

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102712497 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201180006225. 2

C09C 1/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 11

(30) 优先权数据

102010001051. 0 2010. 01. 20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/050281 2011. 01. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02011/089043 EN 2011. 07. 28

(71) 申请人 萨克特本化学有限责任公司

地址 德国杜伊斯堡

(72) 发明人 W-D • 格里布勒 U • 格泽纽斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

具有高耐光性和高耐候性的锐钛矿白色颜料

(57) 摘要

本发明涉及具有增加的耐光性和耐候性的锐钛矿改性形式的 TiO_2 颜料，其中所述 TiO_2 颜料在蓝色色调、低硬度和磨损性方面具有优势。

1. 锐钛矿白色颜料，其特征在于，该锐钛矿白色颜料用选自 Al、Ga、In 和 Ce 的三价阳离子以及另一个选自 Li、Na 和 Ka 的单价阳离子与选自 Sb 和 N b 的五价阳离子以补偿性模式掺杂，其中相对于基础物质中的 Ti，所述另一个阳离子以小于 1.5mol% 的量存在。

2. 如权利要求 1 所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，其中的 TiO_2 有至少 98.5% 以锐钛矿改性形式存在且余下为金红石，且三价阳离子与第二种阳离子的摩尔比在 0.3 与 6.0 之间。

3. 锐钛矿白色颜料，其特征在于，该锐钛矿颜料用相对于基础物质中的 Ti 为 0.05–0.5mol% 的量的选自 Ga 和 In 的三价阳离子掺杂，其中相对于每两个结合的三价阳离子，在阴离子晶格中有一个相应的缺陷用于电荷补偿。

4. 如前述权利要求中任一项所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，所述锐钛矿颜料是无机和 / 或有机表面改性的。

5. 如权利要求 4 所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，该锐钛矿白色颜料通过用 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液、 $NaAlO_2$ 溶液、水玻璃或者磷酸盐溶液或者它们的混合物进行处理来无机表面改性。

6. 如权利要求 4 所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，所述锐钛矿颜料通过用三羟烷基烷烃或者硅酮油进行处理来有机表面改性。

7. 如前述权利要求中任一项所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，该锐钛矿白色颜料的 CBU 至少为 13。

8. 如权利要求 7 所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，聚酰胺 6 中该锐钛矿白色颜料的 b^* 值在 -2.5 和 +3.5 之间。

9. 如前述权利要求中任一项所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，该锐钛矿白色颜料给予聚酰胺 6 在简单风化中至少 80h 的使用期限，其通过 60° 光泽度的下降来确定。

10. 如前述权利要求中任一项所述的锐钛矿白色颜料，其特征在于，所述锐钛矿白色颜料具有最大 20mg 的磨损性，其根据 Cu 条耐磨性方法来确定。

11. 制备如权利要求 1 至 10 中任一项所述的白色锐钛矿颜料的方法，其特征在于，在使用硫酸盐方法进行制备时，将用于掺杂的阳离子以其水溶性盐或者其固体氢氧化物、羟基氧化物或者氧化物的形式加入到 m- 钛酸中，所述用于掺杂的阳离子优选具有小于 2 μm 的平均粒径。

12. 使用如权利要求 1 至 10 中任一项所述的锐钛矿白色颜料作为聚合物和塑料以及涂料和漆中的添加剂，所述聚合物和塑料包括合成纤维、薄膜、箔、包含聚合物的成形部件和复合物材料，所述漆包括 UV 硬化漆。

具有高耐光性和高耐候性的锐钛矿白色颜料

[0001] 本发明涉及具有高耐光性和高耐候性的锐钛矿形式的 TiO_2 白色颜料。所述耐光性和耐候性与金红石白色颜料的耐光性和耐候性相当,但是锐钛矿形式的 TiO_2 颜料相对金红石形式的 TiO_2 颜料在蓝色色调、较低硬度以及较小磨损性的方面具有优势。

[0002] TiO_2 白色颜料在全世界范围内普遍用于化学纤维、塑料材料、复合材料诸如 GRP 和层叠纸、以及涂料和漆的消光白色颜料和颜色遮蔽。在此方面,根据所涉及的各自的使用, TiO_2 优选为锐钛矿改性形式或者金红石改性形式。

[0003] 较之金红石白色颜料,锐钛矿白色颜料具有较低的光散射能力但是稍高水平的蓝色色调,以及较低的光稳定性和耐候性,但是具有较低硬度和较小磨损性。此外,锐钛矿颜料在催化上更具活性,从而它们还可能已经引起了对黄色的颜色偏移,例如在 TiO_2 填充的聚酯纤维的生产中。

[0004] 以下仅“ TiO_2 颜料”表示术语“ TiO_2 白色颜料”的缩略语形式。

[0005] 在两种已确立的 TiO_2 生产工艺中,仅金红石可以用氯化物工艺生产,而硫酸盐工艺可以用于生产锐钛矿且还可以较高成本水平来生产金红石。然而目前为止,可以通过仅提高经济开支水平使用两种工艺来生产诸如用于喷墨油墨的具有较高水平蓝色色调和较低磨损性的金红石颜料,然而如同普通金红石颜料的情况,不具有催化活性的锐钛矿颜料仅可以通过用 Sb 掺杂基础物质来生产,此外如同普通金红石颜料的情况,仅可以通过使用 Mn 盐的额外特殊无机表面改性来生产具有光稳定性的锐钛矿颜料。

