



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 92101122.9

〔51〕 Int.Cl⁵
C09C 1/36

〔43〕 公开日 1992年9月9日

〔22〕申请日 92.2.19

〔30〕优先权

〔32〕91.2.21 〔33〕DE 〔31〕P4105345.1

〔71〕申请人 克洛诺斯(美国)股份有限公司

地址 美国新泽西州

〔72〕发明人 洛塔·埃尔芬塔尔 埃德加·克莱因
弗朗茨·罗森达尔

〔74〕专利代理机构 上海专利事务所

代理人 沈昭坤

说明书页数: 11 附图页数:

〔54〕发明名称 在制备含微量色素的二氧化钛时添加
胶体二氧化锡

〔57〕摘要

一种用以生产基本可透过可见光且基本能吸收紫外辐射的细粒二氧化钛的工艺方法。在二氧化钛产品制备时,添加了一种粒径为1至10nm,更佳的为1至4nm,相对于TiO₂重量百分比为0.5至10的二氧化锡。二氧化钛的粒径可通过添加二氧化锡而得以具体调整。通过300—800℃,更佳的为400—600℃温度的热处理,能将针状粒子变圆。粒子经后处理能形成无机和/或有机物质的涂层。细粒二氧化钛可以通过用盐酸分解钛酸钠或者通过能形成金红石结构的四价钛化合物的水解而制成。

权 利 要 求 书

1. 一种用以生产基本可透过可见光且基本可吸收紫外辐射的细粒二氧化钛的工艺方法，其特征在于包括制备细粒二氧化钛的步骤，在制备细粒二氧化钛时添加粒径为 1 至 10nm 的细粒二氧化锡，添加量为相对于所制备的二氧化钛量的 0.5 至 10 重量百分比。

2. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，细粒二氧化锡的粒径为 1 至 4nm。

3. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，制备细粒二氧化钛的步骤包括：

a) 利用硫酸氧钛溶液的水解生成含 TiO_2 20 至 26 重量百分浓度的水溶液，将所制备的具有锐钛矿结构的二氧化钛水合物变成泥浆；

b) 将由此产生的二氧化钛水合物悬浮液加热到 60—70℃；

c) 在不间断搅拌下，将此热的二氧化钛水合物悬浮液在 90—100℃ 下加到氢氧化钠水溶液中，其中氢氧化钠的含量应为，在二氧化钛水合物悬浮液加入后，混合物中的重量比 $\text{NaOH}:\text{TiO}_2$ 应为 1.25—1.65；

d) 将该混合物加热到沸腾并使其在沸点下保持 120—140 分钟；

e) 将该混合物冷却到 50—60℃，然后对其进行过滤；

f) 洗涤由此得到的滤饼，直至洗涤滤液中的 SO_4^{2-} 含量低于 0.05g l^{-1} ；

g) 将洗涤后的滤饼用水制浆，直至 TiO_2 浓度达到 10 至 25 重量百分比，将含 20 至 25 重量百分比 HCl 的盐酸添加到所得混合物中，直至 pH 达到 2.8 至 3.1。

h)将该混合物加热到 55—65℃并使其保持在这一温度达 30 至 45 分钟，与此同时将 pH 维持在 2.8 至 3.1 范围内；

i)将粒径为 1 至 10nm 的二氧化锡溶胶胶体加入混合物；

j)添加含 20 至 25 重量百分比 HCl 的盐酸，使含有二氧化锡溶胶胶体的混合物胶溶，同时添加足够量的盐酸，使两者的重量比 HCl:TiO₂ 达 0.15:1 至 0.25:1；

k)在 30 至 45 分钟时间内将由此产生的悬浮液加热到沸腾，并使其在沸点下保持 60 至 90 分钟；以及

l)将悬浮液中和至 pH 为 4 至 11 范围。

4.如权利要求 3 所述的工艺方法，其特征在于，所述细粒二氧化锡的粒径为 1 至 4nm。

5.如权利要求 4 所述的工艺方法，其特征在于，所述悬浮液具有 6 至 8 的 pH 范围。

6.如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，制备细粒二氧化钛的步骤包括在粒径为 1 至 10nm 的二氧化锡存在时，能产生一种金红石结构的条件下对四价钛化合物的水解作用。

