

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 121057

Int. Cl. C 09 c 1/36 Kl. 22f-1/36

Patentsøknad nr. 317/68 Inngitt 25.I 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 27.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 11.I 1971

Prioritet begjært fra: 26.I-67 USA,
nr. 612035

J.M. Huber Corporation, (a Corporation of New Jersey),
Locust, N.J., USA.

Oppfinnere: Robert Kenneth Mays, Box 73, Susquehanna,
River Hills, Havre de Grace og Philip Thomas Cioni,
106 Dublin Court, Bel Air, Md., USA.

Fullmektig: A/S Bryns Patentkontor Harald Bryn.

Titandioksyd-pigment.

Området for oppfinnelsen er hvite grunnpigmenter som brukes i forbindelse med vanlige produkter som papir, maling, gummi, plaster, klebemidler og liknende. Titandioksyd er det viktigste av disse grunnpigmenter og drøyning av disse grunnpigmenter med natrium-silikataluminat nedsetter pigmentomkostningene vesentlig samtidig som tilblendingen gir like gode eller bedre pigmentegenskaper.

Teknikkens stand omfatter en drøyning av titandioksyd-pigmenter med andre mindre kostbare pigmenter som silisiumoksyd, kaolin og kiselsyre, men for hver av disse blir titandioksydets egenskaper snarere dårligere enn forbedret. De natriumsilikataluminater som benyttes i forbindelse med foreliggende oppfinnelse fremstilles som beskrevet i U.S. patenter 2.739.073 og 2.848.346.

Oppfinnelsen vedrører nye titandioksyd-natriumsilikat-aluminat-pigmentkomplekser og fremgangsmåte for fremstilling av slike komplekser under fremstillingen av titandioksydet ved sulfatmetoden. Hovedhensikten med oppfinnelsen er å fremlegge et titandioksydpigment som er kompleksbundet med et mindre kostbart drøyningspigment, natrium-silikataluminat, hvor komplekset får pigmentegenskaper som er overlegne i forhold til titandioksydpigment fremstilt på samme måte men uten drøyningspigmentet. Pigmentet er egnet som erstatning for udrøyet titandioksydpigment og titandioksydpigmenter drøyet med andre materialer og andre metoder. Blant produkter hvor pigmentet kan brukes skal

nevnes papir, maling, gummi, plaster, tetningsmidler og klebemidler og liknende, og disse produkter blir like gode eller bedre enn liknende produkter fremstilt med titandioksydpigmenter av kjent type.

Kort beskrivelse av tegningene.

Fig. 1 viser et mikrofotografi av titandioksydpigment av kjent type, fremstilt i eks. 1,

fig. 2 er et mikrofotografi av et kompleksdannet pigment fremstilt ifølge eks. 2,

fig. 3 er et mikrofotografi av et blandet pigment fremstilt ifølge eks. 3,

fig. 4 er et mikrofotografi av et blandet pigment fremstilt ifølge eks. 4,

fig. 5 er et mikrofotografi av titandioksyd som er kalsinert uten natriumsilikat-aluminat-dröyningspigment, og

fig. 6 er et mikrofotografi av natriumsilikataluminat-dröyningspigment kalsinert uten titandioksyd.

Foreliggende oppfinnelse vedrører nye pigmentkomplekser og fremgangsmåte for fremstilling av disse komplekser. Mer spesielt angår oppfinnelsen pigmentkomplekser som i det vesentlige består av et pigment med god styrke og god dekkevne, som titandioksyd, som ved hjelp av overflatevirkninger og liknende bindingsmekanismer er koplet med effektive dröyningsmidler kjent som syntetiske silikater og syntetiske silisiumoksyder.

