UVA gebied en waarden voor de extinctiecoëfficiënt die het traject van 290-400 nm bestrijken worden er aan gegeven zoals hierna vermeld.

20

Voorbeeld	3	5	25	19	Anataas titaandioxyde pigment
E (300 nm)	47,8	56,9	57,2	49,6	18,9
E (320 nm)	37,2	39,2	44,2	41,6	19,2
E (340 nm)	26,1	27,5	29,2	29,0	20,1
E (360 nm)	18,3	21,0	18,7	19,5	21,3
E (380 nm)	13,9	15,7	13,1	13,8	21,9
E (400 nm)	10,6	12,7	9,3	10,2	22,3

25

30

Ter vergelijking worden extinctiecoëfficiënten gegeven voor soortgelijke dispersies van anataas titaandioxydepigment (niet bekleed) met vastestofgehalten van 40 gew.%. Men kan zien dat de extinctiecoëfficiënten in het UVB gebied (290-320 nm) veel lager zijn voor  $TiO_2$  van pigmentkwaliteit dan voor de produkten volgens de uitvinding.

35

In het UVA gebied is de extinctie weer hoger voor de zeer fijne kwaliteit van naaldvormig titaandioxyde tussen 320 en 340 nm. Van 360 nm tot 400 nm heeft  $TiO_2$  van pigmentkwaliteit een hogere extinctiecoëfficiënt, maar deze extinctiegraad blijft gehand-

haafd in het zichtbare gebied voor  $\text{TiO}_2$  van pigmentkwaliteit. Dit betekent dat de pigmentdispersie als deze wordt aangebracht op de huid, er wit uitziet.

5 De extinctie van uitzonderlijk fijn  $\text{TiO}_2$  is bijzonder laag in het zichtbare gebied (boven 400 nm) wat betekent dat de dispersie beter transparant is en beter esthetisch aanvaardbaar is dan de pigmentdispersie, terwijl ze wel goede UVB- en UVA-extinctiecoëfficiënten handhaaft.

10 De uitvinding wordt geïllustreerd in de volgende voorbeelden.

#### Voorbeeld 1

Ilmeniet werd gedigereerd met geconcentreerd zwavel-  
zuur. De bij het digereeren gevormde koek werd opgelost in water  
om een ruwe vloeistof te vormen die ijzer- en titaansulfaat en  
15 wat gesuspenderd onoplosbaar materiaal bevatte. Eventueel in de ferrivorm aanwezig ijzer werd chemisch gereduceerd voordat onoplosbaar materiaal werd afgefiltreerd. De vloeistof werd na een eventueel  
noodzakelijke kristallisatie en filtratie geconcentreerd door  
behandelen onder vacuum en werd daarna gehydrolyseerd om waterhoudend  
20 titaandioxyde te precipiteren, door te koken en door eventueel  
noodzakelijk reactiemiddel toe te voegen. Het na filtreren verkregen  
produkt was een pulp van niet bekleed waterhoudend  $\text{TiO}_2$ .

Bij de daarop volgende werkwijze werd als eventueel  
toe te voegen of gebruikt water gedemineraliseerd water genomen.

25 De verkregen pulp van niet bekleed waterhoudend  $\text{TiO}_2$  werd verdund tot een concentratie van 280 g per liter  $\text{TiO}_2$  en een monsterhoeveelheid van 2,5 liter werd genomen en tot  $60^\circ\text{C}$  verwarmd. Een waterhoudende natriumhydroxydeoplossing die 700 g per liter NaOH bevatte werd in een hoeveelheid van 1,5 liter tot  
30  $90^\circ\text{C}$  verwarmd en werd daarna overgegoten in een reactiekolf met een volume van 5 liter, die was uitgerust met een condensor. De hete verdunde pulp werd in een periode van 30 minuten aan de reactiekolf toegevoegd terwijl de inhoud ervan krachtig werd geroerd en de temperatuur van het mengsel werd op  $170^\circ\text{C}$  gehouden, terwijl  
35 het in beweging houden of roeren gedurende een periode van 2 uur werd gehandhaafd nadat alle materiaal was toegevoegd. Er werd koud water toegevoegd om de oplossing in de kolf af te schrikken tot  $90^\circ\text{C}$  en om de concentratie aan titaandioxyde te verlagen tot

140 g per liter. De hoeveelheid water die werd toegevoegd bedroeg ongeveer 20% van het totale volume dat werd bereikt. De inhoud werd geroerd gedurende nog eens 15 minuten bij deze temperatuur van 90°C voordat werd afgekoeld tot een temperatuur van 50 tot 55°C door  
5 toevoegen van een verdere hoeveelheid koud water, waardoor de concentratie aan titaandioxyde werd verlaagd tot ongeveer 80 tot 90 g per liter. De dispersie werd gefiltreerd en de filterkoek werd uitgewassen met warm water bij een temperatuur van 50 tot 60°C, zodat het filtraat minder dan 1500 dpm Na<sub>2</sub>O bevatte. De uitgewassen filter-  
10 koek werd daarna opnieuw gesuspenderd in water tot een concentratie van 200 g per liter TiO<sub>2</sub> en in dit stadium bestond het produkt uit natriumtitanaat.

