(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 945523 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 945523

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C01G 23/047
C01G 53/00
C01G 23/04 (2006.01)
C01G 23/53 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.11.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.11.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.05.1995**

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

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

24.11.1993 US 156891

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Kerr-McGee Chemical Corporation,** Kerr-McGee Center, Oklahoma City OK 73125, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Brand, John Robert,** Oklahoma City, OK 73132, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Baldwin, Roger A.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •**Brownbridge, Thomas Ian,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Kestävä värillinen titaanidioksidi ja menetelmiä näiden valmistamiseksi
Hållbar pigmenterad titandioxid och förfaranden för framställning av densamma

Kestävä värillinen titaanidioksidi ja menetelmiä näiden valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee parannettuja titaanidioksidipigmenttejä ja niiden valmistusta.

Titaanidioksidipigmenttiä, erityisesti rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia, käytetään monissa erilaisissa tuotteissa, joissa vaaditaan hyvää vanhenemisenkestävyyttä. Rutiilititaanidioksidipigmenttejä käytetään yleisesti esimerkiksi maaleissa, muoveissa ja paperilaminaateissa. Tällaisten tuotteiden joutuessa alttiiksi ultraviolettisäteilylle pigmentin hajoaminen ja värin muuttuminen kuitenkin nopeutuvat. Niinpä tarvitaan parannettua titaanidioksidipigmenttiä, jolla on hyvä vanhenemisenkestävyys, jolla pidennetään pigmenttiä sisältävien tuotteiden käyttöikää.

Tällä keksinnöllä täytetään edellä kuvattu tarve ja voitetaan tekniikan tason heikkoudet tarjoamalla käyttöön titaanidioksidipigmentti, jolla on parannettu vanhenemisenkestävyys, ts. parannettu kestävyys valokemiallista hajoamista vastaan. Tämän keksinnön mukainen vanhenemisenkestävä titaanidioksidipigmentti koostuu rutiilimuodossa olevista titaanidioksidihiukkasista, joiden pinnalle on saostettu ceriumoksidia ja tiivistä amorfista piidioksidia. Ceriumoksidia on edullisesti läsnä titaanidioksidihiukkasten pinnalla noin 0,01 - 1,0 paino-% titaanidioksidista laskettuna, ja tiivistä amorfista piidioksidia on edullisesti läsnä noin 1 - 8 paino-% titaanidioksidista laskettuna

Titaanidioksidihiukkaset, joiden pinnalle on saostettu ceriumoksidia ja tiivistä amorfista piidioksidia, sisältävät edullisesti myös niille saostetun vesipitoisesta alumiinioksidista koostuvan ulomman päällysteen. Vesipitoista alumiinioksidia on edullisesti läsnä hiukkasilla noin 2 - 4 paino-% titaanidioksidista laskettuna.

Tämän keksinnön mukaista parannettua hyvin vanhenemisenkestävää titaanidioksidipigmenttiä valmistetaan muodostamalla vesidispersio rutiilititaanidioksidihiukkasista ja lisäämällä siihen vesiliukoista ceriumyhdistettä, joka hapon tai emäksen kanssa tapahtuvan reaktion kautta johtaa ceriumoksidin saostumiseen titaanidioksidihiukkasille. Lietteeseen lisätään happoa tai emästä, jotta saadaan aikaan ceriumoksidin saostuminen titaanidioksidihiukkasille. Lietteeseen lisätään seuraavaksi vesiliukoista silikaattia ja mineraalihappoa tiiviin amorfisen piidioksidin saostamiseksi siten titaanidioksidihiukkasille. Saostusjärjestys voidaan haluttaessa kääntää, ts. tiivis amorfinen piidioksidi voidaan saostaa ensin ja sen jälkeen ceriumoksidi.

Vesipitoisesta alumiinioksidista koostuvan ulomman päällysteen saostaminen titaanidioksidihiukkasille, joille on saostettu ceriumoksidia ja tiivistä amorfista piidioksidia, tehdään edullisesti lisäämällä lietteeseen hapanta tai emäksistä alumiiniyhdistettä, joka reagoidessaan emäksen tai hapon kanssa saa aikaan vesipitoisen alumiinioksidin saostumisen hiukkasille. Emäs tai happo lisätään lietteeseen joko samanaikaisesti alumiiniyhdisteen kanssa tai sen lisäämisen jälkeen.

Niinpä tämän keksinnön yleisenä päämääränä on tarjota käyttöön parannettu hyvin vanhenemisenkestävä titaanidioksidipigmentti ja menetelmiä sen valmistamiseksi.