De syntetiske silikater og silisiumoksyder har en egenartet kombinasjon av kjemiske og fysiske egenskaper, som gjør dem nyttige innen mange industrigrener. De egenskaper som har den største interesse er partikkelstørrelse og partikkelform, overflatens kjemiske natur, aggregattilstand, aggregatpakking og - tetthet, overflateareal, adsorbsjonsevne, overflateaktivitet og kjemisk sammensetning. På grunn av disse egenskaper finner de syntetiske silisiumoksyder og silikater stor anvendelse i industrien som dröyningsmiddel for grunnpigmenter. Titandioksyd er et av de mest brukte grunnpigmenter og benyttes for mange industrielle og kommersielle formål som f.eks. i maling, papir, gummi, plaster, forseglingsmidler og bindemidler og liknende, og over alt hvor god dekkevne og høy hvithetsgrad er en nødvendig faktor. De titandioksydpigmenter som kan fåes i handelen er kostbare stoffer som har dårlig dispergeringsevne, ustabile lagringsegenskaper og med utpregede tendenser til flokkulering og agglomerering.

Innen vanlig kommersiell anvendelse, blir syntetiske silisiumoksyder og silikater brukt til drøyning av titandioksyd ved å forbedre og/eller stabilisere titandioksydets partikkelpakkings- eller lagrings-egenskaper. De syntetiske silikater og silisiumoksyder vil derved få den virkning at de adskiller titandioksydpartiklene og på den måte hindrer flokkulering, aggregering og agglomerering. Denne avstand mellom -TiO_2 -partiklene som forårsakes av drøyningssmidlet ligger på omkring 0,2 til 0,4 mikron, eller omkring halve bølgelengden av synlig lys. Dette gir nesten optimal lysspredning og refleksjon og gjør at dekkevne og hvithetsgrad for det ferdige stoff som inneholder drøyningssmiddel og TiO_2 , økes nesten til det maksimale. Ved vanlig bruk blir silisiumoksydene og silikatene samt titandioksydet mottatt via separate forsendelser. Pigmentene blir derpå sammenrørt eller sammenblandet og tilsatt som blandinger eller tilsatt hver for seg ved fremstillingsprosessen av f.eks. papir, maling, gummi, plaster osv.. Mange faktorer, som f.eks. dispergeringsmidler, pH-regulatorer, overflatebehandling, blandingsintensiteter og faststoffkonsentrasjoner har innvirkning på den optiske virkning av systemet drøyningssmiddel- TiO_2 -pigment. De vanlige metoder for anvendelse av silisiumoksyd- og silikat-drøyningssmidler og titandioksyd er slik at den optiske utnyttelsesgrad bare er ca. 70% effektiv selv om kombinasjonen av drøyningssmiddel- TiO_2 er synergistisk, d.v.s. mer virkningsfull enn TiO_2 alene. På samme måte vil de nåværende metoder for bruk av systemet drøyningssmiddel- TiO_2 innebære dannelsen av noen store agglomerater, og pigmentsystemet kan ved mikrofotografering vises bare å være en intim blanding.

Pigmentkomplekser ifølge foreliggende oppfinnelse overviner nevnte ulemper som har fulgt med pigment-drøyningssmidler-systemer hvor disse stoffer er tilsatt og/eller brukt hver for seg på forskjellige områder i praksis. Videre vil innføring av syntetisk natriumsilikataluminat i TiO_2 -fremstillingsprosessen medføre fordeler ved den videre behandling, som kan bety store besparelser. Av særlig betydning her er at oppfinnelsens kompleksdannede produkter oppviser utmerkede fukte- og dispergerings-egenskaper uten den vanlige og kostbare etter-kalsineringsbehandling som består i tilsetning av kjemikalier, våtdispergering, våtklassifisering, våtmaling og endelige filtrering, vasking, tørking og maling.

Betegnelsen "Zeolex" som er brukt i det følgende er et syntetisk amorft natriumsilikataluminat fremstilt av J.M.Huber Corporation ifølge U.S. patenter 2.739.073 og 2.848.346.

Metoden med termisk hydrolyse eller sulfatmetoden er den som er best egnet for innføring av "Zeolex" under prosessen.