2 Liter van het uitgewassen natriumtitanaat werden toegevoegd aan een reactiekolf met een volume van 6 liter en die  
15 was voorzien van een condensor. De pH van de dispersie in de kolf werd verlaagd tot een waarde in het traject van 2,8 tot 3,1 door toevoegen van waterhoudend zoutzuur (30% w/w) en het mengsel werd daarna verwarmd tot een temperatuur van 60°C met een snelheid van 1°C per minuut. De pH van het mengsel werd opnieuw gecontroleerd  
20 en, zonodig, ingesteld op een waarde in het traject van 2,8 tot 3,1 door verder toevoegen van waterig zoutzuur. De dispersie werd 30 minuten onder roeren op deze temperatuur gehouden. Daarna werd nog een hoeveelheid zoutzuur toegevoegd zodat het toegevoegde volume 0,754 liter 30% HCl per kg TiO<sub>2</sub> in de dispersie bedroeg, zodat de  
25 verhouding van HCl/TiO<sub>2</sub> gelijk was aan 0,26. De suspensie werd daarna in de loop van 40 minuten tot kookpunt verwarmd en gedurende 90 minuten onder roeren op het kookpunt gehouden. Het behandelde produkt werd daarna afgeschrikt door toevoegen van 2 liter water en de dispersie had een pH van 0,4. Daarna werd natriumhydroxyde-  
30 oplossing met een concentratie van 400 g per liter NaOH toegevoegd om de dispersie te neutraliseren tot een pH van 7,5, waarvoor circa 460 ml van het waterige natriumhydroxyde nodig waren. De dispersie werd gefiltreerd en de filterkoek werd uitgewassen met  
35 2 liter water. De uitgewassen filterkoek werd daarna opnieuw gedispergeerd met nog een hoeveelheid van 2 liter water en opnieuw gefiltreerd om een filterkoek te vormen met een vastestofgehalte van 34 gew.%.

De filterkoek werd daarna gedurende de nacht in

een oven gedroogd bij 110°C. Het produkt bestond uit naaldvormige rutia-titaandioxyde met een gemiddelde grootte van 0,02 x 0,1 µm.

276 g Van het gedroogde TiO<sub>2</sub>-produkt werden toegevoegd aan 414 g water en 33,1 g natriumpolyacrylaat, verkrijgbaar onder de naam Antiprex A. Dit mengsel werd in een zandmolen 1 uur lang gemalen onder toepassing van 800 ml glasparels, die bekend staan als Ballotini (kwaliteit 4), als maalmedium voor het dispergeren van het produkt in water en voor het uit elkaar doen vallen van eventuele geaggregeerde deeltjes. De glasparels werden aan het einde van de maalperiode door filtreren uit de gemalen dispersie verwijderd.

De maalbasis die 38,2% vaste stof bevatte, werd verdund met gedemineraliseerd water in een hoeveelheid van 0,1g maalbasis in 100 ml water, en daarna 1 ml van deze verdunde maalbasis in 20 ml water. De maalbasis werd daarna in een spectrometer (Beckman DU-50) met een weglengte van 1 cm gebracht en daarin werd de absorptie van UV en van zichtbaar licht gemeten.

Daarna werden de extinctiecoëfficiënten bij twee golflengten en bij de maximale golflengte berekend met de vergelijking  $A = E \cdot c \cdot l$  waarin A = absorptievermogen, E=extinctiecoëfficiënt in liter per gram per cm, c = concentratie in gram per liter en l= weglengte in cm. W = golflente (nm).

De resultaten waren:

	E (524 nm)	5,1
	E (308 nm)	60,8
25	E (max)	65,5
	W (max)	293

#### Voorbeeld 2

Dit is gelijk aan voorbeeld 1, behalve dat het malen plaatsvond in een met hoge snelheid werkende kogelmolen met maalparels (Eiger M750-SSE-EXD) waarin 400 ml glasparels van Ballotini als maalmedium werden gebruikt. 385 g TiO<sub>2</sub> werden gemengd met 658 g water en 46,4 g van het natriumpolyacrylaat zoals gebruikt in voorbeeld 1. De dispersie werd 30 minuten gemalen en het vastestofgehalte van de dispersie was 35,4%.

Na afscheiden van het maalmedium, werd een hoeveelheid van 0,1 g (van de dispersie) verdund zoals hiervoor vermeld met water en dit verdunde monster werd in een spectrometer (Beckman DU-50)

gebracht. De extinctiecoëfficiënten werden net als hiervoor, berekend.

	E (524 nm)	5,5
	E (308 nm)	45,5
5	E (max)	50,7
	W (max)	279

### Voorbeeld 3

10 De werkwijze van voorbeeld 1 werd herhaald om een uitgewassen filterkoek te verkrijgen met een vastestofgehalte van 34 gew.% van niet bekleed titaandioxyde.

15 882 g van de filterkoek (300 g  $TiO_2$ ) werden verdund tot een concentratie van 100 g per liter  $TiO_2$  met gedestilleerd water en werden gemengd met natriumsilicaat in een hoeveelheid die equivalent is met 5 gew.%  $SiO_2$  berekend op het gewicht aan  $TiO_2$  en werden 2 uur lang gemalen in een zandmolen na instellen van de pH van de dispersie op 10,0 tot 11,5 met behulp van waterige natriumhydroxyde. Het maalmedium bestond uit Ottawa zand en werd aan het einde van de maalperiode door filtreren uit de gemalen  
20 dispersie verwijderd.

De waterige dispersie had, na verwijderen van het zand, een pH van 9,1 en werd verwarmd tot  $60^{\circ}C$  en op die temperatuur gehouden tijdens de bekledingsbewerking.

25 Aan de geroerde dispersie werd waterige aluminiumsulfaatoplossing (68 g per liter  $Al_2O_3$  equivalent) werd druppelsgewijze in een voldoende hoeveelheid om aluminiumsulfaat in een hoeveelheid overeenkomend met 5%  $Al_2O_3$  berekend op het gewicht van  $TiO_2$  in een periode van 60 minuten toe te voegen. Er werden ongeveer 213 ml van de oplossing toegevoegd. Nadat het toevoegen  
30 gereed was had de dispersie een pH van 2,4 en liet men deze 30 minuten bij  $60^{\circ}C$  verouderen terwijl men bleef roeren.

Daarna werd een alkalische oplossing van natriumaliminaat (80 g per liter  $Al_2O_3$ ) in een periode van 60 minuten aan de geroerde dispersie toegevoegd in een voldoende hoeveelheid  
35 om het equivalent van 10 gew.%  $Al_2O_3$  op het gewicht van  $TiO_2$  er in te brengen. Er bleken ongeveer 375 ml van de oplossing te zijn toegevoegd. De dispersie die een pH had van 11,8 werd 45 minuten bij  $60^{\circ}C$  geroerd.