Tämän keksinnön muut päämäärät, piirteet ja edut käynevät helposti ilmi ammattimiehille luettaessa seuraava edullisten suoritusmuotojen kuvaus.

Tämän keksinnön mukainen vanhenemisenkestävä titaanidioksidipigmentti koostuu rutiilititaanidioksidihiukkasista, joille on saostettu ceriumoksidia ja tiivistä amorfista piidioksidia. Hiukkasilla on edullisesti myös vesipitoisesta alumiinioksidista koostuva ulompi päällyste pigmentin dispergoituvuuden ja optisten ominaisuuksien parantamiseksi.

Ceriumoksidia on edullisesti läsnä titaanidioksidihiukkasten pinnalla noin 0,01 - 1,0 paino-% titaanidioksidista laskettuna, tiivistä amorfista piidioksidia on edullisesti läsnä noin 1 - 8 paino-% titaanidioksidista laskettuna, ja vesipitoisesta alumiinioksidista koostuvaa ulompaa päällystettä, kun sitä lisätään hiukkasille, saostetaan niille alumiinioksidina ilmoitettuna noin 2 - 4 paino-% titaanidioksidista laskettuna.

Rutiilititaanidioksidihiukkasia valmistetaan edullisesti "kloridimenetelmällä", ts. titaanitetrakloridin höyryfaasihapetuksella, edullisesti alumiinin ollessa läsnä suunnilleen pitoisuutena 1,5 paino-%, jotta taataan korkea konversio rutiilikidemuotoon. Rutiilimuodossa olevalla titaanidioksidilla on parempi vanhenemisenkestävyys ja kestävyys valokemiallista hajoamista vastaan kuin titaanidioksidin anataasikidemuodolla.

Rutiilititaanidioksidihiukkasilla on saostettuna ceriumoksidia edullisemmin noin 0,02 - 0,5 paino-% titaanidioksidista laskettuna. Ei ole välttämätöntä, että ceriumoksidi peittää täydellisesti kunkin hiukkasen, vaan riittää, että hiukkasella on jonkin verran saostettua ceriumoksidia.

Titaanidioksidihiukkasilla on lisäksi edellä esitetty yleinen määrä saostettua, tiiviistä amorfisesta piidioksidista koostuvaa, huokosetonta päällystettä. Edullisempi määrä on suunnilleen alueella 1 - 6 paino-% titaanidioksidista laskettuna.

Kuten edellä mainittiin, on edullista, että ceriumoksidia ja tiivistä piidioksidia sisältävillä hiukkasilla on ulompana päällysteenä vesipitoista alumiinioksidia, jota on saostettu niille alumiinioksidina ilmoitettuna yleisesti ottaen noin 2 - 4 paino-% titaanidioksidista laskettuna. Titaanidioksidihiukkaset sisältävät vesipitoista alumiinioksidia edullisemmin noin 2,5 - 3,5 paino-% titaanidioksidista laskettuna.

Edellä kuvattua vanhenemisenkestävää titaanidioksidipigmenttiä valmistetaan tämän keksinnön mukaisesti muodostamalla ensin vesiliete rutiilititaanidioksidihiukkasista. Hiukkasten dispergointia veteen voidaan helpottaa lisäämällä veteen ensin dispergointiainetta, esimerkiksi natriumhydroksidia ja natriumheksametafosfaattia, minkä jälkeen lisätään titaanidioksidihiukkaset. Liete voidaan haluttaessa märkäjauhaa käyttämällä hiekkamyllyä, mitä seuraa seulonta sora- ja hiekkajäännösten poistamiseksi.

Kun on muodostettu vesiliete, lisätään lietteeseen vesiliukoista ceriumyhdistettä, joka johtaa hapon tai emäksen kanssa reagoidessaan ceriumoksidin saostumiseen titaanidioksidihiukkasille. Esimerkkejä happamista ceriumyhdisteistä, joita voidaan käyttää, ovat ceriumin mineraalihapposuolat, kuten ceriumsulfaatti tai ceriumnitraatti. Käytettävä hapan ceriumyhdiste voidaan saostaa ceriumoksidina reaktiolla emäksen, kuten alkalimetallihydroksidin, kanssa. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää emäksisiä ceriumsuoloja, kuten ceriumammoniumsulfaattia tai -nitraattia, jotka reagoivat hapon, esimerkiksi rikkihapon, kanssa, niin että saostuu ceriumoksidia. Vesiliukoinen ceriumyhdiste on edullisesti ceriumnitraatti, ja sen kanssa reagoimaan saatettava emäs on natriumhydroksidin vesiliuos. Käytettävää ceriumyhdistettä lisätään vesilietteeseen ceriumoksidina ilmoitettuna yleensä ottaen noin 0,01 - 1,0 paino-% lietteessä olevien titaanidioksidihiukkasten määrästä, edullisemmin noin 0,02 - 0,5 paino-% titaanidioksidista laskettuna. Käytettävää happoa tai emästä lisätään lietteeseen riittävä määrä reaktion aikaansaamiseksi ceriumyhdisteen kanssa ja ceriumoksidin saostamiseksi hiukkasille.