7.如权利要求 6 所述的工艺方法，其特征在于，细粒二氧化锡具有 1 至 4nm 的粒径。

8.如权利要求 6 所述的工艺方法，其特征在于，将四氯化钛以及通过水对四氯化钛的反应所形成的化合物作为四价钛化合物使用。

9.如权利要求 8 所述的工艺方法，其特征在于，所述细粒二氧化锡具有 1 至 4nm 的粒径。

10.如权利要求 9 所述的工艺方法，其特征在于，所述悬浮液具有 6 至 8 的 pH 范围。

11.如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，所述二氧化锡以一种溶胶胶体来使用，所述溶胶胶体系通过在不超过 22℃ 温度

下将四氯化锡缓慢地添加到蒸馏水中，直至 SnO_2 浓度达到 $180 - 220\text{g l}^{-1}$ ；用蒸馏水将溶液中的 SnO_2 稀释到 10g l^{-1} ，同时确保此温度不超过 22°C ，并将稀释溶液在 $20 - 22^\circ\text{C}$ 陈化一小时而制备。

12. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述制备细粒二氧化钛的步骤包括：

a) 利用硫酸钛溶液的水解生成含 TiO_2 20 至 26 重量百分浓度的水溶液将所制备的具有锐钛矿结构的二氧化钛水合物变成泥浆；

b) 将由此产生的二氧化钛水合物悬浮液加热到 $60 - 70^\circ\text{C}$ ；

c) 在不停搅拌下，将此热的二氧化钛水合物悬浮液在 $90 - 100^\circ\text{C}$ 下加到氢氧化钠水溶液中，其中氢氧化钠的含量应为，当二氧化钛水合物悬浮物加入后，混合物中的重量比 $\text{NaOH}:\text{TiO}_2$ 应为 $1.25 - 1.65$ ；

d) 将该混合物加热到沸腾并使其在沸点下保持 $120 - 140$ 分钟；

e) 将该混合物冷却到 $50 - 60^\circ\text{C}$ ，然后对其进行过滤；

f) 洗涤由此得到的滤饼，直至洗涤滤液中的 SO_4^{2-} 含量低于 0.05g l^{-1} ；

g) 将洗涤后的滤饼用水浆化，直至 TiO_2 浓度达到 10 至 25 重量百分比，将含 20 至 25 重量百分比 HCl 的盐酸添加到所得混合物中，直至 pH 达到 2.8 至 3.1。

h) 将该混合物加热到 $55 - 65^\circ\text{C}$ 并使其在此温度下保持 30 至 45 分钟，与此同时将 pH 维持在 2.8 至 3.1 范围内；

i) 将粒径为 1 至 10nm 的二氧化锡溶胶胶体加入混合物；

j) 添加含 20 至 25 重量百分比 HCl 的盐酸，使含有二氧化锡溶胶胶体的混合物胶溶，同时添加足够量的盐酸，使 $\text{HCl}:\text{TiO}_2$ 的重量比达 $0.15:1$ 至 $0.25:1$ ；

k) 在 30 至 45 分钟时间内将由此产生的悬浮液加热到沸腾，并

使其在沸点下保持 60 至 90 分钟；以及

1) 将悬浮液中和至 pH 为 4 至 11 范围。

13. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，制备细粒二氧化钛的步骤包括在粒径为 1 至 10nm 的二氧化锡存在时，在能产生一种金红石结构的条件下对四价钛化合物的水解作用。