Aan de waterige dispersie werd zwavelzuur (10%) toegevoegd om de pH te verlagen tot 7,5. De geneutraliseerde dispersie werd 15 minuten onder roeren verouderd. De dispersie werd gefiltreerd om een filterkoek te vormen van het beklede produkt dat daarna werd  
5 uitgewassen met 1 liter gedemineraliseerd water. De koek werd opnieuw gedispergeerd in 1 liter gedemineraliseerd water, opnieuw gefiltreerd en daarna opnieuw uitgewassen met gedemineraliseerd water.

Het produkt werd 's-nachts bij  $110^{\circ}\text{C}$  gedroogd. Het produkt bestond uit naaldvormig rutiel-titaandioxyde met een gemiddelde  
10 grootte van  $0,02 \times 0,10 \mu\text{m}$ , met een bekleding van waterhoudend siliciumdioxyde in een hoeveelheid die equivalent is met 4,8 gew.%  $\text{SiO}_2$  op  $\text{TiO}_2$  en waterhoudend aluminiumoxyde in een hoeveelheid van 11,2 gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  op  $\text{TiO}_2$ , zoals wordt bepaald door analyse van het produkt.

15 50 g Van het gedroogde beklede  $\text{TiO}_2$  produkt werden toegevoegd aan 70 ml water en 5,03 g van het in voorbeeld 1 gebruikte natriumpolyacrylaat. Dit mengsel werd in een met hoge snelheid werkende kogelmolen (Eiger M-50-VSE) gemalen gedurende 2 uur onder toepassing van 35 ml glasparels. De maalbasis, die 40% vastestof bevatte  
20 werd verdund zoals beschreven in de voorgaande voorbeelden en in een spectrometer gebracht en geanalyseerd. De extinctiecoëfficiënten zijn hierna vermeld.

	E (524 nm)	4,2
	E (308 nm)	44,5
25	E (max)	50,0
	W (max)	287 nm

#### Voorbeeld 4

276 g Van het gedroogde beklede  $\text{TiO}_2$ -produkt uit voorbeeld  
30 3 werden toegevoegd aan 414 g water en 33,1 g van het natriumpolyacrylaat dat werd gebruikt in voorbeeld 1. Het mengsel werd in een zandmolen 1 uur lang gemalen onder toepassing van 800 g glasparels. De maalbasis die 38% vaste stof bevatte, werd verdund zoals hiervoor beschreven en er werd een spectrum van opgenomen.

35	E (525 nm)	5,6
	E (308 nm)	49,7
	E (max)	53,1
	W (max)	288

### Voorbeeld 5

Er werd een oplossing van titaantetrachloride in zoutzuur met een (gewichts)verhouding van zuur/titaan van 1,77 bereid die 200 g per liter  $TiO_2$  equivalent bevatte. Er werd een waterige oplossing van natriumhydroxyde (110 g per liter) bereid uit grondstoffen die vrij waren van carbonaat.

In een glazen kolf van 3 liter die was voorzien van een roerder werden gebracht 1203 ml van de waterige natriumhydroxyde-oplossing en 400 ml water (gedemineraliseerd). Aan de geroerde oplossing werden daarna in een periode van 15 minuten 400 ml van de titaantetrachlorideoplossing toegevoegd en gedurende deze periode werd de roersnelheid geregeld op 100 omwentelingen/min. Nadat het toevoegen gereed was werd de temperatuur verhoogd van de beginwaarde van 40-45°C tot 82°C, met een snelheid van 1°C per minuut en het mengsel werd nog eens 120 minuten op die temperatuur gehouden terwijl het roeren werd voortgezet. Gedurende het verwarmen tot de temperatuur van 82°C werd waargenomen dat de oplossing gedeeltelijk helder wordt, normaliter bij ongeveer 60-70°C als het titaandioxyde peptiseert en daarna opnieuw precipiteert.

Na het 120 minuten lang op 82°C te hebben gehouden werd het mengsel toegevoegd aan 2,5 liter koud gedestilleerd water om het mengsel af te schrikken en daarna werden nog 5 liter van het water bij 60°C aan het afgeschrikte mengsel toegevoegd. Natriumhydroxydeoplossing (110 g per liter) werd daarna aan het mengsel toegevoegd om het mengsel te neutraliseren tot een pH van 7,5. Het geneutraliseerde en uitgevlokte mengsel liet men uitzakken, het werd afgefiltreerd en de koek werd uitgewassen met 2,5 liter water door te roeren voorafgaand aan het opnieuw filtreren. De koek werd opnieuw uitgewassen door hersuspenderen met 2,5 liter water en werd gefiltreerd om een filterkoek te vormen met een vastestofgehalte van 22 gew.%.

Het titaandioxyde in de koek was naaldvormig en bestond uit rutiel met een gemiddelde grootte van 0,01 tot 0,05  $\mu m$ .

Het naaldvormige titaandioxydeprodukt dat was verkregen werd volgens voorbeeld 3 bekleed met waterhoudend siliciumdioxyde (5 gew.% op het gewicht  $TiO_2$ ) en waterhoudend aluminiumoxyde (15 gew.%).

276 g Van het  $TiO_2$  produkt werden toegevoegd aan 414 g

water en 33,1 g van het natriumpolyacrylaat dat werd toegepast in voorbeeld 1. Dit mengsel werd daarna in een zandmolen gedurende 1 uur gemalen onder toepassing van glasparels. De maalbasis die 41% vastestof bevatte na het malen, werd verdund zoals eerder beschreven en er werd een spectrum van opgenomen.