Kun on tehty ceriumoksidin saostus, hiukkasille muodostetaan tiiviistä piidioksidista koostuva päällyste, joka on suurin piirtein huokoseton, amorfinen ja yhtenäisesti titaanidioksidihiukkaset peittävä. Tiivis amorfinen

piidioksidi muodostetaan vesilietteessä vesiliukoisen silikaatin liuoksesta pitäen lietteen pH arvon 8 yläpuolella, edullisesti suunnilleen alueella 9 - 11. Tiiviin piidioksidin saostus voidaan tehdä lisäämällä vesiliukoista silikaattia lietteeseen ja lisäämällä mineraalihappoa samanaikaisesti sen kanssa tai sen jälkeen. Edullisesti lietteeseen lisätään vesiliukoisen silikaatin vesiliuosta ja samanaikaisesti mineraalihappoliuosta lietteen pH:n pitämiseksi suunnilleen alueella 9 - 10,5, jolloin hiukkasille saostuu tiivistä amorfista piidioksidia. Vesiliukoisen silikaatin vesiliuos on edullisesti natriumsilikaattiliuos, ja mineraalihappo on edullisesti rikkihappoliuos. Vesiliukoista silikaattia lisätään lietteeseen piidioksidina ilmoitettuna yleisesti ottaen noin 1 - 8 paino-% lietteessä olevien titaanidioksidihiukkasten määrästä, edullisemmin noin 1 - 6 paino-% titaanidioksidista laskettuna. Käytettävää mineraalihappoa lisätään lietteeseen riittävä määrä pH:n pitämiseksi edellä mainitulla tasolla.

Saostettaessa ceriumoksidia ja tiivistä amorfista piidioksidia titaanidioksidihiukkasille vesilietettä sekoitetaan jatkuvasti ja se pidetään suunnilleen alueella 60 - 100 °C olevassa lämpötilassa, edullisesti suunnilleen lämpötilassa 70 °C. Vaikka edellä kuvatun menetelmä mukaisesti ceriumoksidi saostetaan titaanidioksidihiukkasille ennen tiivistä piidioksidia, on myös ymmärrettävä, että voidaan käyttää päinvastaista saostusjärjestystä, ts. tiivis amorfinen piidioksidipäällyste voidaan saostaa hiukkasille ensin ja saostaa sitten ceriumoksidia päällystetyille hiukkasille, tai ceriumoksidi ja tiivis piidioksidi voidaan saostaa samanaikaisesti.

Kun hiukkasille on saostettu ceriumoksidia ja tiivistä piidioksidia, hiukkasille muodostetaan edullisesti ulompi vesipitoisesta alumiinioksidista koostuva päällyste niiden dispergoituvuuden ja optisten ominaisuuksien parantamiseksi. Tämä tehdään lisäämällä hapanta tai emäksistä

alumiiniyhdistettä, joka reagoidessaan emäksen tai vastaavasti hapon kanssa johtaa vesipitoisen alumiinioksidin saostumiseen hiukkasille. Esimerkkejä happamista alumiiniyhdisteistä, joita voidaan käyttää, ovat mineraalihappojen alumiinisuolat, esimerkiksi alumiinisulfaatti tai alumiininitraatti. Esimerkkejä emäksisistä alumiiniyhdisteistä ovat alkalimetallialuminaatit, esimerkiksi natriumaluminaatti. Hapanta tai emäksistä alumiiniyhdistettä lisätään lietteeseen alumiinioksidina ilmoitettuna yleisesti ottaen noin 2 - 4 paino-% lietteessä olevien titaanidioksidihiukkasten määrästä, edullisemmin noin 2,5 - 3,5 paino-%. Emästä tai happoa lisätään joko samanaikaisesti alumiiniyhdisteen lisäämisen kansa tai sen jälkeen riittävä määrä vesipitoisen alumiinioksidin saostamiseksi hiukkasille. Alumiiniyhdiste on edullisesti natriumaluminaatti, joka lisätään vesiliuoksena, ja natriumaluminaatti saatetaan samanaikaisesti reagoimaan rikkihapon vesiliuoksen kanssa.