Den vanlige sulfatprosessen som brukes i det følgende omfatter nedenstående trinn:

1. Våtbehandling av malmen.
2. Klaring av oppløsningen.
3. Hydrolyse for utfelling av titanoksyd med hydratvann.
4. Filtrering og vasking av det hydratholdige oksyd.
5. Kalsinering.
6. Maling.

Hydrolysetrinnet er helt avgjørende siden krystallform, partikkelstørrelse, utbytte og renhet bestemmes ved hydrolysen.

Foreliggende oppfinnelse har vist at "Zeolex" kan kompleksbindes til titandioksyd ved å hydrolysere titanylsulfat i oppslemmingsvann inneholdende "Zeolex". Röntgendiffraksjonsbilder har angitt liknende krystallstrukturer for vanlige titandioksyder og "Zeolex"-kompleksdannede titandioksyder. Elektronmikroskop-fotografier har vist mye bedre dispersjonsegenskaper for "Zeolex"-kompleksdannet titandioksyd enn vanlig titandioksyd.

Eksempler.

Eksempel 1.

Som kontrollprøve tilsatte man 400 ml titansulfatoppløsning (svartlut) med sammensetning 230 g/l TiO_2 , 65 g/l Fe og 560 g/l sulfat som H_2SO_4 , til 100 ml H_2O i en hastighet av 25 ml/min., hvor oppslemmingsvannet ble holdt ved 91°C og svartluten ved 97°C . Temperaturen for de blandede væsker ble øket til 110°C og kokt under tilbaketilbake i 3,7 timer. Oppslemmingen ble derpå filtrert. Filterkaken ble oppslemmet på nytt i en time i 1 liter H_2O med tilsetning av 5,0 ml konsentrert H_2SO_4 . Oppslemmingen ble filtrert på nytt, tørket ved 105°C i 16 timer og derpå kalsinert ved 850°C i 2 timer.

Utbyttet etter kalsinering var 79,0 g. Stoffet var meget hvitt og sprøtt. Det ble derpå malt ved en gjennomføring gjennom en hammermølle med sikt.

Elektronmikrofotografiet på fig. 1 viser at stoffet består av små kuleformede partikler på omkring 0,05 mikron i diameter, tett agglomerert og sammensmeltet til klumper med ujevn form og med opptil 1 mikrons lengde. Röntgendiffraksjon viser at stoffet er godt krystallisert, rent TiO_2 anatas-struktur.

Eksempel 2.

Ved de samme temperaturer, tilsetningshastigheter og andre

variable som anført i eks. 1 ble nedenstående fremgangsmåte fulgt.

"Zeolex", et syntetisk natriumsilikataluminat fremstilt ifølge U.S. patenter 2.739.073 og 2.848.346 av J.M. Huber Corporation, ble oppslemmet i 80 ml H_2O og derpå tilsatt 100 ml vann. "Zeolex" tilsettes i en slik mengde at det tørkede produkt etter titanoksydutfelling består av en blanding i forholdet 80% TiO_2 og 20% "Zeolex".

Titanoksydutfellingen utføres ved tilsetning av 25 ml/min. titansulfat til vannet inneholdende "Zeolex".

Produktet ble kokt, filtrert, slemmet opp på nytt og filtrert, tørket, kalsinert og malt som i eks. 1. Filtreringshastigheten for dette produktet var mye større enn for kontrollprøve ifølge eks. 1.

Elektronmikrofotografi av produktet som vist på fig. 2 viser et veldispergert system av "Zeolex" og TiO_2 -partikler. Agglomerering av titandioksydet er forhindret, og man kan ingen steder finne aggregatformer med størrelse over 0,1 mikron.

Röntgendiffraksjonsfotografier viser utelukkende velkrystallisert titandioksyd av anatastypen. "Zeolex" er et amorf stoff som ikke har noen innvirkning på röntgendiffraksjonsbilde bortsett fra en liten amorf "refleksjon".

Eksempel III.