E (524 nm)	4,9
E (308 nm)	35,7
E (max)	42,7
W (max)	276 nm

#### Voorbeeld 6

Ilmeniet werd gedigereerd met geconcentreerd zwavelzuur. De bij het digereeren verkregen koek werd opgelost in water om een ruwe vloeistof te vormen die ijzer- en titaansulfaat en wat gesuspendeerd onoplosbaar materiaal bevatte. Eventueel in de ferrivorm aanwezig ijzer werd chemisch gereduceerd voordat onoplosbaar materiaal werd afgefiltreerd. De vloeistof werd, na eventueel noodzakelijke kristallisatie en filtratie, geconcentreerd door behandelen onder vacuum en werd daarna gehydrolyseerd om waterhoudend titaandioxyde te precipiteren, door (de vloeistof) te koken en eventueel noodzakelijke reagentia toe te voegen. Het produkt van de filtratie was een pulp van niet bekleed waterhoudend  $TiO_2$ .

4 kg Van de zo verkregen pulp werden gemengd met 5 litergedemineraliseerd water. De pH van de verdunde pulp bedroeg 1,9 en er werden 375 ml van een waterige oplossing van natriumhydroxyde (die 400 g per liter NaOH bevatte) toegevoegd om de pH te verhogen tot een waarde in het traject van 7,5 tot 7,8. De gedispergeerde pulp werd gefiltreerd en de filterkoek werd uitgewassen met 6,5 liter gedemineraliseerd water. De uitgewassen filterkoek werd daarna opnieuw gedispergeerd in 3 liter gedemineraliseerd water en de pH werd gemeten; waarde 8,4. Zwavelzuur (10%) (118 ml) werd toegevoegd om de pH van de dispersie te verlagen tot 7,5 voordat opnieuw werd gefiltreerd. Na uitwassen van de filterkoek met 6,0 liter gedemineraliseerd water bedroeg het vastestofgehalte van de koek 44,3 gew. %.

De filterkoek werd een nacht lang in een oven gedroogd bij  $110^{\circ}C$ . 50 g Van het produkt werden toegevoegd aan 70 g water en 8,78 g van het natriumpolyacrylaat dat ook werd gebruikt in voorbeeld A. Het mengsel werd 2 uur gemalen (Eiger M-50-VSE) onder

toepassing van 35 ml glasparels.

De maalbasis die 38,8 % vaste stof bevatte werd verdund en er werd een spectrum van opgenomen.

	E (254 nm)	5,6
5	E (308 nm)	40,4
	E (max)	54,1
	W (max)	257 nm

#### Voorbeeld 7

10 276 g Van het gedroogde  $TiO_2$  produkt uit voorbeeld 1 werden toegevoegd aan 257 g water en 33,1 g van het natriumpolyacrylaat dat ook werd gebruikt in voorbeeld 1. Dit mengsel werd 1 uur lang in een zandmolen gemalen onder toepassing van 800 ml glasparels. De maalbasis die 48,7% vaste stof bevatte werd ver-  
15 dund zoals hiervoor beschreven en het spectrum werd opgenomen.

	E (524 nm)	6,9
	E (308 nm)	44,3
	E (max)	47,6
20	W (max)	293

#### Voorbeeld 8

35 g Van het gedroogde, beklede  $TiO_2$ -produkt uit voorbeeld 3 werden toegevoegd aan 61,5 g water en 3,5 g van een dispergeermiddel bestaande uit een natriumzout van acrylzuurcopolymeer (35% oplossing), verkrijgbaar onder de naam Bevaloid 226/35.  
25 Het mengsel werd in een zandmolen 1 uur lang gemalen onder toepassing van 50 g glasparels. De maalbasis, die 35% vaste stof bevatte werd verdund zoals hiervoor beschreven en het spectrum werd geregistreerd.

30	E (524 nm)	3,3
	E (308 nm)	43,1
	E (max)	45,1
	W (max)	296

35

#### Voorbeeld 9

35 g Van hetzelfde gedroogde beklede  $TiO_2$  produkt als werd gebruikt in voorbeeld 8 werden toegevoegd aan 61,5 g water en 3,5 g van een natriumzout van een acrylzuur (50 % oplossing),

verkrijgbaar. onder de naam Bevaloid 6770. Het mengsel werd 1 uur in een zandmolen gemalen onder toepassing van 50 g glasparels. De maalbasis die 35% vaste stof bevatte werd verdund zoals tevoren en er werd een spectrum van opgenomen.

5                    E (524 nm)    4,9  
                     E (308 nm)   46,4  
                     E (max)        49,0  
                     W (max)        296 nm

10                    **Voorbeeld 10**

35 g Van hetzelfde gedroogde beklede  $TiO_2$  produkt als gebruikt in voorbeeld 8 werden toegevoegd aan 61,5 g water en 3,5 g van een polyacrylzuur met molecuulgewicht 2100, dat onder de naam Carbopol 420, verkrijgbaar is. Het mengsel werd gemalen als in voorbeeld 9. De maalbasis bevatte 35% vaste stof.

15                    E (524 nm)    6,6  
                     E (308 nm)   41,6  
                     E (max)       42,9  
20                    W (max)       296

**Voorbeeld 11**

35 g Van hetzelfde gedroogde beklede  $TiO_2$  produkt als gebruikt in voorbeeld 8, werden toegevoegd aan 61,5 g water en 3,5 g van een polyacrylzuur met een molecuulgewicht van 5100, verkrijgbaar onder de naam Carbopol 430. Het mengsel werd gemalen als in voorbeeld 9. De maalbasis, die 35% vaste stof bevatte, werd verdund zoals tevoren.

30                    E (524 nm)    4,9  
                     E (308 nm)   46,5  
                     E (max)       48,2  
                     W (max)       296

35                    **Voorbeeld 12**

382 g Van hetzelfde gedroogde beklede  $TiO_2$  produkt als werd gebruikt in voorbeeld 8, werden toegevoerd aan 369,2 g water

en 32,8 g van een volledig geneutraliseerd nateriumzout van een polycarbonzuur, dat onder de naam DP6 verkrijgbaar is. Het monster werd in een zandmolen 1 uur lang gemalen onder toepassing van 800 g glasparels. De maalbasis, die 42,8% vaste stof bevatte na het malen, werd net als tevoren gemalen.