Kun on saatettu loppuun ceriumoksidin, tiiviin amorfisen piidioksidin ja mahdollisesti vesipitoisen alumiinioksidin saostaminen titaanidioksidihiukkasille, hiukkaset on edullista suodattaa, pestä ja kuivata. Kuivattu tuote voidaa haluttaessa murskata, käsitellä käsittelyaineella, kuten trimetyylioletaanilla, ja jauhaa virtausenergiamyllyssä.

Ammattimiehet pystynevät helposti toteamaan erilaiset reagenssit ja niiden määrät, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisten pigmenttien tuottamiseksi, samoin kuin käytettävien erilaisten liuosten konsentraatiot jne.

Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön mukaisten parannettujen titaanidioksidipigmenttien ja menetelmien valaisemiseksi tarkemmin.

Esimerkki 1

Rutiilimuodossa olevaa titaanidioksidia, joka oli valmistettu titaanitetrakloridin höyryfaasihapetuksella

alumiinioksidin (1,5 paino-%) ollessa läsnä, lietettiin veteen, joka sisälsi riittävästi natriumheksametafosfaattia ja natriumhydroksidia, niin että saatiin stabiili dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 34 paino-%.

Kun tämä liete oli märkäjauhettu hiekkamyllyssä, se laimennettiin kiintoainepitoisuuteen 18,7 % ja seulottiin 325 meshin standardiseulan läpi soran ja mahdollisten hiekkajäännösten poistamiseksi.

Osa lietteestä, 4 610 g, joka sisälsi 864 g titaanidioksidia, laitettiin sitten sopivaan, sekoittimella ja kuumentimella varustettuun astiaan. Lämpötila nostettiin sitten arvoon 70 °C. Dispersion pH oli 8,8.

Tähän dispergoituun lietteeseen lisättiin sekoittaen 10 minuutin aikana 33 ml cerium(IV)nitraattiliuosta, jonka väkevyys vastasi seriumoksidipitoisuutta 260 g/l. Kun cerium(IV)nitraatti oli lisätty, dispersion pH oli mittauksen mukaan 1,0. Kun dispersiota oli vanhennettu 10 min, sen pH nostettiin 14 minuutin kuluessa arvoon 9,4 lisäämällä 144,7 ml natriumhydroksidiliuosta (110 g/l).

Dispersion annettiin vanheta 15 min. 240,3 ml natriumsilikaattiliuosta, jonka väkevyys vastasi piidioksidipitoisuutta 142,8 g/l suhteen piidioksidi:natriumoksidi ollessa 2,86:1, lisättiin sitten 58 minuutin kuluessa, minä aikana dispersion pH pidettiin vakioarvossa 9,4 lisäämällä samanaikaisesti 72,4 ml 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa.

Kun seosta oli vanhennettu 30 min, pH alennettiin arvoon 7,5 lisäämällä 26,7 ml 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa. Sitten dispersion lämpötila alennettiin 70 °C:sta 50 °C:seen ja pidettiin tässä arvossa prosessin loppuun.

Sitten jäähdytettyyn dispersioon lisättiin 20 minuutin kuluessa natriumaluminaattiliuos (201,9 ml), joka sisälsi 93,5 g/l alumiinioksidia ja 174,4 g/l natriumoksidia. Kun dispersion pH saavutti arvon 10,0, lisättiin sa-

manaikaisesti 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa pH:n pitämiseksi alueella 10 - 10,5. Käytetty määrä oli yhteensä 216,9 ml. Kun alumiinioksidin lisääminen oli saatettu loppuun, disprsiota vanhennettiin 79 minuuttia, minä aikana pH laski arvosta 10,2 arvoon 9,2. pH laskettiin sitten arvoon 7,5 käyttämällä 21,6 ml 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa. Kun oli vanhennettu vielä 30 minuuttia ja tehty pieni pH:n säätö takaisin arvoon 7,5, liete pestiin liukoisten suolojen poistamiseksi ja kuivattiin sitten lämpötilassa 105 °C. Kuivattu tuote murskattiin, käsiteltiin 0,35 %:lla trimetyylioletaania ja jauhettiin virtausenergiamyllyssä.

