



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **303906**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 01 G 23/047

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19910766	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	27.02.1991	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	27.02.1991	(30) Prioritet	01.03.1990, FI, 901053
(41) Alm. tilgj.	02.09.1991		
(45) Meddelt dato	21.09.1998		
(73) Patenthaver	Kemira OY, Porkkalankatu 3, SF-00180 Helsingfors, FI		
(72) Oppfinner	Saila Karvinen, Pori, FI		
(74) Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, 0134 Oslo		

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fremstilling av titandioksyd**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** En fremgangsmåte for fremstilling av mikrokrySTALLINSK titandioksyd med liten gjennomsnittlig krystallstørrelse hvor

- fast titandioksydhydrat behandles med en base,
- bunnfallet etter behandlingen med basen behandles med saltsyre.
- bunnfallet behandlet med basen og saltsyren nøytraliseres.

Ved oppfinnelsen oppnås mer brukbare rutilkrystaller, en mer fordelaktig krystallstørrelse og krystallstørrelsesfordeling. Kjemikalier kan spares hvis det endelige saltsyreinnhold i trinn a) innstilles til en lavere verdi enn vanlig, nemlig 8 til 25 g/liter for utfellingen av det mikrokrySTALLINSKE titandioksyd. Herved kan nøytraliseringsen i trinn c) også gjennomføres ved å heve pH til en lavere verdi enn vanlig, dvs. verdier omtrent 4,0 til 6,0.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av mikrokrySTALLinsk titandioksyd i rutilform med gjennomsnittlig krystallstørrelse <100 nm, hvor

- 5 a) fast titandioksydhydrat behandles med en base i et vandig medium, og et bunnfall fraskilles,
- b) bunnfallet behandlet med basen, hvilket bunnfall er i form av en slurry, behandles med saltsyre,
- c) slurrien behandlet med saltsyren varmebehandles, og
- 10 d) den varmebehandlede slurry nøytraliseres til en pH på 4 - 6.

Egenskapene av mikrokrySTALLinsk titandioksyd er forskjellig fra egenskapene av det vanlige titandioksyd kjent som hvitt pigment. Forskjellene skyldes ulikheter i krystallstørrelsen, idet krystallstørrelsen av det mikrokrySTALLinske titandioksyd (10-100 nm) er omtrent 5 til 10 ganger mindre enn krystallstørrelsen av det vanlige titandioksyd (160 til 250 nm). Når krystallstørrelsen blir mindre forsvinner dekningsvevnen av titandioksyd i området for synlig lys og pigmentet blir transparent. På den annen side minsker permeabiliteten for UV-lys. Følgelig er det mikrokrySTALLinske titandioksyd egnet som UV-beskyttende middel. Takket være den lille krystallstørrelse og det store spesifikke overflateareal kan titandioksyd anvendes som et effektivt pigment blant annet i katalysatorer, keramikk og maling.

Fremstillingen av mikrokrySTALLinsk titandioksyd behøver en egen fremstillingsprosess hvor vanskeligheten ligger i tilveiebringelse, kontroll og bibehold av den lille partikkelstørrelse under hele prosessen. Kontrollen av renheten og krystallstørrelsesfordelingen er viktige faktorer når de forskjellige fremstillingsmåter bedømmes. Videre må fremstillingsprosessene være økonomisk lønnsomme og økologisk fordelaktige. Forskjellige krystallformer kan oppnås ved hjelp av forskjellige metoder. Titandioksyd i rutilform er kjent som en bestandig krystallform og dets permeabilitet for UV-lys er mindre enn for anatasformen.

Det er mulig å fremstille mikrokrystallinsk titandioksyd ved hjelp av mange forskjellige metoder, enten ved hjelp av gassfasemetoder eller ved hjelp av utfellingsmetoder.