5

E (524 nm)	4,8
E (308 nm)	51,4
E (max)	57,1
W (max)	293

10

#### Voorbeeld 13

385 g Van het naaldvormige titaandioxydeprodukt, dat werd bereid met de werkwijze van voorbeeld 5, werden gebruikt, behalve dat dit produkt niet werd bekleed. Dit produkt werd gemengd met 658 g water en 46,4 g van het in voorbeeld 12 gebruikte natriumzout dat verkrijgbaar is onder de naam DP6 en werd gemalen gedurende 30 minuten op een met hoge snelheid werkende kogelmolen (Eiger M750-SSE-EXD). Het vastestofgehalte van de dispersie bedroeg 35,4 % en dit werd verdund, net als tevoren en het spectrum werd opgenomen (Perkin Elmer Lambda 2 UV/Vis Spectrometer)

15

20

E (524 nm)	2,5
E (308 nm)	28,4
E (max)	35,8
W (max)	279 nm

25

#### Voorbeeld 14

50 g Van het naaldvormige titaandioxydeprodukt uit voorbeeld 1 werden toegevoegd aan 58,8 g water en 4,31 g van een ammoniumzout van een acrylzuur, verkrijgbaar onder de naam Dispex A40. Het produkt werd 2 uur lang gemalen (Eiger M50VSE) onder toepassing van 35 ml glasparels. De maalbasis die een vastestofgehalte had van 44,2% werd verdund zoals tevoren en er werd een spectrum van opgenomen.

30

35

E (524 nm)	5.0
E (308 nm)	44,6
E (max)	46,7
W (max)	294 nm

**Voorbeeld 15**

50 g Van het naaldvormige produkt, bereid in voorbeeld 1, werden toegevoegd aan 58,8 g water en 3,01 g van het volledig geneutraliseerde natriumzout dat werd toegepast in voorbeeld 12.  
5 Het monster werd gemalen zoals beschreven in voorbeeld 14. De maalbasis die een vastestofgehalte had van 44,7% werd evenals tevoren verdund en er werd een spectrum van opgenomen.

10	E (524 nm)	3,2
	E (308 nm)	55,5
	E (max)	61,4
	W (max)	290 nm

**Voorbeeld 16**

15 50 g Van het naaldvormige titaandioxydeprodukt uit voorbeeld 8 werden toegevoegd aan 58,8 g water en 5,84 g van een natriumzout van een polymethacrylzuur met een molecuulgewicht van 12000, verkrijgbaar onder de naam Orotan 850. Het monster werd gemalen op dezelfde wijze als in voorbeeld 14. De maalbasis die  
20 een vastestofgehalte van 43,6% werd verdund net als tevoren.

25	E (524 nm)	7,3
	E (308 nm)	45,4
	E (max)	46,4
	W (max)	298 nm

**Voorbeeld 17**

50 g Van het naaldvormige titaandioxydeprodukt uit voorbeeld 8 werden toegevoegd aan 58,8 g water en 6,5 g van het  
30 ammoniumzout van een acrylzuur zoals gebruikt in voorbeeld 14. Het monster werd gemalen zoals in voorbeeld 14. De maalbasis die 43,4 % vaste stof bevatte, werd verdund als tevoren.

35	E (524 nm)	6,1
	E (308 nm)	50,5
	E (max)	52,7
	W (max)	294 nm

8905014.

### Voorbeeld 18

385 g Van het naaldvormige titaandioxydeprodukt uit voorbeeld 5 werden gemengd met 658 g water en 45,3 g van het natriumzout dat werd gebruikt in voorbeeld 16. Dit mengsel werd 45 minuten gemalen (Eiger M750-SSE-EXD). Het vastestofgehalte van de dispersie bedroeg 35,4% en ze werd verdund zoals hiervoor beschreven.

	E (524 nm)	3,6
	E (308 nm)	30,1
10	E (max)	37,2
	W (max)	278 nm

### Voorbeeld 19

Het titaandioxydeprodukt was een produkt als uit voorbeeld 3, behalve dat het produkt niet gedurende de nacht bij 110°C was gedroogd, maar in plaats daarvan <sup>de</sup> TiO<sub>2</sub> filterkoek direct na het uitwassen werd gebruikt. Het percentage vaste stof in deze filterkoek bedroeg 23,6%. Aan 600 g van deze pulp werden toegevoegd 14,2 g van het in voorbeeld 3 gebruikte natriumpolyacrylaat en dit mengsel werd 1 uur in een zandmolen gemalen. De maalbasis die 23,1% vaste stof bevatte werd verdund zoals tevoren.

	E (524 nm)	3,4
	E (308 nm)	47,3
25	E (max)	50,0
	W (max)	293 nm

### Voorbeeld 20

De 40% waterige TiO<sub>2</sub>-dispersie uit voorbeeld 3 werd opgenomen in de hierna vermelde formulering voor een middel tegen zonnebrand op basis van olie in water en er werd een reeks van zonnebrandmiddelen bereid die 0, 2,5, 5,0, 7,5% TiO<sub>2</sub> bevatten, door variërende hoeveelheden van de TiO<sub>2</sub> dispersie toe te voegen. De zonnebrand tegengaande middelen werden bereid door fase A te verwarmen tot 75°C. Fase B werd verwarmd tot 75°C en toegevoegd aan fase A, waarbij werd gemengd met een Silverson roerder. Daarna werd fase C toegevoegd. De lading werd afgekoeld tot 40°C en daarna werden de fasen D en E toegevoegd.

De formuleringen voor een zonnebrand tegengandmiddel waren als volgt.