Tuloksena oleva tuotteen fotokatalyyttinen aktiivisuus mitattiin käyttämällä menetelmää, jota kuvataan esimerkiksi julkaisussa T. I. Brownbridge ja J. R. Brand, Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Pigment, Surface Coatings Australia, syyskuu 1990, s. 6 - 11 (esitetty kokouksessa 32nd Annual SCAA Convention, Perth, WA, syyskuu 1990). Tämän testin perusvaiheet ovat seuraavat: (1) laitetaan noin 0,2 g TiO_2-tuotetta noin 40 ml:aan spektroskooppista laatua olevaa isopropanolia; (2) säteilytetään TiO_2-isopropanolikoostumusta ultraviolettivalolla; (3) seurataan asetonin muodostumista testikoostumuksessa ajan funktiona; (4) määritetään lineaarisella regressioanalyysillä lineaarinen asetoninmuodostusnopeus tutkittavassa koostumuksessa; (5) kerrotaan nopeusarvo luvulla 10^3. Tuloksena oleva arvo on verrannollinen TiO_2-tuotteen käyttäytymiseen nopeutetussa säätestissä.

Tässä esimerkissä valmistetun keksinnön mukaisen pigmenttituotteen fotolyyttinen aktiivisuus oli määrityksen mukaan 0. Tämä tulos on osoitus hyvin korkea-asteisesta vanhenemisenkestävyydestä.

Esimerkki 2

Tässä toisessa esimerkissä, jossa ei käytetty ceriumoksidia, käytettiin toinen annos esimerkissä 1 kuva-

tulla tavalla valmistettua rutiilititaanidioksidilietettä, joka koostui 4 615 g:sta lietettä ja vastasi 865 g:aa titaanidioksidia. Käyttämällä samaa astiaa kuin esimerkissä 1 liete kuumennettiin lämpötilaan 70 °C. pH oli 8,8. Lisättiin tarvittava määrä (4,5 ml) natriumhydroksidia pH:n nostamiseksi arvoon 9,4. Tähän dispergoituun lietteeseen lisättiin sekoittaen 242 ml samaa natriumsilikaattiliuosta, kuin mitä käytettiin esimerkissä 1. Tämä vastasi 34,6 g:aa piidioksidia. Tämän liuoksen lisääminen tehtiin 60 min:n aikana. pH pidettiin tämän lisäyksen aikana vakiona lisäämällä samanaikaisesti 76,4 ml 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa. Lisäyksen jälkeen dispersion annettiin vanheta 30 min. Sitten dispersion pH alennettiin arvoon 7,5 lisäämällä 29 ml 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa. Sitten dispersion lämpötila laskettiin arvoon 50 °C.

Sitten lisättiin 203,5 ml samaa natriumaluminaattiliuosta, kuin mitä käytettiin esimerkissä 1, 21 min:n kuluessa. Kun dispersion pH saavutti arvon 10,0, lisättiin samanaikaisesti 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa pH:n pitämiseksi alueella 10 - 10,5. Kun alumiinioksidin lisäys oli saatettu loppuun, panoksen annettiin vanheta 45 min. Tänä aikana pH kasvoi arvosta 10,3 arvoon 10,4. Tämän vanhennusjakson jälkeen pH alennettiin arvoon 7,5 lisäämällä 106,9 ml 10-tilavuusprosenttista rikkihappoa 30 min:n aikana. Kun oli vanhennettu vielä 30 minuuttia ja tehty pieni pH:n säätö takaisin arvoon 7,5, liete suodatettiin, pestiin ja kuivattiin lämpötilassa 105 °C. Kuivattu tuote murskattiin, käsiteltiin 0,35 %:lla trimetyylioletaania ja jauhettiin virtausenergiamyllyssä. Tämän näytteen fotokatalyyttinen aktiivisuus oli 1,0, joka oli heikompi kuin esimerkissä 1 valmistetun ceriumoksidilla käsitellyn näytteen vastaava arvo.

Esimerkki 3

Tässä kolmannessa esimerkissä osoitettiin pienempienkin CeO_2-pitoisuuksien suotuisa vaikutus. 836 g rutii-

lititaanidioksidilietettä, joka oli valmistettu edellä kuvatulla tavalla, mutta jonka kiintoainepitoisuus oli 30 % ja ominaispaino 1,3, kuumennettiin lämpötilaan 80 °C. Dispersion pH oli 8,4. pH nostettiin arvoon 10,0 lisäämällä 9,5 ml natriumhydroksidia. Kuumennettuun dispersioon lisättiin 1,6 ml samaa cerium(IV)nitraattiliuosta, kuin mitä käytettiin esimerkissä 1. Lisäysaika oli 1 minuutti. pH pidettiin vakiona lisäämällä samanaikaisesti 4,1 ml natriumhydroksidiliuosta (200 g/l). Dispersiota vanhennettiin 15 minuuttia. Sitten dispersion pH alennettiin arvoon 9,4 lisäämällä 0,4 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa.