En prøve av oppslemmet hydratholdig TiO_2 fra en vanlig utfellingsprosess ble kalsinert ved $850^{\circ}C$ i 3 timer. Dette produktet ble blandet med kalsinert "Zeolex" i et vektforhold på 8% TiO_2 til 20% "Zeolex". De to stoffer ble blandet i en Patterson-Kelly-blandemaskin og oppmalt ved en gjennomgang gjennom en hammermølle.

Mikrofotografi av det resulterende produktet er vist på fig. 4. Titandioksydet har igjen en tendens til å agglomereres til større klumper og granulater.

Eksempel IV.

Fremgangsmåten fra eks. 3 ble gjentatt, bortsett fra at "Zeolex" ble blandet sammen med hydratholdig titandioksyd før kalsineringen. "Zeolex"-titandioksyd-opslemmingen ble derpå kalsinert under samme betingelser som i eks. 3.

Elektronmikrofotografiet (fig. 4) viser veldispergerte ikke-agglomererte partikler med omkring 0,5 mikrons diameter. Röntgendiffraksjonsbilder viser at prøven inneholder velkrystallisert anatas for størstedelen, med spor av dårlig krystallisert rutil.

Eksempel V.

Man utførte kontrollprøver ved å kalsinere "Zeolex" for

121057

seg, og kalsinere vanlig hydratholdig titandioksyd for seg. Begge ble kalsinert ved 850°C i 2 timer.

Fig. 5 viser de store partikler av titandioksyd som dannes når den kalsineres uten nærvær av "Zeolex". Dette fotografi bør sammenliknes med fig. 3 hvor titandioksydet har vært forhindret fra å løpe sammen til partikler på over 0,05 mikron størrelse (på grunn av nærvær av "Zeolex").

Fig. 6 viser de ultrafine partikler av "Zeolex" som dannes når denne kalsineres for seg.

P a t e n t k r a v

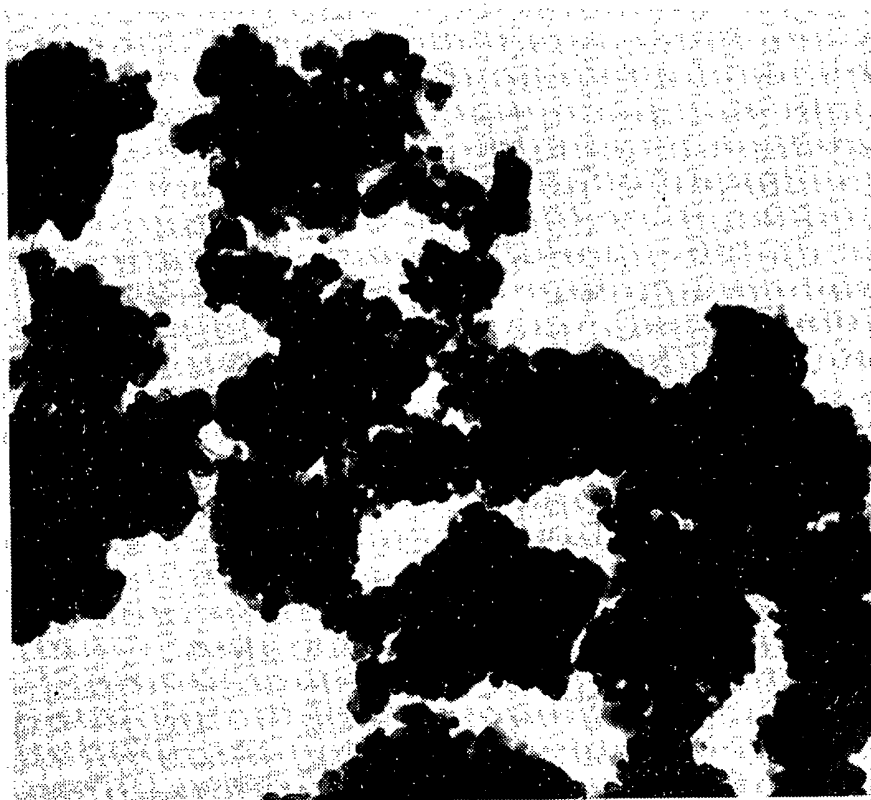
Frengangsmåte til kompleksdannelse av titandioksyd og et syntetisk amorft natriumsilikataluminat, hvor ilmenitmalm oppsluttes med svovelsyre i en oppløsning og denne oppløsning klares ved å la de faste stoffer synke til bunns, k a r a k t e r i s e r t v e d a t oppløsningen så tilsettes i en vandig oppslemming av et syntetisk amorft natriumsilikataluminat hvorpå den derved dannede blanding hydrolyseres ved fortynning med vann hvorved det dannes et titandioksyd-natriumsilikataluminatkompleks, og ved at dette kompleks innvinnes.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 52.185