	Fase	Grondstof	gew. % grondstoffen		
			0% TiO <sub>2</sub>	2,5% TiO <sub>2</sub>	5,0% TiO <sub>2</sub>
5	A	gedeioniseerd water	62,95	56,70	50,45
	A	verdikkingsmiddel (Carbopol 940)(2% opl.)	15,00	15,00	15,00
	A	tetranatrium EDTA	0,10	0,10	0,10
	A	propyleenglycol	2,00	2,00	2,00
10	B	minerale olie 65/75	7,50	7,50	7,50
	B	isopropylmyristaat	5,00	5,00	5,00
	B	stearinezuur XXX	3,00	3,00	3,00
	B	emulgeermiddel (Promulgen D)	1,50	1,50	1,50
	B	siliconenolie (SF96-100)	2,00	2,00	2,00
15	C	triethanolamine 99%	0,75	0,75	0,75
	D	conserveermiddel (Glydant)	0,20	0,20	0,20
	E	TiO <sub>2</sub> dispersie (40%)	0,00	6,25	12,50

Evenzo werd voor het zonnebrand tegengangende preparaat met 7,5% TiO<sub>2</sub>, 44,20% gedeioniseerd water gebruikt en 18,75% van de 40% waterige TiO<sub>2</sub> dispersie.

(EDTA = ethyleendiaminetetraazijnzuur).

Deze preparaten tegen zonnebrand werden getest op hun monochromatische beschermingsfactoren en de zonbeschermingsfactoren (ZBF) van deze anti-zonnebrandsamenstellingen werden berekend met de "in vitro" methode beschreven door Dr. B.L. Diffey and J. Robson in Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 40,1989.

Deze methode omvat het bepalen van monochromatische beschermingsfactoren elke 5 nm over een reeks van golflengten vanaf 290 tot 400 nm waaruit dan deze zonbeschermingsfactor kan worden berekend. De zonnecremes werden toegepast in (een hoeveelheid van ) 2µl/cm<sup>2</sup> (µl = microliter).

De monochromatische beschermingsfactoren kunnen helpen bij het voorspellen of een produkt doeltreffend zal zijn als UVB absorptiemiddel, UVA absorptiemiddel of daadwerkelijk als zowel UVB en UVA absorptiemiddel. Er werden de volgende resultaten verkregen.

Voorbeeld 20, 0% TiO<sub>2</sub>

Golflengte monochromatische

	nm	beschermingsfactor
5	290	1,5 ± 0,1
	295	1,4 ± 0,1
	300	1,4 ± 0,2
	305	1,4 ± 0,1
	310	1,4 ± 0,1
10	315	1,4 ± 0,1
	320	1,4 ± 0,1
	325	1,4 ± 0,1
	330	1,4 ± 0,1
	335	1,3 ± 0,1
	340	1,3 ± 0,1
	345	1,3 ± 0,1
15	350	1,2 ± 0,1
	355	1,2 ± 0,1
	360	1,2 ± 0,1
	365	1,2 ± 0,1
	370	1,2 ± 0,1
	375	1,2 ± 0,1
	380	1,2 ± 0,1
20	385	1,2 ± 0,1
	390	1,2 ± 0,1
	395	1,2 ± 0,1
	400	1,2 ± 0,1

Voorbeeld 20, 2,5% TiO<sub>2</sub>

golflengte monochromatische

nm	beschermingsfactor
290	5,0 ± 0,9
295	4,8 ± 0,8
300	4,7 ± 0,7
305	4,6 ± 0,7
310	4,5 ± 0,6
315	4,2 ± 0,6
320	4,0 ± 0,5
325	3,7 ± 0,4
330	3,5 ± 0,4
335	3,2 ± 0,3
340	2,9 ± 0,3
345	2,7 ± 0,2
350	2,4 ± 0,2
355	2,3 ± 0,1
360	2,1 ± 0,1
365	2,0 ± 0,1
370	1,9 ± 0,1
375	1,9 ± 0,1
380	1,8 ± 0,1
385	1,7 ± 0,1
390	1,6 ± 0,1
395	1,6 ± 0,1
400	1,6 ± 0,1

Voorbeeld 20, 5% TiO<sub>2</sub>  
Golflengte monochromatische

	nm	beschermingsfactor	
5	290	7,8 ±	1,7
	295	7,7 ±	1,6
	300	7,6 ±	1,5
	305	7,6 ±	1,4
	310	7,4 ±	1,3
10	315	7,1 ±	1,1
	320	6,8 ±	1,0
	325	6,4 ±	0,8
	330	5,9 ±	0,7
	335	5,4 ±	0,6
	340	5,0 ±	0,6
	345	4,5 ±	0,5
15	350	4,1 ±	0,5
	355	3,8 ±	0,4
	360	3,5 ±	0,4
	365	3,2 ±	0,4
	370	3,0 ±	0,4
	375	2,8 ±	0,3
20	380	2,6 ±	0,3
	385	2,4 ±	0,3
	390	2,3 ±	0,3
	395	2,2 ±	0,2
	400	2,2 ±	0,2

Voorbeeld 20, 7,5% TiO<sub>2</sub>  
Golflengte monochromatische

	nm	beschermingsfactor	
	290	11,5 ±	1,8
	295	11,3 ±	1,8
	300	11,3 ±	1,9
	305	11,2 ±	1,8
	310	11,1 ±	1,8
	315	10,6 ±	1,7
	320	10,2 ±	1,6
	325	9,8 ±	1,5
	330	9,1 ±	1,5
	335	8,4 ±	1,4
	340	7,7 ±	1,4
	345	7,1 ±	1,3
	350	6,4 ±	1,2
	355	5,8 ±	1,1
	360	5,3 ±	1,0
	365	4,8 ±	0,9
	370	4,4 ±	0,8
	375	3,9 ±	0,7
	380	3,6 ±	0,6
	385	3,2 ±	0,5
	390	3,0 ±	0,4
	395	2,8 ±	0,4
	400	2,6 ±	0,4

De totale ZBF waarden die werden verkregen waren als volgt:

	% TiO <sub>2</sub>	ZBF	
	0,0	1,4 <sup>+</sup> <sub>-</sub>	0,1
	2,5	4,1 <sup>+</sup> <sub>-</sub>	0,2
5	5,0	6,7 <sup>+</sup> <sub>-</sub>	0,5
	7,5	10,0 <sup>+</sup> <sub>-</sub>	0,6

Deze totale ZBF waarden in dit voorbeeld en die welke volgen, werden verkregen met het CIE (1987) actiespectrum en het zonnenspectrum bij 40°N en een zonnehoogte van 20°.