154,8 ml natiumsilikaattiliuosta, jossa piidioksidipitoisuus oli 216 g/l ja suhde piidioksidi:natriumoksidi 3,22, lisättiin sitten 121 minuutin aikana. pH pidettiin tänä aikana vakiona lisäämällä 7,2 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa. Kun piidioksidin saostus oli saatettu loppuun, dispersiota vanhennettiin 15 minuuttia. Sitten pH alennettiin arvoon 8,0 lisäämällä 2,1 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa.

Lisättiin 73,6 ml natriumaluminaattiliuosta, jonka alumiinioksidipitoisuus oli 250 g/l, 20 minuutin kuluessa. pH pidettiin natriumaluminaatin lisäyksen aikana vakioarvossa 8,0 lisäämällä samanaikaisesti 19,3 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa. Sitten dispersion pH alennettiin arvoon 5,6 ja dispersion annettiin vanheta 15 min. Kun oli tehty pH:n pieni lisäsäätö takaisin arvoon 5,6, panos suodatettiin, pestiin ja kuivattiin lämpötilassa 105 °C.

Sitten kuiva tuote murskattiin, käsiteltiin 0,35 %:lla trimetyylioletaania ja jauhettiin virtausenergiamyllyssä. Tämän näytteen fotokatalyyttinen aktiivisuus oli mittauksen mukaan 0,47, joka oli parempi kuin esimerkissä 2 saatu arvo.

Esimerkki 4

Lisäesimerkissä, jossa ei käytetty ceriumoksidia tiiviin piidioksidin yhteydessä, kuumennettiin 824 g ru-

tiilititaanidioksidilietettä, joka oli valmistettu esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, mutta jonka kiintoainepitoisuus oli 30 % ja ominaispaino 1,3, lämpötilaan 80 °C. Kun oli lisätty 2,9 ml natriumhydroksidiliuosta, pH kohosi arvosta 8,5 arvoon 9,4.

Dispersioon lisättiin 152,6 ml esimerkissä 3 kuvattua natriumsilikaattiliuosta 120 minuutin aikana. pH pidettiin tänä aikana vakiona lisäämällä samanaikaisesti 7,0 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa. Kun piidioksidi oli lisätty, dispersion annettiin vanheta 15 min. Sitten pH alennettiin arvoon 8,0 lisäämällä 2,0 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa.

Sitten lisättiin 20 minuutin aikana 72,5 ml esimerkissä 3 käytetyn kaltaista natriumaluminaattiliuosta. pH pidettiin tänä aikana vakiona lisäämällä 16,0 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa. Kun natriumaluminaatin lisäys oli saatettu loppuun, pH laskettiin arvoon 5,6 käyttämällä 1,5 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa. Kun tuotetta oli vanhennettu 15 ja tehty pH:n pieni lisäsäätö, panos suodatettiin, pestiin ja kuivattiin lämpötilassa 105 °C. Sitten kuivattu tuote murskattiin, käsiteltiin 0,35 %:lla trimetyylioletaania ja jauhettiin virtausenergiamyllyssä.

Tämän näytteen fotokatalyyttinen aktiivisuus oli mittauksen mukaan 1,16, joka oli vastaava kuin esimerkin 2 pigmentille saatu arvo nutta heikompi kuin esimerkkien 1 ja 3 pigmenttien vastaava arvo.

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä ceriumoksidi saostettiin tiiviin piidioksidin saostamisen jälkeen. 838 g esimerkissä 1 kuvatun kaltaista titaanidioksidia, jonka kiintoainepitoisuus oli kuitenkin 30 % ja ominaispaino 1,3, laitettiin käsittelyastiaan ja nostettiin lämpötila arvoon 80 °C. Kun oli lisätty 3,2 ml natriumhydroksidiliuosta (3,2 ml), pH kohosi arvosta 8,6 arvoon 9,4.

Tähän dispersioon lisättiin 120 minuutin aikana 155,2 ml esimerkissä 3 käytetyn kaltaista natriumsilikaattiliuosta. pH pidettiin lisäyksen aikana vakiona lisäämällä samanaikaisesti 7,2 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa. Kun piidioksidin lisäys oli saatettu loppuun, lietteen annettiin vanheta 15 min.