- 5 Titankilden eller det titanholdige material kan f.eks. være titantetraklorid, titanalkoksyd eller titanhydrat fremstilt fra ilmenitt. For fremstilling av rutil er det patentert forskjellige utfellingsmetoder. I japansk patentskrift 86/049250 er en fremgangsmåte for fremstilling av mikro-
- 10 krystallinsk titandioksyd, etterbehandlet med aluminiumoksyd og/eller silisiumdioksyd, fra titanhydrat fremstilt fra ilmenitt og ammoniakk kort omhandlet. Ved å anvende ammoniakk unngås innbringelse av fremmede metallioner i pigmentet, men på den annen side er man nødt til å behandle
- 15 brysom ammoniakk-reaksjonskomponent. Krystallformen av produktet nevnes ikke i patentbeskrivelsen, men er ikke nødvendigvis rutilformen. I en senere japansk patentsøknad 57/67681 av samme japanske søker fremlegges en lignende fremstillingsmetode hvor findelt anatas dannes. Rutil
- 20 fremstilles i det samme patentskrift med en prosedyre ved å gå ut fra titantetraklorid. Nøytraliseringen gjennomføres med NaOH og vanntilsetninger. Utfellingskonsentrasjonen er 30 g/liter TiO_2 .
- 25 DE 3817909 omhandler fremstilling av mikrokrystallinsk titandioksyd både fra ilmenitt og titantetraklorid. Titanhydratmassen fremstilt fra ilmenitt behandles med natriumhydroksyd til en titanhydratkake inneholdende natrium. pH settes først til verdi 2,8 til 3,0 med tilsetning av saltsyre
- 30 og ved et senere trinn av kokingen innstilles forholdet mellom syre og titandioksyd til verdien 0,26. Ved slutten av kokingen nøytraliseres slurryen til pH-verdi 7,5, hvorefter titandioksydet filtreres og vaskes. Deretter sandmales pigmentet og etterbehandles med aluminiumoksyd og/eller
- 35 silisiumdioksyd. Krystallene av det mikrokrystallinske titandioksyd fremstilt på denne måte er acikulære. En ulempe ved fremgangsmåten er for mange formål f.eks. at pigmentet ikke kalsineres, hvorved krystallene ville bli rundere og krystallstørrelsen kunne reguleres. En ytterligere ulempe

ved denne kjente metode er at saltsyremengden som tilsettes for å skape rutilkrystallene er avhengig av titandioksydkonsentrasjonen.

- 5 Vaskingen av titandioksydet slik at det blir fritt for salter fra utfellingen er ganske omstendelig, ettersom sluttnøytraliseringen gjennomføres til pH-verdi 7,5.

De samme ulemper opptrer også ved fremstilling av mikrokrystallinsk titandioksyd fra titantetraklorid omhandlet i
10 den samme DE patentsøknad.

I CA patentskrift 962.142 omhandles en meget lignende fremstillingsmetode som i den ovennevnte DE patentpublikasjon
15 hvori utgangsmaterialet er ilmenitt, men etter nøytraliseringen av utfellingsblandingen (med ammoniakk til pH-verdi 6,5) kokes blandingen før filtreringen og vaskingen og de såkalte kalsineringskjemikalier (K_2O , P_2O_5) tilsettes og titandioksydet kalsineres. Denne metode frembringer ikke
20 lenger titandioksyd som er tilstrekkelig mikrokrystallinsk, idet den oppnådde krystallstørrelse er 50 til 150 nm.

I fremgangsmåten omhandlet i japansk patentsøknad 59223231, hvor utgangsmaterialet er titanhydratmasse, fremstilles
25 acikulære rutilkrystaller som er belagt med organiske aluminiumforbindelser. Titandioksydet blir ikke kalsinert, og av denne grunn er regulering av krystallstørrelsen vanskelig. Filtreringsvanskeligheten overvinnes ved hjelp av en organisk etterbehandling. Herved kan det imidlertid ikke
30 tilpasses noen konvensjonelle uorganiske behandlingsprosedyrer for titandioksyd.

Ved den tilsvarende fremstillingsmetode ved å gå ut fra titanhydratmassen foreslår JP patentpublikasjon 62/235215 at
35 filtrerings- og tørkeproblemet løses ved hjelp av en filtreringsfilm på 100 Å med frysetørking. Metoden er omstendelig, utsatt for forstyrrelser og er unødvendig dyr.

Formålet for den foreliggende oppfinnelse er å fremstille mikrokrystallinske titandioksydpartikler i rutilkrystallform, fremstille en krystallstørrelse og en krystallstørrelsesfordeling av produktet så fordelaktig som mulig, anvende så
5 billige og lett håndterbare kjemikalier og innretninger som mulig og å spare så mye prosesskjemikalier som mulig.

De ovennevnte formål er nådd ved den foreliggende oppfinnelse ved hjelp av den innledningsvis nevnte firetrinns fremgangsmåte, som er kjennetegnet ved at basebehandlingen i trinn a)
10 gjennomføres til en alkalisk pH-verdi og det endelige saltsyreinnhold i trinn b) innstilles til 8 til 25 g/liter for utfelling av det mikrokrystallinske titandioksyd.

15 Følgelig er fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen forskjellig fra den tidligere teknikk med hensyn til minst to punkter.

For det første er det bemerket at rutilkrystaller fremstilles i en oppløsning hvori den målte HCl-konsentrasjon er 8 til 25
20 g/liter uavhengig av konsentrasjonen av titandioksydet. Følgelig fremstilles mikrokrystallinsk titandioksyd med en mer foretrukket krystallform når en lavere saltsyrekonsentrasjon enn vanlig anvendes. Heller ikke er noen
25 nøyaktig kjennskap til titandioksydkonsentrasjonen lenger nødvendig, og heller ikke må syretilsetningen økes som en funksjon av titandioksydkonsentrasjonen. Samtidig spares kjemikalier på grunn av at det også blir mulig med høyere konsistenser.