14. 如权利要求 3 所述的工艺方法，其特征在于进一步包括通过絮凝和过滤从悬浮物的液相中分离制备二氧化钛的步骤。

15. 如权利要求 14 所述的工艺方法，其特征在于进一步包括洗涤已分离出来的二氧化钛的步骤。

16. 如权利要求 14 所述的工艺方法，其特征在于进一步包括干燥已分离出来的二氧化钛的步骤。

17. 如权利要求 16 所述的工艺方法，其特征在于进一步包括粉碎已干燥的二氧化钛的步骤。

18. 如权利要求 17 所述的工艺方法，其特征在于进一步包括在中和之后和在干燥二氧化钛之前添加一种常规物质，以防止硬块的形成。

19. 如权利要求 17 所述的工艺方法，其特征在于进一步包括在 300—800 °C 温度下加热处理已干燥的二氧化钛的步骤。

20. 如权利要求 19 所述的工艺方法，其特征在于热处理步骤在 400—600 °C 进行。

21. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于进一步包括至少使用一种无机和有机物质来后处理二氧化钛的步骤。

22. 一种基本可透过可见光且基本能吸收紫外辐射的细粒二氧化钛，由 10—100nm 长具有金红石结构的针状粒子所组成，其长度与直径之比为 8:1 至 3:1，其特征在于这些粒子含有 1 至 10 重量百分比的 SnO_2 。

23. 如权利要求 22 所述的细粒二氧化钛，其特征在于通过后处

理至少使用了一种无机和有机物质用于涂覆。

24. 一种基本可透过可见光且基本能吸收紫外辐射的细粒二氧化钛水悬浮液，由 10—100nm 长具有金红石结构且长度与直径之比为 8 : 1 至 3 : 1 的针状粒子所组成，其特征不在于这些粒子含有 1 至 10 重量百分比的 SnO_2 。

25. 一种基本可透过可见光且基本可吸收紫外辐射的细粒二氧化钛，其特征不在于包括具有金红石结构的圆形粒子，其直径为 10 至 100nm，且含有 0.5 至 10 重量百分比的 SnO_2 。

26. 如权利要求 25 所述的细粒二氧化钛，其特征不在于，通过后处理至少使用了一种无机和有机物质用于涂覆。

27. 一种基本可透过可见光且基本可吸收紫外辐射的细粒二氧化钛的水悬浮液，其特征不在于包括具有金红石结构，直径为 10 至 100nm，含有 0.5 至 10 重量百分比 SnO_2 的圆形粒子，并且通过后处理至少使用了一种无机和有机物质用于涂覆。

28. 一种基本可透过可见光且基本能吸收紫外辐射的细粒二氧化钛，其特征不在于它是由权利要求 1 所述的工艺生产的。

在制备含微量色素的二氧化钛
时添加胶体二氧化锡

本发明涉及细粒二氧化钛的生产工艺及其产品，这种细粒二氧化钛基本上是可以透过可见光和能吸收紫外辐射的。

众所周知，颜料，例如白色颜料在可见光范围内的散射率取决于其颗粒的大小。对二氧化钛颜料而言，相对于散射率的最佳粒径，它取决于周围介质，其值约为光波波长的一半。在小于该最佳粒径的情况下，其散射率将随粒径的减小而降低。作为对可见光散射率降低的一种结果，当将粒径大大小于半个光波长的细粒二氧化钛掺入介质中时，本来可透过光的介质仍能在一个很大程度上保持其透明度。换句话说，这种二氧化钛基本上是可以透过可见光的。对紫外辐射的吸收实际上并不因结晶二氧化钛粒径的减小而受影响。

在下面的描述中，基本上可透过可见光和基本上能吸收紫外辐射的细粒二氧化钛也称作“含微量色素的二氧化钛”。

含微量色素的二氧化钛具有多种用途。当其用于塑料箔或塑料容器时，可以通过壁面而看到其内部。而且所盛物品由于壁面中所含的微量色素的二氧化钛吸收了阳光中具有破坏作用的紫外部分而得到保护。含微量色素的二氧化钛在涂料，例如木料用防护釉中可用作紫外辐射吸收材料。其它用途包括汽车涂料和化妆品，例如防晒化妆品或其它皮肤保护剂，将含微量色素的二氧化钛添加其中以吸收有害的紫外辐射。另一个特殊应用就是在涂料中产生特殊的光学效应，例如在欧洲专利 EP—A1—0270472 以及相应的美国专利 4,753,829 中所述的所谓“downflop”。