Sitten lisättiin 6,4 ml edellä käytetyn kaltaista cerium(IV)nitraattiliuosta 3,5 minuutin kuluessa, minä aikana pH pidettiin vakioarvossa 9,4 lisäämällä samanaikaisesti 13 ml natriumhydroksidiliuosta (200 g/l). Sitten dispersiota vanhennettiin 15 minuuttia, minkä jälkeen pH alennettiin arvoon 8,0 lisäämällä 1,7 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa.

Sitten lietteeseen lisättiin 21 minuutin kuluessa 73,7 ml samaa natriumaluminaattiliuosta, kuin mitä käytettiin esimerkissä 3. pH pidettiin tänä aikana vakioarvossa 8,0 lisäämällä samanaikaisesti 16,1 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa. Kun alumiinioksidin lisäys oli saatettu loppuun, pH laskettiin arvoon 5,6 lisäämällä 1,8 ml 95-painoprosenttista rikkihappoa ja seoksen annettiin vanheta 15 min.

Vanhennusjakson ja pienen pH-säädön jälkeen tuote suodatettiin, pestiin ja kuivattiin lämpötilassa 105 °C. Kuiva pigmentti murskattiin, käsiteltiin 0,35 %:lla trimetyylioletaania ja jauhettiin sitten virtausenergiamyllyssä. Tämän näytteen fotokatalyyttinen aktiivisuus oli mittauksen mukaan 0,13.

Edellä esimerkeissä 1 - 5 esitetyt koetulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Esimerkin nro	Saostetut yhdisteet (paino-% TiO_2:sta) SiO_2	CeO_2	Al_2O_3	CeO_2:n saostus-järjestys	Fotokatalyyttinen aktiivisuus
1	4,0	1,0	2,2	Ennen SiO_2:a	0
2	4,0	-	2,2	-	1,0
3	4,0	0,05	2,2	Ennen SiO_2:a	0,47
4	4,0	-	2,2	-	1,16
5	4,0	0,2	2,2	SiO_2:n jälkeen	0,13

Edellä olevista esimerkeistä ja yllä olevasta taulukosta on nähtävissä, että tämän keksinnön mukaisella titaanidioksidipigmentillä on alhainen fotokatalyyttinen aktiivisuus ja siksi hyvä vanhenemisenkestävyys.

Niinpä tämä keksintö soveltuu hyvin mainittujen samoin kuin sille luontaisten päämäärien ja etujen saavuttamiseen. Vaikka ammattimiehet voivat tehdä keksintöön lukuisia muutoksia, tällaiset muutokset ovat tämän keksinnön hengen mukaisia, joka määritellään liitteenä olevin patenttivaatimuksin.

Patenttivaatimukset:

1. Vanhenemisenkestävä titaanidioksidipigmentti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää rutiilititaanidioksidihiukkasia, joille on saostettu ainakin osittainen ceriumoksidipäällyste ja oleellisesti yhtenäinen tiivistä, amorfista piidioksidia oleva päällyste, jolloin ceriumoksidia on läsnä noin 0,02 - 0,5 paino-% titaanidioksidista laskettuna ja tiivistä, amorfista piidioksidia on läsnä noin 1 - 8 paino-% titaanidioksidista laskettuna, ja tiivistä, amorfista piidioksidia oleva päällyste on saostettu rutiilititaanidioksidihiukkasille käyttäen menetelmää, jossa vesiliukoista silikaattia ja mineraalihappoa lisätään rutiilititaanidioksidihiukkasten vesilietteeseen, jolloin tiiviin amorfisen piidioksidin saostuessa rutiilititaanidioksidihiukkasille lietteen pH pidetään arvossa noin 9 - 11 ja lämpötila noin 60 - 100 °C:ssa, ja hiukkasille on saostettu ulompi, vesipitoisesta alumiinioksidista koostuva päällyste sekä ainakin osittaisen ceriumoksidipäällysteen että oleellisesti yhtenäisen, tiivistä, amorfista piidioksidia olevan päällysteen päälle alumiinioksidina ilmoitettuna määrä, joka on noin 2 - 4 paino-% titaanidioksidista laskettuna.