De resultaten voor de monochromatische beschermingsfactoren laten zien dat bescherming wordt geboden over het (gehele) UVB-UVA-gebied.

#### Voorbeeld 21

De 40% waterige TiO<sub>2</sub> dispersie uit voorbeeld 3 werd opgenomen in de water in olie-antizonnebrandformulering die hierna is vermeld en er werden twee zonnecremes samengesteld die 2,5% en 10% TiO<sub>2</sub> bevatten.

De zonnecremes werden als volgt bereid:

Voeg de bestanddelen 3 en 4 onder mengen toe aan water.

Voeg langzaam TiO<sub>2</sub> dispersie toe en verwarm onder roeren tot 75°C.

Voeg fase A onder krachtig roeren bij 75°C toe aan fase B.

Koel onder mengen af tot kamertemperatuur.

De zonnecremeformuleringen zijn:

no.	fase	component	gew.% van de component	
			2,5% TiO <sub>2</sub>	10,0% TiO <sub>2</sub>
1	A	TiO <sub>2</sub> -dispersie(40%)	6,25	25,00
2	A	gedeïoniseerd water	54,45	35,70
5	3	A propyleenglycol	3,00	3,00
4	A	conserveermiddel(Glydant)0,20		0,20
5	B	octylpalmitaat	11,00	11,00
6	B	minerale olie 65/75	7,50	7,50
7	B	emulgeermiddel(Elfacos E 200) 5,00		5,00
10	8	B stabilisator (Elfacos ST 9) 8,60		8,60
9	B	verzachtend middel (Elfacos C26)	4,00	4,00

15            Deze zonnecremes werden getest op hun monochromatische beschermingsfactoren en de ZBF werd berekend met de hiervoor beschreven methode, waarbij de volgende resultaten werden verkregen:

Voorbeeld 21, 10% TiO <sub>2</sub>			Voorbeeld 21, 2,5% TiO <sub>2</sub>		
Golflengte monochromatische			Golflengte monochromatische		
	nm	beschermingsfactor	nm	beschermingsfactor	
5	290	25,0 ± 5,6	290	9,5 ± 1,7	
	295	25,7 ± 5,7	295	9,5 ± 1,8	
	300	25,8 ± 5,8	300	9,4 ± 1,8	
	305	25,8 ± 6,1	305	9,3 ± 1,8	
	310	25,4 ± 6,0	310	8,9 ± 1,8	
10	315	24,5 ± 5,8	315	8,3 ± 1,6	
	320	22,9 ± 5,3	320	7,5 ± 1,5	
	325	21,4 ± 4,9	325	6,6 ± 1,3	
	330	19,5 ± 4,4	330	5,9 ± 1,1	
	335	17,3 ± 3,7	335	5,1 ± 0,9	
15	340	15,1 ± 3,1	340	4,5 ± 0,7	
	345	13,0 ± 2,6	345	3,9 ± 0,6	
	350	11,1 ± 2,1	350	3,4 ± 0,4	
	355	9,5 ± 1,7	355	3,1 ± 0,4	
	360	8,2 ± 1,4	360	2,8 ± 0,4	
20	365	7,0 ± 1,1	365	2,5 ± 0,2	
	370	6,1 ± 0,8	370	2,3 ± 0,2	
	375	5,3 ± 0,7	375	2,1 ± 0,2	
	380	4,6 ± 0,5	380	2,0 ± 0,1	
	385	4,0 ± 0,4	385	1,9 ± 0,1	
25	390	3,6 ± 0,3	390	1,8 ± 0,1	
	395	3,3 ± 0,2	395	1,7 ± 0,1	
	400	3,1 ± 0,2	400	1,6 ± 0,1	

De totale ZBF waarden waren als volgt:

% TiO <sub>2</sub>	ZBF
2,5	7,4 ± 0,5
10,0	21,0 ± 1,7

5 Opnieuw laten de resultaten voor de monochromatische beschermingsfactoren zien dat er enige bescherming wordt geboden in het gehele UVB- en UVA-gebied.

#### Voorbeeld 22

10 De 40% waterige TiO<sub>2</sub> dispersie uit voorbeeld 3 werd opgenomen in een olie in water zonnecremeformulering die 10% TiO<sub>2</sub> bevatte. De creme werd bereid door fase A te verwarmen tot 75°C en fase B te verwarmen tot 75°C. Fase B wordt toegevoegd aan fase A en daarna wordt Fase C toegevoegd. Vervolgens wordt afgekoeld tot 15 40°C en worden D en E toegevoegd.

fase	bestanddeel	gew.% van bestanddeel
A	gedeïoniseerd water	35,95
A	verdikkingsmiddel (Carbopol 940)	15,00
20	2% oplossing	
A	tetranatrium EDTA	0,10
A	propyleenglycol	2,00
A	emulgeermiddel (Monamate CPA-40)	2,00
B	minerale olie 65/75	7,50
25	isopropylmyristaat	5,00
B	stearinezuur XXX	3,00
B	oplosmiddel	1,50
B	siliconenolie (SF90-100)	2,00
C	triethanolamine 99%	0,75
30	D conserveermiddel (Glydant)	0,20
E	TiO <sub>2</sub> dispersie (40%)	25,00

Deze creme werd getest op haar monochromatische beschermingsfactoren en de ZBF werd berekend als eerder beschreven.

Voorbeeld 22, 10% TiO<sub>2</sub>

Golflengte monochromatische

	nm	beschermingsfactor
	290	9,6 ± 1,1
5	295	9,4 ± 1,3
	300	9,4 ± 1,2
	305	9,3 ± 1,1
	310	9,1 ± 1,1
	315	8,3 ± 1,1
10	320	8,5 ± 1,0
	325	8,0 ± 0,9
	330	7,6 ± .8
	335	7,1 ± .8
	340	6,6 ± .7
15	345	6,1 ± .6
	350	5,6 ± .5
	355	5,1 ± .4
	360	4,7 ± .4
	365	4,3 ± .3
20	370	4,0 ± .2
	375	3,6 ± .2
	380	3,3 ± .2
	385	3,0 ± .1
	390	2,8 ± .1
25	395	2,6 ± .1
	400	2,5 ± 0,1

De totale ZBF waarde die werd gevonden was  $8,4 \pm 0,4$  en opnieuw bood deze creme bescherming over het gehele UVB- en UVA-gebied.