生产含微量色素的二氧化钛有各种方法。例如在德国专利 DE—A1—3817909 中就描述了生产针状产品的合适方法。如通过四氯化钛或有机钛酸盐或无机钛酸盐这类合适的钛化合物的水解作用或者通过如气态中可氧化的钛化合物的氧化作用，都可用于此目的。也叙述了针状含微量色素的二氧化钛的专门生产工艺，其中，以通常方法通过硫酸氧钛溶液的水解作用所获得的二氧化钛水合物，重新加水制成浆，加热，然后将其加到热的氢氧化钠溶液中。将所产生的混合物在沸点温度下保持一段时间。此时，含有钛酸钠的悬浮液经冷却、过滤并洗涤滤饼。此后，经添加盐酸后，将含有混合物的钛酸钠的 pH 值减小到 2.8 至 3.1 之间，随后进一步添加盐酸使混合物胶溶。这种处理可使钛酸钠进行水解。于是，混合物所含的二氧化钛呈现极细小的针状粒子，其细小的微晶具有金红石结构。混合物中的固体因中和而絮凝，然后经过滤和洗涤将其从液体中分离出来。从 CA—A962142 专利中得知，可将 K_2O 和 P_2O_5 添加到这类含微量色素的二氧化钛中，并将其在 500—800 °C 之间焙烧。

然而，采用这种已知方法难以改变含微量色素的二氧化钛的粒径和粒子形状以使其适合不同应用领域的要求。关于这方面，上述引用的美国专利 4,753829 披露了一种乳白色的涂料组合物，是专门设计为用于金属基材的汽车用面漆。涂料组合物包括热塑性或热固性树脂、粒径最好为 20nm 至 30nm 的透明金属氧化物颜料以及金属或金属类的颜料。由于这种组合物（已经知道其高色度和优异的 downflop 特性是最重量的）的特殊应用，其中所使用不同种类的金屬氧化物构成本申请的主题，前者主要用于汽车用金属光漆，而后者还可用作塑料箔和塑料容器，各类漆木材用防护釉、化妆品、皮肤保护剂诸如此类等等。

用进一步的结构性术语来表示，就是说，上述美国专利 4,753829 中的涂料组合物只限于粒径约为 10—45nm，较佳的甚至约

为 20—30nm 更狭窄范围内的金属氧化物颜料。尽管已经了解到在透光度和紫外吸收率参数均可接受的已知金属氧化物颜料中，含色素的二氧化钛是最佳的颜料，但其最佳性能主要还在于它的乳白色、色度及其 downflop 特性。已发表的颜料制备方法不能同时控制二氧化钛颜料的粒径和形状。而且，尽管有如采用月桂酸铝或硬脂酸铝来改善颜料的可能性，特有的含色素的二氧化钛却不含有且不打算含有其它金属氧化物。相比之下，本发明的组合物是一种含微量色素的透明的二氧化钛，其粒径为 10 至 100nm 范围，并含有细粒二氧化锡，而且，这种产品的制备方法是既控制二氧化钛的粒径也控制其形状，以确保其能透过可见光，同时在广泛的应用中又能使紫外辐射根本上得到吸收。

本发明揭示了用于细粒二氧化钛生产的一种新工艺，它不存在现有生产方法的缺陷，所生产的细粒二氧化钛可透过大部分可见光，而且又能吸收大部分紫外辐射。这种新工艺的特点是在生产细粒二氧化钛时，加入数量为相对于所生产的二氧化钛量 0.5—10 重量百分的二氧化锡，二氧化锡的粒径为 1—10nm，较佳的为 1—4nm。