2. Vanhenemisenkestävä titaanidioksidipigmentti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää rutiilititaanidioksidihiukkasia, joille on saostettu ainakin osittainen ceriumoksidipäällyste, oleellisesti yhtenäinen, tiivistä, amorfista piidioksidia oleva päällyste ja vesipitoisesta alumiinioksidista koostuva ulompi päällyste, jolloin vesipitoisesta alumiinioksidista koostuva ulompi päällyste on saostettu sekä ainakin osittaisen ceriumoksidipäällysteen että oleellisesti yhtenäisen, tiivistä, amorfista piidioksidia olevan päällysteen päälle, ja tiivis, amorfinen piidioksidi on saostettu rutiilititaanidioksidihiukkasille käyttäen menetelmää, jossa vesiliukoista silikaattia ja

mineraalihappoa lisätään rutiilititaanidioksidihiukkasten vesilietteeseen, jolloin tiiviin, amorfisen piidioksidin saostuessa rutiilititaanidioksidihiukkasille lietteen pH pidetään arvossa noin 9 - 11 ja lämpötila noin 60 - 100 °C:ssa, ceriumoksidia on läsnä noin 0,02 - 0,5 paino-% titaanidioksidista laskettuna, tiivistä, amorfista piidioksidia on läsnä noin 1 - 6 paino-% titaanidioksidista laskettuna ja vesipitoista alumiinioksidia on läsnä noin 2,5 - 3,5 paino-% titaanidioksidista laskettuna, ja jolloin ulompaa, vesipitoisesta alumiinioksidista koostuvaa päällystettä on alumiinioksidina ilmoitettuna määrä, joka on noin 2 - 4 paino-% titaanidioksidista laskettuna.

3. Menetelmä vanhenemisenkestävän titaanidioksidipigmentin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

(a) lisätään rutiilititaanidioksidihiukkasten vesilietteeseen vesiliukoista ceriumyhdistettä, joka reagoidessaan emäksen kanssa johtaa ceriumoksidin saostumiseen mainituille titaanidioksidihiukkasille ja jota lisätään ceriumoksidina ilmoitettuna noin 0,02 - 0,5 paino-% lietteessä olevan titaanidioksidin määrästä;

(b) lisätään lietteeseen vaikuttava määrä emästä reaktion aikaansaamiseksi ceriumyhdisteen kanssa ja ceriumoksidin saostamiseksi titaanidioksidihiukkasille ainakin osittaiseksi päällysteeksi;

(c) lisätään lietteeseen vesiliukoista silikaattia ja mineraalihappoa tiiviin, amorfisen piidioksidin saostamiseksi oleellisesti yhtenäiseksi päällysteeksi titaanidioksidihiukkasten pinnalle, jolloin vesiliukoista silikaattia lisätään määrä, joka piidioksidina ilmaistuna on noin 1 - 6 paino-% lietteessä olevan titaanidioksidin määrästä, ja

(d) muodostetaan titaanidioksidihiukkasille ulompi, vesipitoisesta alumiinioksidista koostuva päällyste lisäämällä hapanta tai emäksistä alumiiniyhdistettä, joka rea-

goidessaan emäksen tai vastaavasti hapon kanssa saostaa vesipitoisen alumiinioksidin titaanidioksidihiukkasille, jolloin mainittua emästä tai happoa lisätään riittävä määrä aikaansaamaan vesipitoisen alumiinioksidin saostuminen ja alumiiniyhdistettä lisätään alumiinioksidina ilmoitettuna määrä noin 2 - 4 paino-% lietteessä olevan titaanidioksidin määrästä,

jolloin vaiheessa (c) lietteen pH pidetään koko ajan pH-arvossa noin 9 - 11 ja lietteen lämpötila 60 - 100 °C:ssa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) lisättävä vesiliukoinen ceriumyhdiste on ceriumnitraatti.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (b) lisättävä happo tai emäs on natriumhydroksidin vesiliuos.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (c) lisättävät vesiliukoinen silikaatti ja mineraalihappo ovat natriumsilikaatin vesiliuos ja vastaavasti rikkihapon vesiliuos.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ceriumnitraattia lisätään ceriumoksidina ilmoitettuna määrä, joka on noin 0,02 - 0,5 paino-% lietteessä olevan titaanidioksidin määrästä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumsilikaatin vesiliuosta lisätään piidioksidina ilmoitettuna määrä, joka on noin 1 - 6 paino-% lietteessä olevan titaanidioksidin määrästä.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi tuloksena olevien titaanidioksidihiukkasten suodatuksen, pesun ja kuivauksen.

10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (c) suoritetaan ennen vaiheita (a) ja (b).

11. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapan tai emäksinen alumiiniyhdiste on natriumaluminaatin vesiliuos ja emäs tai happo on rikkihapon vesiliuos.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiiniyhdistettä lisätään alumiinioksidina ilmoitettuna noin 2,5 - 3,5 paino-% lietteessä olevan titaanidioksidin määrästä.