30

For det annet er det bemerket at pH-verdien ved den endelige nøytralisering som foregår i trinn d) har en avgjørende virkning på filtrerbarheten av utfellingsmassen og avvasking av salter derfra. De optimale pH-verdier ved den endelige
35 nøytralisering og som varierer mellom 4,0 og 6,0 ble funnet og er således lavere enn tidligere. Ettersom saltsyren anvendt ved utfellingen nøytraliseres i det helt avsluttende nøytraliseringstrinn som nevnt i det foregående kan det sees at det også opptrer synergisme mellom de to nevnte trinn så

langt det dreier seg om kvaliteten av produktet og besparelse av kjemikalier. Oppfinnelsen er derfor avgjort til nytte ved den tekniske tildannelse av det mikrokrySTALLINSKE titan-dioksyd og er meget billig.

5

I det første trinn av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen blir den titanholdige substans i vandig medium bragt i kontakt med en base.

- 10 Den titanholdige substans kan være en hvilken som helst titanforbindelse fra en kommersiell prosess som er istand til utfelling og omkrySTALLISASJON. Ved en foretrukket utførelsesform er det et vasket titandioksydhydrat-bunnfall oppnådd fra en sulfatprosess fremstilt derved at
- 15 i) ilmenitt, dets konsentrat, eller et hvilket som helst annet urensset titandioksyd-råmaterial bringes til å reagere med svovelsyre,
- ii) det faste reaksjonsprodukt fremstilt ved hjelp av vann og f.eks. avfallssyrer fra prosessen oppløses,
- 20 iii) den oppløste reaksjonsblanding reduseres og renses,
- iv) oppløsningen oppnådd fra reaksjonsblandingen ved oppløsning blir konsentrert,
- v) den titanholdige substans utfelles fra oppløsningen ved hjelp av hydrolyse, og
- 25 vi) utfellingsmassen oppnådd i trinn v) vaskes for bruk som en titanholdig substans.

Når den titanholdige substans har karakter av et mellomprodukt fra en sulfatprosess gjennomføres metoden foretrukket

30 på følgende måte:

Det faste titandioksydhydrat behandles med basen, foretrukket med en vandig oppløsning av natriumhydroksyd ved en forhøyet temperatur, hvorefter den oppnådde titanholdige masse som er

35 behandlet i basen vaskes, foretrukket varmt, filtreres og på nytt vaskes. Deretter blir temperaturen i slurryen hevet til omtrent 60°C. Det er herved foretrukket at før temperaturen heves innstilles pH med saltsyre til verdien 1,5 til 2,0, og foretrukket til verdien omtrent 1,8. Endelig innstilles

konsentrasjonen av saltsyre til det tidligere nevnte endelige saltsyreinhold i trinn b) for utfellingen av det mikrokrySTALLINSKE titandioksyd.

- 5 Det er herved fordelaktig at basebehandlingen, dvs. trinn a) gjennomføres ved temperatur omtrent 95°C. Basebehandlingen i trinnet a) gjennomføres foretrukket slik at basekonsentrasjonen tilsvarende 300 til 350 g NaOH/liter H₂O.
- 10 Konsentrasjonen i trinn b) er i begynnelsen foretrukket 95 til 180 g/liter. Som det er angitt i det foregående er 8 til 25 g/liter innstilt som det endelige saltsyreinhold i trinn b). Det er mer foretrukket å innstille innholdet til verdien 8 til 15 g/liter og mest foretrukket å innstille innholdet
- 15 til verdien 8 til 12 g/liter, særlig omtrent 10 g/liter.

Etter at det endelige saltsyreinhold i det nevnte trinn b) er blitt innstilt blir blandingen foretrukket ennå oppvarmet før nøytraliseringen i trinn d). Når vasket titandioksydhydratbunnfall oppnådd fra sulfatprosessen anvendes omfatter

20 oppvarmingen foretrukket en sakte oppvarming til kokepunktet og koking i omtrent to timer. Bunnfallet som skal behandles er i trinn b) i form av slurry med innhold minst 70 g/liter, foretrukket 70 til 180 g/liter.

25 Nøytraliseringen av blandingen oppnådd fra trinn b) gjennomføres i trinn d). Nøytraliseringen gjennomføres ved å heve pH til verdien over 4,0, men under 6,0 og foretrukket verdi 4,4 til 5,0. Nøytralisering gjennomføres foretrukket med

30 natriumhydroksyd eller natriumkarbonat.