除了按本发明配合使用细粒二氧化锡以外，这一新工艺还可包含各种已知的方法步骤，用于含微量色素的二氧化钛的生产。

实施这里所述的新工艺的特定方法包括：

- a) 将利用硫酸氧钛溶液在水中水解成含 20 至 26 重量百分比 TiO_2 浓度所得到的具有锐钛矿结构的二氧化钛水合物制成泥浆；
- b) 将由此产生的二氧化钛水合物悬浮液加热到 70°C ；
- c) 在不间断搅拌下，将此热的二氧化钛水合物悬浮液加到 $90—100^\circ\text{C}$ 的氢氧化钠水溶液中，其中氢氧化钠的含量应为，当二氧化钛水合物悬浮液加入后，在混合物中的重量比 $\text{NaOH}:\text{TiO}_2$ 应为 1.25—1.65；

d)将该混合物加热到沸腾，并使该混合物在沸点下保持 120 — 140 分钟；

e)然后将该混合物冷却到 50—60℃ 并进行过滤；

f)洗涤由此产生的滤饼，直至洗涤滤液中的 SO_4^{2-} 含量低于 0.05g l^{-1} ；

g)用水再次先将洗涤后的滤饼制成含 10—25 重量百分比 TiO_2 的浆，并用含 20—25 重量百分比 HCl 的盐酸将所得混合物的 pH 值调节到 2.8 至 3.1 之间；

h)将该混合物加热到 55—60℃ 并保持 30—45 分钟，同时将 pH 值维持在 2.8 至 3.1 范围内；

i)将一种含有其粒径为 1 — 10nm，较佳的为 1 — 4nm 的二氧化锡的溶胶胶体加入到混合物中；

j)将足够量的 20—25 重量百分浓度的 HCl 加入已添加二氧化锡溶胶，其温度在 55—65℃ 的混合物中以产生胶溶作用，并调节所加盐酸与 TiO_2 的重量比，按 HCl 计算为 0.15:1 至 0.25:1；

k)在 30 至 40 分钟时间内将由此产生的悬浮液加热到沸腾，并使其在沸点温度下保持 60 至 90 分钟；以及

l)将悬浮液中和至 pH 为 4 — 11，较佳的为 pH6 — 8。

实现本发明的另一设想方法包括通过四价钛化合物在能产生金红石结构条件下的水解作用，在粒径为 1 — 10nm，较佳的为 1 — 4nm 的二氧化锡存在的情况下生产细粒二氧化钛。

还有一个并且特别合适的设想用以实施本发明工艺的方法，是采用四氯化钛作为四价钛化合物，或者利用四氯化钛和水的反应所形成的化合物。水解作用可以通过例如加热而产生，如需要可用水稀释溶液后进行，和/或通过添加碱性反应物质，例如氢氧化钠来产生。

实质上，所添加的二氧化锡，其粒径主要为 1 — 10nm，更佳的

为 1—4nm。由于二氧化锡的粒径通常系按统计分布的方法来获得的，显然二氧化锡也会存在粒径要求范围外的粒子。一般说来，在所要求的 1 至 10nm 粒径范围内，粒径在 1 至 4nm 之间的粒子更具有代表性，因为这一粒径范围的粒子在本发明工艺中特别有效。由于添加同等数量的二氧化锡时只能得到较少数量的二氧化锡粒子，故添加粒径在 10nm 以上的二氧化锡是不可取的。

已发现一种特定步骤能用来制备并采用具有所需粒径范围的二氧化锡。这样，按本发明实施此步骤的一种特别适宜的方法，包括使用二氧化锡溶胶胶体，通过在温度不超过 22℃ 的情况下缓慢地将四氯化物添加到蒸馏水中，直至其浓度被蒸馏水稀释到 $10\text{g SnO}_2\text{l}^{-1}$ ，在此过程中要确保其温度不超过 22℃，并将此稀释溶液在 20—22℃ 陈化一小时而制得。然而，也可采用同样能产生二氧化锡粒径为 1 至 10nm，最佳的为 1 至 4nm 的其它类似方法，它们也还是没有脱离本发明的基本原理。

按照本发明的工艺制备的细粒二氧化钛可以呈一种悬浮液形式，这种悬浮液可直接作进一步的加工而无需将细粒二氧化钛分离。

在实施本发明工艺的一个实施例中，通过悬浮液的絮凝继之以过滤和洗涤将所产生的二氧化钛与液相分离。要不，将从悬浮液的液相中分离所得的二氧化钛经过干燥然后粉碎。

添加一种物质以防止中和后形成硬块往往是有利的。在二氧化钛干燥时，这种物质须在干燥前加入。适合于这一目的的物质可以是例如链烷醇胺或多元醇。这样，按照本发明所获得的产品通常是针状的具有金红石结构的粒子。