U.S. patent nr. 2.369.468, 2.848.346

121057



0.1 μ

FIGURE 1

121057

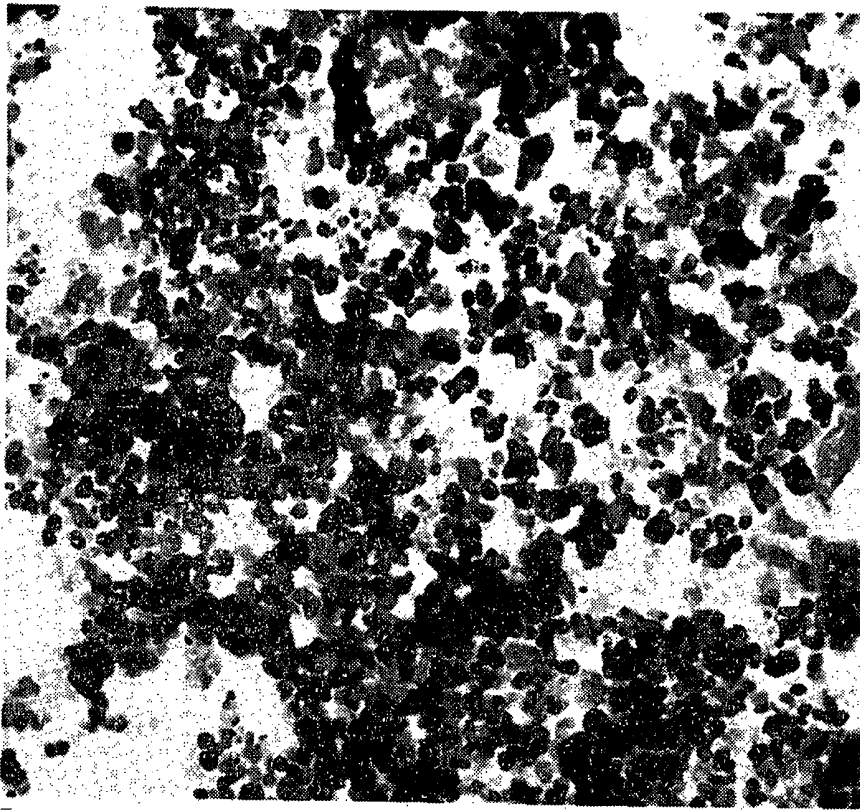


FIGURE 2

0.1 μ

121057



0.1 μ

FIGURE 3