Etter nøytraliseringen i trinn d) blir reaksjonsblandingen eventuelt ytterligere behandlet i et trinn e). Etter trinnet d) blir en filtrering og vasking av det mikrokrySTALLINSKE

35 titandioksydbunnfall nesten alltid gjennomført. Når i samsvar med oppfinnelsen nøytraliseringen gjennomføres forsiktig til pH-verdi under 6 og ennå mer foretrukket under 5, lykkes filtreringen og vaskingen særlig bra og nesten alle

natrium- og klorid-ioner som skadelig påvirker den ytterligere behandling av produktet kan fjernes fra bunnfallet.

Når filtrerings- og vasketrinnet gjennomføres omfatter det
5 ytterligere behandlingstrinn e) foretrukket i det minste
kalsinering av den rensede nøytraliserte blanding, fore-
trukket ved temperatur 350 til 800°C. Herved er det særlig
foretrukket å innstille krystallstørrelsen av det mikrokrystallinske titandioksyd ved hjelp av kalsineringstemperaturen.
10 Krystallstørrelsen og krystallstørrelsesfordelingen kan lett
og nøyaktig reguleres ved kalsineringsparametere fra saltfri,
rutilformet titandioksydmasse. Krystallene av det kalsinerte
pigment har ellipsoid (oval) form.

15 Den ytterligere behandling e) ved fremgangsmåten i henhold
til oppfinnelsen kan også omfatte trinn som er lignende
etterbehandlingstrinnene for det vanlige titandioksydpigment.
Herved oppnås lignende dispergerings- og værmotstandsegenskaper som med titandioksydpigment. Produktet oppnådd fra
20 kalsineringen kan grovmales f.eks. med en hammermølle og
finmales f.eks. ved hjelp av en sandmølle.

Etter malingen blir det mikrokrystallinske titandioksyd
behandlet med behandlingsblandinger for titandioksydpigment
25 som er i vanlig bruk slik at overflaten av titandioksydet
belegges med aluminium-, silisium- og/eller zirkoniumoksyd-
hydrat eller oksyd. På overflaten av pigmentet kan det være
fra 0 til 10 % aluminiumoksyd, fra 0 til 10 % silisiumdioksyd
og zirkoniumoksyd beregnet som zirkonium fra 0 til 5 %, idet
30 alle prosentangivelsene er på vektbasis. Det behandlede
pigment tørkes før det behandles med et organisk hjelpestoff,
som f.eks. trimetyloletan eller silikon (se finsk patent-
skrift 57124).

35 Det mikrokrystallinske TiO_2 -pigment kan til slutt males med
en effektiv mølle. Det finmalte mikrokrystallinske TiO_2 -
pigment behandlet med forskjellige belegg er egnet for bruk
som effektpigmenter f.eks. i billakker, som UVA- og UVB-
beskyttende midler i kosmetikk, som UV-beskyttende middel ved

beskyttelse av trevirke eller i emballasje-plastmaterialer for næringsmidler for beskyttelse av et UV-lysfølsomt næringsmiddel.

5 EKSEMPEL 1

Fremstillingen av titandioksyd ved hjelp av sulfatmetoden begynnes med ilmenittkonsentrasjonsreaksjonen sammen med svovelsyre. Den dannede faste reaksjonskake oppløses ved hjelp av vann og avfallssyrer. Forurensningene fjernes og jernsulfatet krystalliseres bort. Den titanholdige oppløsning konsentreres og titandioksydhydratet utfelles ved hydrolyse. Denne utfellingsmasse vaskes i flere trinn slik at den blir fri for salter. 1400 g av denne vaskede filtreringskake slemmes med 1200 ml destillert vann. Slurrien gjøres sterkt basisk ved tilsetning av 1070 ml NaOH-oppløsning (700 g/liter) ved 60°C. Temperaturen av slurrien heves til 95°C og slurrien omrøres i to timer ved denne temperatur. Deretter fjernes sulfationene fra titanhydroksydmassen ved vasking av slurrien så lenge med varmt destillert vann at ingen sulfater lenger finnes i filtratene målt ved hjelp av bariumklorid-utfellingstest.

Filtratkaken som er fri for sulfater slemmes i destillert vann slik at konsentrasjonen av dispersjonen uttrykt som titandioksyd er omtrent 180 g/liter. pH av slurrien innstilles til 1,8 ved tilsetning av 37 % saltsyre til slurrien. Temperaturen av slurrien heves til 60°C under kontinuerlig omrøring. Ved denne temperatur omrøres slurrien i 30 minutter hvoretter syreinnholdet av slurrien innstilles til 10 g HCl/liter ved tilsetning av 37 % saltsyre for tildannelse av rutilformede krystaller. Temperaturen av denne dispersjon heves sakte under konstant omrøring til 90°C. Slurrien kokes under omrøring ved denne temperatur i 120 minutter.