按实施本发明的特殊方法，干燥的二氧化钛须在 300—800℃ 之间，较佳的在 400—600℃ 温度之间进行加热处理。

如果根据本发明制备的含微量色素的二氧化钛呈针状，那么通

过加热处理即可成圆形状。与现有的方法相对比，它无须添加 K_2O 和 P_2O_5 或其它物质。如果温度保持在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间进行热处理，粒子将产生明显的变圆，而粒径不会显著地增加。当温度低于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，变圆的效率降低，当温度高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，粒径常会发生不希望有的增加。

本发明含微量色素的二氧化钛无需作进一步后处理即可使用。而在本发明的个别实施例中，用一种或多种无机和/或有机物质来后处理二氧化钛往往是有利的。这些后处理用无机和/或有机物质涂覆含有微量色素的二氧化钛，并在制备含微量色素的二氧化钛的悬浮液中进行。这种后处理也可以在最后中和的情况下进行，或当絮凝的二氧化钛与悬浮液分离之前或之后进行，最坏的情况下在干燥之前或之后进行，如有必要还可以在热处理之前或之后进行。可以在后处理之前进行粉碎；在这种情况下，必须在粉碎含微量色素的二氧化钛之前添加分散剂。诸如专利文献 CA—A—962142 中所述的规定步骤可以用作后处理。

本发明还涉及一种基本上可透过可见光且能吸收大部分紫外辐射的一种细粒二氧化钛，它由一种针状的具有金红石结构的粒子组成，长度为 $10\text{—}100\text{nm}$ ，长度-直径比为 $8:1$ 至 $3:1$ 。这种粒子含有 0.5 到 10 重量百分比 SnO_2 。本发明的另一方面是这种细粒二氧化钛的悬浮水溶液。

本发明的另一个特点是一种基本可透过可见光且能吸收大部分紫外辐射的二氧化钛产品，它由一种具有金红石结构的圆形颗粒组成，直径为 $10\text{—}100\text{nm}$ 。这些颗粒含有 0.5 至 10 重量百分比的 SnO_2 。

在本发明的一个实施例中，这种由针形或圆形颗粒组成的细粒二氧化钛经后处理后，至少用一种无机或有机物质涂覆。

本发明的再一个特点是这样一种经包覆的细粒二氧化钛的悬浮

水溶液。

现已发现，作为针状粒子最长轴长在 10—100nm 范围内，通过控制所加二氧化锡的量，即可容易地显著地影响到所产生的含微量色素的二氧化钛的粒径，且其粒径分布很狭窄。

添加 SnO_2 越多，最终的二氧化钛的粒径就越小。较佳的二氧化锡的量相对于 TiO_2 为 1 和 10 重量百分比之间。最终粒子的粒径可以通过电子显微镜来测定，或者通过 BET 表面积法来测定。

要使所加的二氧化锡溶胶胶体起作用，从根本上说，在二氧化锡溶胶胶体生产中，不仅要达到严格的粒径范围，而且还须确保二氧化锡在其制备和用于含微量二氧化钛的制备过程中，其粒径不会增加。为此目的，最好将四氯化锡滴入不断冷却的蒸馏水中，使其最高温度不超出 22°C ，直至达到 180 至 $220\text{gSnO}_2\text{l}^{-1}$ 之间的浓度。所产生的备用溶液可长期稳定地储存。

为了制备合乎要求的二氧化锡溶胶胶体，可用蒸馏水将该备用液稀释至 $10\text{g SnO}_2\text{l}^{-1}$ 。在稀释过程中，温度绝不能超过 22°C 。然后将混合物在 20 — 22°C 温度中陈化一小时。此时的溶胶实际上已很清晰，必须立即使用。