C O N C L U S I E S

1. Dispersie van titaandioxyde in water dat een disperseermiddel bevat, met het kenmerk dat de deeltjes van titaandioxyde naaldvormig zijn, het disperseermiddel een polycarbonzuur of zout daarvan is en het titaandioxyde aanwezig is in een voldoende  
5 hoeveelheid om een vastestofgehalte voor de dispersie te geven van 20 tot 60 gew.% en een zodanige deeltjesgrootte heeft dat de dispersie nagenoeg transparant is voor zichtbaar licht en een maximale extinctiecoëfficiënt ( $E(\max)$ ) heeft in het ultra-  
violet gebied van golflengten, van tenminste 30 liter per  
10 gram per cm.

2. Dispersie volgens conclusie 1 met het kenmerk dat de deeltjes van het titaandioxyde een verhouding van grootste afmeting tot kleinste afmeting hebben in het traject van 8:1 tot 2:1.

15 3. Dispersie volgens conclusie 2 met het kenmerk dat de grootste afmeting ligt in het traject van 0,01 tot 0,15  $\mu\text{m}$ .

4. Dispersie van titaandioxyde in water dat een disperseermiddel bevat, met het kenmerk dat het titaandioxyde naaldvormig is en een verhouding van grootste afmeting tot kleinste afmeting  
20 heeft in het traject van 8:1 tot 2:1, waarbij de grootste afmeting ligt in het traject van 0,01 tot 0,15  $\mu\text{m}$  en het disperseermiddel een polycarbonzuur of zout daarvan is en het titaandioxyde aanwezig is in een zodanige hoeveelheid dat een vastestofgehalte voor de dispersie wordt verkregen van 20 tot 60 gew.%.

25 5. Dispersie volgens conclusie 4 met het kenmerk dat de maximale extinctiecoëfficiënt ( $E(\max)$ ) bij een golflengte van 308 nm tenminste 30 liter per gram per cm bedraagt.

6. Dispersie volgens conclusie 3,4 of 5 met het kenmerk dat de grootste afmeting 0,02 tot 0,1  $\mu\text{m}$  is.

30 7. Dispersie volgens een der voorgaande conclusies met het kenmerk dat het vastestofgehalte 25 tot 50 gew.% bedraagt.

8. Dispersie volgens conclusie 3,4 of 5 met het kenmerk dat tenminste 80 gew.% van de deeltjes van het titaandioxyde een grootste afmeting heeft in het traject van 0,01 tot 0,15  $\mu\text{m}$ .

35 9. Dispersie volgens een der voorgaande conclusies met het kenmerk dat de deeltjes van titaandioxyde zijn bekleed met een of meer waterhoudende oxyden van een metaal of van silicium.

10. Dispersie volgens conclusie 9 met het kenmerk dat het waterhoudende oxyde een oxyde is van aluminium, zirkoon, zink of

titaan.

11. Dispersie volgens conclusie 9 of 10 met het kenmerk dat de deeltjes van titaandioxyde zijn bekleed met een hoeveelheid waterhoudend oxyde, die berekend als oxyde, 1,0 tot 30,0 gew.% gebaseerd op het gewicht van titaandioxyde bedraagt.

13. Dispersie volgens conclusie 9, 10 of 11 met het kenmerk dat de deeltjes van titaandioxyde zijn bekleed met een waterhoudend oxyde van aluminium en van silicium in een gewichtsverhouding van  $Al_2O_3:SiO_2$  van tenminste 1,5 en niet meer dan 4,5.

13. Dispersie volgens een der voorgaande conclusies met het kenmerk dat het disperseermiddel een polymeer of copolymeer van een acrylzuur of gesubstitueerd acrylzuur is.

14. Dispersie volgens conclusie 13 met het kenmerk dat het copolymeer een copolymeer is van een acrylzuur en een sulfonzuurderivaat.

15. Dispersie volgens conclusie 13-15 met het kenmerk dat het disperseermiddel een nagenoeg lineair molecuul is met een molecuulgewicht van 1000 tot 10.000.

16. Dispersie volgens een der voorgaande conclusies waarbij de hoeveelheid van het disperseermiddel 5 tot 35 gew.% van het titaandioxyde in de dispersie bedraagt.

17. Werkwijze voor de bereiding van een waterig dispersie omvattende malen bij aanwezigheid van een deeltjesvormig maalmedium, van deeltjesvormig titaandioxyde in water bij aanwezigheid van een disperseermiddel, met het kenmerk dat het disperseermiddel een polycarbonzuur of een zout daarvan is, het titaandioxyde naaldvormig is en aanwezig is in een voldoende hoeveelheid om een vastestofgehalte te geven van 20 tot 60 gew.% en het malen wordt voortgezet tot het titaandioxyde in het water is gedispergeerd onder vorming van een produkt dat ultraviolet licht absorbeert en nagenoeg transparant is voor zichtbaar licht.

18. Werkwijze volgens conclusie 17 met het kenmerk dat het deeltjesvormige titaandioxyde naaldvormig is waarbij de verhouding van grootste afmeting tot kleinste afmeting ligt in het traject van 8:1 tot 2:1 en de grootste afmeting 0,01 tot 0,15  $\mu m$  bedraagt.

19. Werkwijze volgens conclusie 17 of 18 met het kenmerk dat het malen plaatsvindt in een molen met een of meer roerorganen

die werken met een snelheid van 500 tot 6000 omw/min.

20. Werkwijze volgens een der conclusies 17-19 met het kenmerk dat het malen plaatsvindt met een agitator met een agitator die werkt met een snelheid van de punt van de agitator of het roerorgaan tot 10 meter/sec.

ooooooo