Deretter nøytraliseres slurrien med natriumkarbonat eller natriumhydroksyd slik at pH innstilles til 4,7 til 4,8. Hvis nøytraliseringsresultatet er mer basisk blir utvaskingen av natriumionene vanskeligere og hvis nøytraliseringsresultatet er mer surt blir utvaskingen av kloridionene mer vanskelig.

Den nøytraliserte slurryen filtreres og vaskes med (4 liter) destillert vann. Tørrstoffinnholdet av filtratkaken er omtrent 30 %. Et røntgen-diffraksjonsdiagram ble tatt av den tørkede filtratkake og det mikrokrySTALLINSKE titandioksyd
5 finnes å ha rutil krystallform.

Titandioksydfiltratkaken kalsineres ved en temperatur på 500°C i en time. Når den gjennomsnittlige krystallstørrelse måles til omtrent 25 nm fra elektronmikroskopbildet av det
10 kalsinerte rutilformede produkt er fordelingen fra 10 til 50 nanometer. Natriuminnholdet av det kalsinerte produkt er under 0,1 % og kloridinnholdet under 0,05 %. Elektronmikroskopbildet av det dannede produkt vises i den vedføyde fig. 1a etterfulgt av et krystallstørrelsesfordelingsdiagram som
15 fig. 1b.

Titandioksydet fritt for salter slemmes ved hjelp av et dispergeringsmiddel i destillert vann som en tykk slurry. Malingen gjennomføres i en sandmølle. Krystallene som er
20 malt i stykker fra hverandre blir etterbehandlet i samsvar med den tiltenkte anvendelse av en aluminium-, silisium- og/eller zirkonium-forbindelse. Som blanding anvendes kjente blandinger for behandling av titandioksydpigmenter, f.eks. som kjent fra finsk patentskrift 62130.

25

Det behandlede mikrokrySTALLINSKE TiO_2 tørkes. Før tørking kan det tilsettes et organisk middel som f.eks. trimetyloletan (TME) eller et silikon (se finsk patentskrift 57124). Det tørkede mikrokrySTALLINSKE TiO_2 forstøvningstørkes til
30 findelt pulver med partikkelstørrelse under 200 nm.

EKSEMPEL 2

MikrokrySTALLINSK titandioksyd ble utfelt og kalsinert som i eksempel 1 og den oppnådde krystallstørrelse var 25 nm.
35 Vanndispersjonen av det kalsinerte mikrokrySTALLINSKE titandioksyd ble malt i en sandmølle som i eksempel 1. Pigmentslurryen ble fortynnet til et TiO_2 -innhold på 225 g/liter og oppvarmet til temperatur 40°C. En mengde tilsvarende 0,5% Al_2O_3 beregnet på TiO_2 -innholdet av slurryen av sur aluminium-

sulfatoppløsning ble tilsatt slurrien. Under denne tilsetning sank pH i slurrien til verdien 2,5. Slurrien ble nøytralisert med natriumkarbonatoppløsning til verdi 6,4. Etter nøytralisasjonen ble det behandlede titandioksydpigment
5 gjenvunnet ved filtrering. Filtratkaken ble vasket med vann hvorfra saltene var blitt fjernet ved hjelp av en ionebytter. 4 % av dimetylpolysiloksan beregnet på TiO_2 -innholdet ble tilsatt den vaskede filtratkake. Pigmentet ble vasket og malt i en jetmølle. Partikkelstørrelsen av det tørkede og
10 jetmølle-malte pigment var under 200 nm. LDPE-plastfilmer ble fremstilt hvortil forskjellige mengder av mikrokrySTALLinsk titandioksyd var tilsatt. Tykkelsen av filmene var 25 μm og innholdet av mikrokrySTALLinsk titandioksyd var 0, 0,5, 1,0 og 2,0 %. Lys- og UV-strålingspermeabiliteter av
15 disse filmer ble målt, se fig. 2.

EKSEMPEL 3

En titanhydrat-masse i samsvar med eksempel 1 behandlet med base, som var blitt vasket og filtrert, ble slemmet i vann
20 slik at konsentrasjonen av dispersjonen uttrykt som titandioksyd er omtrent 180 g/liter. Temperaturen av slurrien ble hevet til 60°C under konstant omrøring. Syreinnholdet av slurrien ble innstilt ved tilsetning av 37 % saltsyre til 10 g HCl/liter. Temperaturen av denne
25 dispersjon heves sakte under konstant omrøring til 90°C. Slurrien kokes ved denne temperatur i 120 minutter.