121057

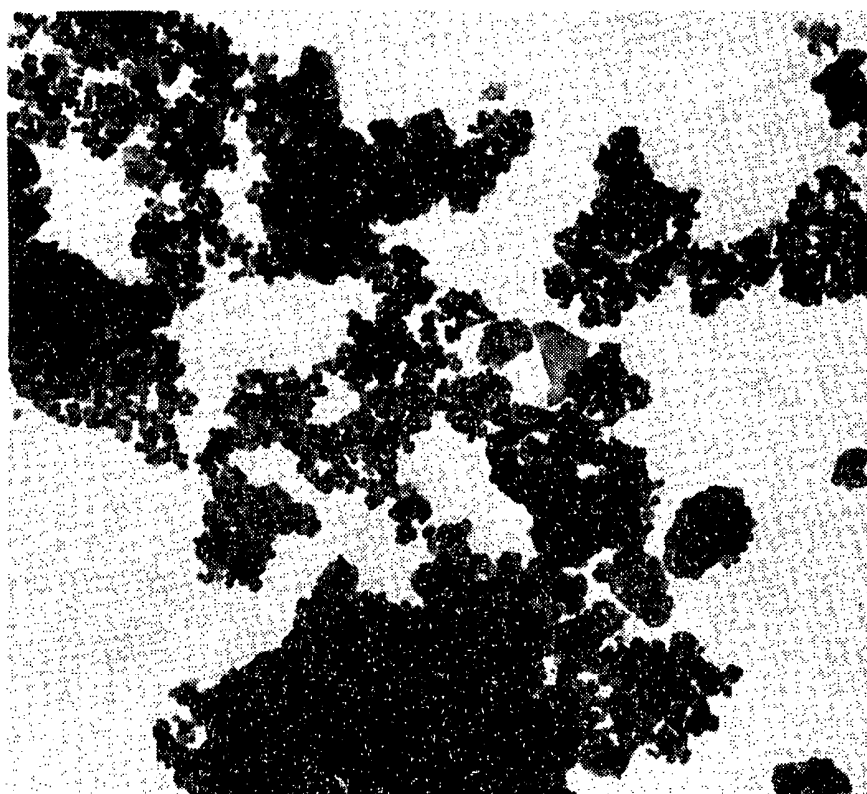


FIGURE 4

0.1 μ

121057



FIGURE 5

121057

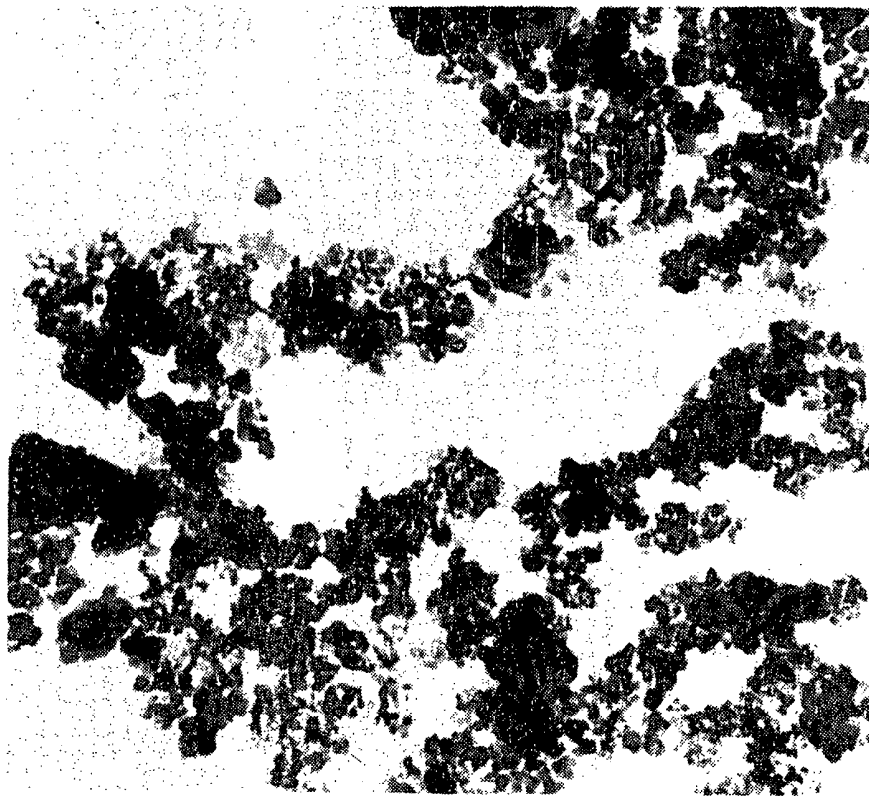


FIGURE 6

0.1 μm