在以下的实例中将对本发明作进一步地详细阐述。

实例 1

含有 220g TiO_2 经洗涤后呈锐钛矿形式的二氧化钛水合物的悬浮水溶液，它系通过钛铁矿在硫酸中蒸煮所形成的硫酸氧钛溶液的一般水解作用，分离硫酸亚铁(Ⅱ)七水合物，澄清和浓缩，用蒸馏水稀释，直至悬浮液含 26 重量百分比的 TiO_2 ，并将其加热到约 60°C 左右而获得的。

在搅拌下将热的悬浮液在 30 分钟以上的时间里逐步添加到 550g 置于 90°C 的含 50 重量百分比的 NaOH 水溶液中。将由此产生的混合物在沸点(约 108°C)保持 2 小时，然后冷却到 60°C 左右并

加以过滤。用蒸馏水洗涤滤饼，直至清洗滤液中的 SO_4^{2-} 含量低于 0.05g l^{-1} (用 BaCl_2 检定 SO_4^{2-})。

洗涤后的滤饼用蒸馏水重新稀释成浆，使悬浮液含 $220\text{g TiO}_2\text{ l}^{-1}$ 。然后，添加 25% 的盐酸，直至将混合物的 pH 值调节到 2.8 — 3.1。接着，将悬浮物加热到 60°C ，并在此温度保持 30 分钟。在此期间，pH 值必须保持在规定的范围内。最后，pH 值将得到控制，如有必要再重新调整。之后，再加入二氧化锡溶胶胶体。

二氧化锡溶胶胶体按如下方法制备：

将四氯化锡 (p. a. 99% SnCl_4) 滴入不断冷却的蒸馏水中，直至浓度达到 $200\text{g SnO}_2\text{ l}^{-1}$ 后制成备用溶液。将相应于根据制备微量色素二氧化钛所需 SnO_2 的量的备用液，用蒸馏水稀释到 $10\text{g SnO}_2\text{ l}^{-1}$ 。稀释过程中，温度不得超过 20°C 。然后，将混合物在 20°C 陈化一小时。至此，溶胶实际上已清晰并必须立即使用。

在加入二氧化锡溶胶胶体以后，将足够量的 25% 的盐酸加到悬浮液中，按 HCl 计算，使所加盐酸与 TiO_2 的重量比达到 0.15:1，使悬浮液胶溶。在 30 分钟以上的时间里，将混合物加热到沸点 (沸点温度约 108°C) 并在沸点温度下保持 90 分钟。此时，混合物的浓度约为 $100\text{—}160\text{g TiO}_2\text{ l}^{-1}$ ，具体的数值取决于所加二氧化锡溶胶胶体的数量。

悬浮液中的二氧化钛通过与氢氧化钠溶液的中和而絮凝，pH 值为 6 至 7，然后经过滤而分离并加以洗涤。由此产生的含微量色素的二氧化钛是由针状结晶粒子组成，晶粒具有金红石结构。相对于 TiO_2 ，胶质二氧化锡溶胶添加量按 SnO_2 计算应在 1 到 10 重量百分比之间变化。所得到的产品用电子显微镜检验，其 BET 表面积按 DIN 66132 标准检验。其结果列于表 1。作为比较，将按本发明相同方法制备但未添加胶质二氧化锡溶胶的产品也列于表 1 中。

表 1

相对 TiO_2 添加 SnO_2 重量百分比	BET m^2g^{-1}	沿最长轴线测得的 粒子尺寸 nm
0	98 — 116	110 ± 10
1	110	80 ± 10
2	135	42 ± 7
4	145	35 ± 10
5.5	155	25 ± 10
7.5	155	20 ± 10
10	165	15 ± 5

表 1 清楚地表明了添加 SnO_2 对由此得到的含微量色素的二氧化锡粒子尺寸的影响。同样，可以发现，通过选择合适的 SnO_2 添加物，要得到所要求的粒子尺寸也是容易达到的。