Slurrien nøytraliseres, filtreres og vaskes som i eksempel 1. Titandioksyd-filtratkaken kalsineres ved temperatur 500°C i
30 en time. Det fremstilte produkt er på basis av et røntgen-diffraksjonsdiagram rutilformet mikrokrySTALLinsk titandioksyd. Av kjemikalierne anvendt ved fremstillingen var under 0,05 % natrium tilbake i titandioksydet på basis av atomabsorpsjon-spektrofotometriske bestemmelser og under
35 0,15 % klorid på basis av røntgen-fluorescensbestemmelser.

EKSEMPEL 4

Filtratkaken fri for sulfater fremstilt i henhold til eksempel 1 slemmes i destillert vann slik at konsentrasjonen

av slurryen uttrykt som titandioksyd er omtrent 95 til 100 g/liter. pH av slurryen innstilles til 1,8 ved tilsetning av 37 % saltsyre til slurryen. Under konstant omrøring heves temperaturen av dispersjonen til 60°C. Ved denne temperatur
5 omrøres oppløsningen i 30 minutter hvoretter syreinnholdet av slurryen innstilles ved hjelp av tilsetning av 37 % saltsyre til 9 g HCl/liter slik at det fremstilles rutilformede krystaller. Temperaturen av denne slurry heves sakte under konstant omrøring til 90°C. Slurryen kokes under omrøring
10 ved denne temperatur i 120 minutter.

Til slutt nøytraliseres slurryen som i eksempel 1 til pH-verdien 4,7 til 4,8 og vaskes som i eksempel 1. Krystallformen av det utfelte og tørkede produkt ble kontrollert ved
15 hjelp av en røntgen-diffraksjonsmetode og ble funnet å være rutilformet. Krystallstørrelsen reguleres ved hjelp av kalsineringsparametere.

EKSEMPEL 5

20 Filtratkaken fri for sulfater og fremstilt i samsvar med eksempel 1 slemmes i destillert vann slik at konsentrasjonen av slurryen uttrykt som titandioksyd er omtrent 140 g/liter. pH av slurryen innstilles til 1,8 ved tilsetning av 37 % saltsyre til slurryen. Under konstant omrøring heves
25 temperaturen i slurryen til 60°C. Ved denne temperatur omrøres slurryen i 30 minutter hvoretter syreinnholdet av slurryen innstilles ved hjelp av tilsetning av 37 % saltsyre til 10 g HCl/liter slik at det frembringes rutilformede krystaller. Temperaturen av denne slurryen heves sakte under
30 konstant omrøring til 90°C. Slurryen kokes under omrøring ved denne temperatur i 120 minutter.

Til slutt nøytraliseres slurryen som i eksempel 1 til pH-verdien 4,7 til 4,8 og vaskes som i eksempel 1. Krystall-
35 formen av det utfelte og tørkede produkt ble kontrollert ved hjelp av en røntgendiffraksjonsmetode og ble funnet å være av rutilform.

EKSEMPEL 6 (sammenligning)

Filtratkaken fri for sulfater fremstilt i samsvar med eksempel 1 slemmes i destillert vann slik at konsentrasjonen av dispersjonen uttrykt som titandioksyd er omtrent 120 g/liter. pH av slurryen innstilles til 1,8 ved tilsetning av 37 % saltsyre til slurryen. Under konstant omrøring av slurryen heves temperaturen til 60°C. Ved denne temperatur omrøres slurryen i 30 minutter hvorefter syreinnholdet i slurryen innstilles ved tilsetning av 37 % saltsyre til 6 g HCl/liter. Temperaturen av denne slurry heves sakte under konstant omrøring til 90°C. Slurryen kokes under omrøring ved denne temperatur i 120 minutter.

Til slutt nøytraliseres slurrien som i eksempel 1 til pH-verdi 4,7 til 4,8 og vaskes som i eksempel 1. Krystallformen av det utfelte og tørkede produkt ble kontrollert ved hjelp av en røntgendiffraksjonsmetode og ble funnet å være hovedsakelig anatasform. Titandioksyd-filtratkaken kalsineres ved temperatur 500°C i en time. Ved kalsineringen går produktet ikke fullstendig over til rutilformen.

EKSEMPEL 7

Utfelt og vasket rutilformet titandioksyd kalsineres som i eksempel 1 ved forskjellige temperaturer i en time. Krystallstørrelsen kan lett reguleres ved å endre kalsineringsbetingelsene, som det fremgår av elektronmikroskopbildene.