实例 2

在实例 1 中，含微量色素的二氧化钛通过添加不等量的胶质二氧化锡溶胶而制备。在每一情况下，将所得产品在各种温度下加热处理二小时。对热处理产品的粒子，其最长轴线和轴线比（最长轴线：最短轴线）用电子显微测定，其 BET 表面积根据 DIN 66132 标准测定。结果示于表 2。作为比较，未加热处理的产品和不用 SnO_2 添加物制备的产品也包括在内。

表 2

相对 TiO_2 添加 SnO_2 重量百分比	热 处 理 温 度			
	未加热处理	400	600	800
0	a) 110 ± 10	110 ± 20	110 ± 20	110 ± 20
	b) 5	5	3	2
	c) 98 — 115	30	34	23
1	a) 80 ± 10	60 ± 10	50 ± 10	70 ± 20

	b) 5	4	2	1—1.5
	c) 110	66	40	23
7.5	a) 20 ± 10	20 ± 10	20 ± 10	50 ± 20
	b) 5	2	1—1.5	1—1.5
	c) 155	93	53	20

其中:a) 粒子尺寸(最长轴线),单位:nm

b) 粒子轴线比

c) BET 表面积,单位: m^2g^{-1}

表 2 表明对含有微量色素的二氧化钛的加热处理,会使粒子发生明显的变圆。至于用 SnO_2 制备并在 $400—600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度之间热处理过的产品,伴随着这种变圆出现了主要因变圆而造成的表面积在一定程度的减小。在温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于粒子尺寸的增大,导致其表面积有明显地额外地减小。表 2 还表明,经热处理并含有 SnO_2 的产品由于其粒子尺寸明显较小比之经热处理不含 SnO_2 的产品具有明显较大的表面积。

实例 3

按实例 1 制备,将 260ml 含有 $10\text{g SnO}_2\text{ l}^{-1}$ 的胶质二氧化锡溶胶,在 $20—22\text{ }^\circ\text{C}$ 温度和搅拌下添加到 671.2ml 蒸馏水中。在添加胶质二氧化锡溶胶之后,立即将 118.7g 四氯化钛在 140 分钟以上的时间内滴加入该混合剂中,同时冷却混合剂使温度维持在 $20—22\text{ }^\circ\text{C}$ 。在添加四氯化钛后,进一步将此混合剂在此温度下搅拌 5 分钟。

将由此产生的稍微有些混浊的溶液继续搅拌并以每分钟提高 $2—3\text{ }^\circ\text{C}$ 的速率加热至沸点温度(约 $107\text{ }^\circ\text{C}$),然后保持该温度 120 分钟。在加热时,该溶液先变为透明,但而后在约 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时,因二氧化钛沉淀又重新变得混浊。将悬浮液冷却到 $40\text{ }^\circ\text{C}$,二氧化钛经过滤而得到分离。然后,加入相对于 TiO_2 为 5.2 重量百分比的 SnO_2 。

所形成的含有微量色素的二氧化钛由具有金红石结构的针状粒子组成，按最长轴线测量，其尺寸为 $40 \pm 10\text{nm}$ ，轴线比(最长轴线：最短轴线)约为 4。

总之，本发明涉及用于细粒二氧化钛制备的工艺和细粒二氧化钛本身。该二氧化钛基本上可透过可见光且能吸收紫外辐射。在制备时，该新产品要添加粒子尺寸为 1 至 10nm ，更佳的为 1— 4nm 的细粒二氧化锡，添加量相对于 TiO_2 其重量百分比为 0.5 至 10。经 $300 - 800^\circ\text{C}$ 、更佳的为 $400 - 600^\circ\text{C}$ 热处理可具体控制二氧化钛的粒子尺寸。采用后处理可以产生用无机和/或有机物质涂覆的粒子。细粒二氧化钛可通过用盐酸分解钛酸钠或通过导致金红石结构的四价钛化合物的适当的水解作用而产生。最好添加一种用水在温度不超过 22°C 的情况下来分解四氯化锡而形成的二氧化锡作溶胶胶体。

尽管对本发明作了详细的阐述和说明，但显然，这是作为发明的说明和实例，而并不局限于此。本发明的精髓和保护范围仅由所附权利要求书加以限定。