Tabell

30

<u>Temp.</u>	<u>Krystallstørrelse</u>	<u>Topp</u>	<u>Str. fordeling</u>
400°C	24 nm	25 nm (39 %)	10-50 nm
500°C	26 nm	25 nm (37 %)	10-50 nm
550°C	30 nm	27 nm (33 %)	10-50 nm
35 600°C	35 nm	31 nm (36 %)	10-60 nm
650°C	45 nm	40 nm (25 %)	10-70 nm

EKSEMPEL 8

En masse under omrøring i samsvar med det foregående utfelt fra titantetrakloridoppløsning og natriumkarbonatoppløsning nøytraliseres til slutt til pH-verdi 3,0. Slurryen vaskes og
5 filtreres som i eksempel 6, men filtreringen lykkes ikke idet slurryen penetrerer filterduken.

EKSEMPEL 9

Rutilformet titandioksyd utfelt og vasket i samsvar med det
10 foregående kalsineres ved forskjellige temperaturer i en time. Krystallstørrelsen kan lett reguleres ved å endre kalsineringsbetingelsene.

Tabell

15

<u>Temp.</u>	<u>Krystallstørrelse</u>	<u>Topp</u>	<u>Str. fordeling</u>
400°C	22 nm	22 nm (42 %)	10-40 nm
500°C	25 nm	23 nm (40 %)	10-45 nm
550°C	26 nm	26 nm (35 %)	10-50 nm
20 600°C	30 nm	31 nm (30 %)	10-50 nm
700°C	42 nm	32 nm (24 %)	10-60 nm

PATENTKRAV

- 25 1. Fremgangsmåte for fremstilling av mikrokrystallinsk titandioksyd i rutilform med gjennomsnittlig krystallstørrelse <100 nm, hvor
- a) fast titandioksydhydrat behandles med en base i et vandig medium, og et bunnfall fraskilles,
 - 30 b) bunnfallet behandlet med basen, hvilket bunnfall er i form av en slurry, behandles med saltsyre,
 - c) slurrien behandlet med saltsyren varmebehandles, og
 - d) den varmebehandlede slurry nøytraliseres til en pH på 4-6,
- k a r a k t e r i s e r t v e d a t basebehandlingen i
35 trinn a) gjennomføres til en alkalisk pH-verdi og det endelige saltsyreinhold i trinn b) innstilles til 8 til 25 g/liter for utfelling av det mikrokrystallinske titandioksyd.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at titandioksydhydratet er
fremstilt fra urensset titandioksydråmaterial ved hjelp av en
sulfatprosess, dvs. ved hjelp av svovelsyrebehandling,
5 oppløsning, separering og hydrolytisk utfelling.
3. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene
1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bunnfallet behandlet
10 med base i trinn b) er i form av slurry med et innhold på
minst 70 g/liter, foretrukket 70 til 180 g/liter.
4. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de
foregående krav,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen i trinn a)
gjennomføres slik at basekonsentrasjonen tilsvarer 300 til
350 g NaOH/liter H₂O.
5. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de fore-
20 gående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen i trinn a)
gjennomføres med en baseoppløsning av natriumhydroksyd ved en
forhøyet temperatur.
- 25 6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at trinn a) gjennomføres
ved å tilsette baseoppløsningen ved en temperatur på omtrent
60°C og deretter heve temperaturen i omtrent 2 timer til
omtrent 95°C hvorefter det vaskes med varmt vann.
- 30 7. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de
foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at trinn b) gjennomføres
ved slemming av det faste produkt oppnådd fra trinn a) i vann
35 til å danne en slurry, ved å heve temperaturen i slurryen til
omtrent 60°C og deretter innstille konsentrasjonen av
saltsyre til det nevnte endelige saltsyreinhold i trinn b).

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av
slurrien fremstilt ved begynnelsen av trinn b) er 95 til 180
g/liter.
- 5
9. Fremgangsmåte som angitt i krav 7 eller 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at før temperaturen i
slurrien heves til omtrent 60°C innstilles pH i slurrien ved
hjelp av saltsyre til verdien 1,5 til 2,0.
- 10
10. Fremgangsmåte som angitt i krav 7, 8 eller 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte pH-verdi i
slurrien innstilles til omtrent 1,8.
- 15
11. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de fore-
gående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at i trinn b) anvendes
37 % saltsyre.
- 20
12. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de fore-
gående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det endelige saltsyre-
innhold i trinn b) innstilles til 8 til 12 g/liter,
foretrukket omtrent 10 g/liter.
- 25
13. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de fore-
gående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at etter at det endelige
saltsyreinnhold i trinn b) er blitt nådd heves temperaturen
30 til minst 90°C og slurrien kokes i omtrent 120 minutter.
14. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de fore-
gående trinn,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nøytraliseringen i
35 trinn d) gjennomføres med natriumkarbonat eller natrium-
hydroksyd, hvoretter det oppnådde produkt filtreres og
vaskes.

15. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere omfatter et trinn e) hvor det faste produkt fra trinn d) kalsineres f.eks. ved en temperatur på 350 til 800°C.
16. Fremgangsmåte som angitt i krav 15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at krystallstørrelsen av det mikrokrySTALLINSKE titandioksyd innstilles ved hjelp av kalsineringstemperaturen.
17. Fremgangsmåte som angitt i krav 15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det ytterligere behandlingstrinn e) i det minste omfatter en av de følgende behandlinger:
- maling,
 - behandling med aluminium og/eller zirkonium-forbindelse,
 - behandling med silisiumholdige uorganiske forbindelser,
 - behandling med svovelsyre,
 - behandling med organiske tilsetningsmidler.



Fig. 1a

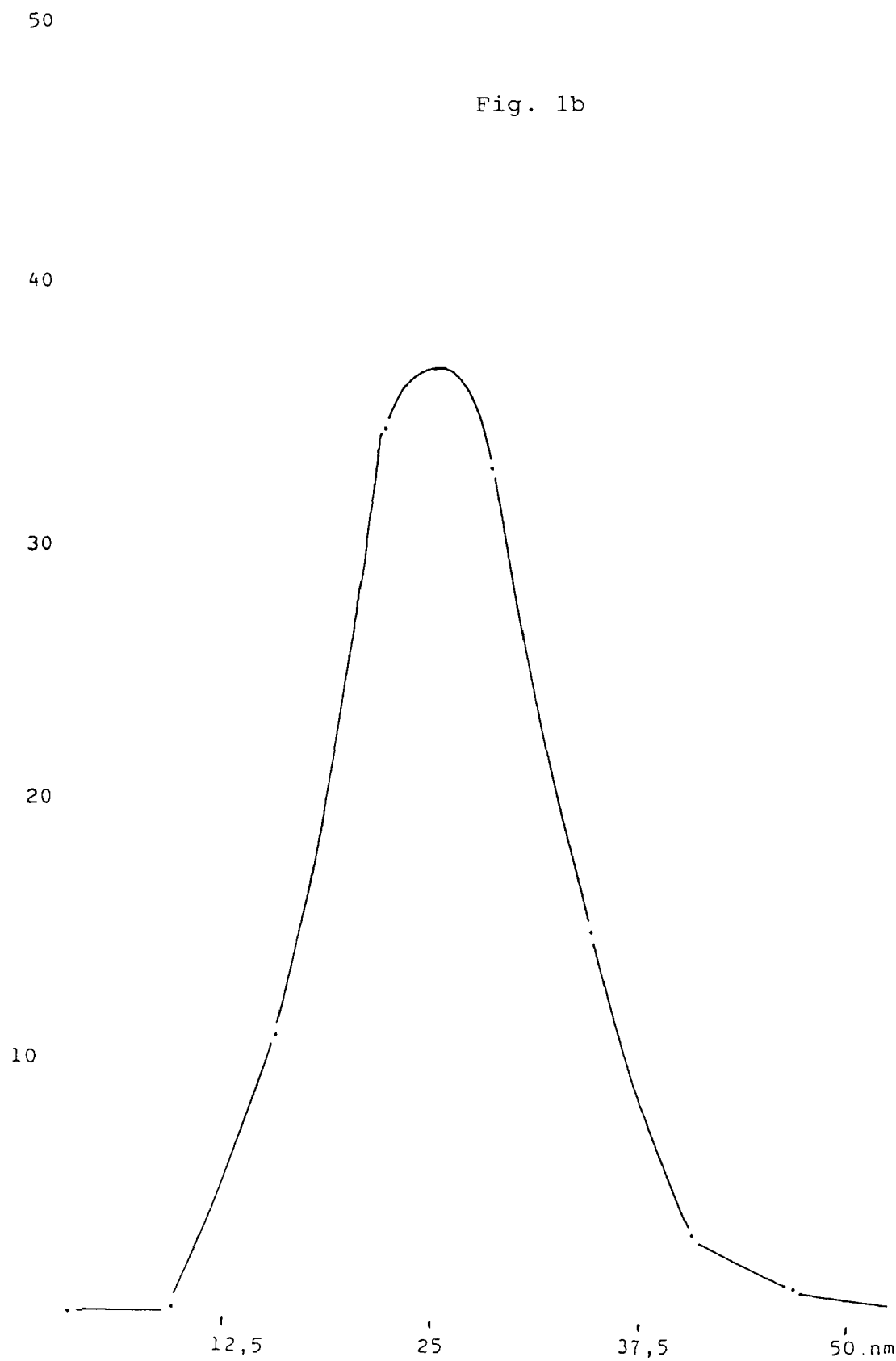


Fig. 2

TRANSMISJONSKURVER FOR LDPE-FILMER