[0006] 然而,当暴露于光时,具有所述基础物质掺杂的锐钛矿颜料在层叠纸中变得过于灰色,同时 Mn 的稳定作用不耐受例如尼龙情况下的酸性染色过程,所述颜料被清洗离开涂料和漆的涂层以及被雨清洗离开塑料部分,从而是非耐候性的。

[0007] 为了增加耐光性和耐候性,与金红石颜料相关的现有技术用 Al_2O_3 掺杂基础物质,也就是说,将 Al_2O_3 溶解于金红石晶体的晶格中。在此情况下,由于较之硫酸盐工艺的较高生产温度,氯化物工艺中可以溶解更多的 Al_2O_3 。然而在两种工艺中,依靠晶体表面亚微米晶体的分布均衡性质,掺杂组分总是富集在表面。通过这种方式,可以以 6 至 12 之间以及更高的系数提升耐候性。

[0008] 为了进一步提升光稳定性和耐候性,但是还提升使用的体系中颜料的可分散性和絮凝稳定性,可以在两种颜料生产的工艺中用 $Al(OH)_3$ 、二氧化硅以及铝硅酸盐等对基础物质进行表面改性,也就是说,通常用这样的层完全或者部分覆盖。在此情况下,可以根据计划使用颜料的领域来选择组分。通过这种方式,可以将耐候性(具有对各个使用体系的良好适应)再次提升到与通过基础物质掺杂方法相同的数量级。

[0009] 金红石改性形式可以用许多金属氧化物掺杂,且只需要保证金红石晶体不会由此而着色即可,然而锐钛矿晶体甚至还不能用 Al_2O_3 掺杂。目前为止,对于锐钛矿颜料仅发现用 Sb_2O_3 掺杂的可能的选项。然而应注意到,在此方面,仅稍微提升了耐候性,所述提升的系数数量级对应于未掺杂金红石比未掺杂锐钛矿更高的耐候性的系数数量级。

[0010] 现有技术中已知具有一定度耐光性的锐钛矿颜料。

[0011] JP 2004196641 中描述了 TiO_2 中具有 1.5-50mol% Nb/(Ti+Nb) 的氧化铌固体溶

液,其中保留了锐钛矿晶格,甚至还保留了与纯锐钛矿相关的具有扩大的单位晶胞和能带间隙的锐钛矿晶格,且可任选地,有诸如 Fe、Cr、Al、Ga、Sc、Co、Mn、Ni 和 In 的三价金属氧化物溶解于晶格中。在此方面,根据 JP 2004196641 中的信息,锐钛矿结构仅在小于 100nm,优选在 10–40nm 之间的晶体尺寸是稳定的。根据 JP 2004196641,在催化和光催化中,该纳米颗粒的产品比纯纳米锐钛矿更有效。

[0012] 此外 JP 11349329 描述了 TiO_2 白色颜料,优选为锐钛矿改性形式,其包含晶芯以及氧化铌或铌钛混合氧化物上的 0.01–50nm 厚的无定形层(根据权利要求,实验证明为 3nm)。所述芯可以用均匀分布的 0.02–0.4 体积% 的 Al 或者 0.05–1.0 体积% 的 Zn 掺杂。

[0013] 此外,DE 102007027361 揭示了掺杂锐钛矿。据此,通过用相对于 TiO_2 为 0.05–1 重量% 锗离子掺杂的基础物质,降低了锐钛矿颜料的特定催化活性,其中 >60% 的 Sb 的氧化值为 +5。特别地,通过在基础物质上涂覆无机表面实现了锐钛矿颜料的耐光性,所述基础物质包含 0.05 至 0.8% 之间的 Mn,其中 Mn 优选以超过 5% 的 +2 氧化值存在。

[0014] 根据美国第 6113873 号,在常用的硫酸盐工艺中,也可以在煅烧操作中用水溶性的 Al 和 / 或 Zn 的盐掺杂锐钛矿。据称,所得到的锐钛矿白色颜料在 PE 薄膜中具有提升的亮度和热稳定性且在水性三聚氰胺树脂漆中具有耐光性。此外,通过稀释 HCl 的一次性提取溶出了一部分量的加入的 Al 和 Zn,由此得出结论,这是锐钛矿晶体表面上的部分且余下的必定是溶解于晶体内部。然而发明人的测试证明,为了完全提取表面部分,需要四至五次的提取(U. Gesenhues, 固态离子(Solid State Ionics)101–103 (1997) 1171)且锐钛矿不同于金红石,不能在 m- 钛酸退火后用 Al 掺杂。此外,根据发明人的发现,US 第 6113873 号中所述的产品并非在所有使用的体系中都是耐光性的且在任何情况下都不是耐候性的。

[0015] 根据 JP 2005089213,金红石与 Al、Ga 或者 In 的化合物混合,并首先在 NH_3 气氛中进行热处理然后在空气中进行热处理。通过这种方式,据称大部分的金红石转化成了锐钛矿。然而,即使大量加入也不会发生完全转化。据称产生的锐钛矿 – 金红石混合物在弱紫外光下展现出光催化活性。

[0016] 从而,总结上述,已知在现有技术中,如果分别取决于所有可能涉及的元素,锐钛矿掺杂可以降低、增强 TiO_2 的光催化活性或者也可以对其没有影响。

[0017] 本发明的目的在于克服现有技术中掺杂锐钛矿白色颜料性质的缺点,并提供对锐钛矿掺杂更有效的基础物质以增强耐光性和耐候性。

[0018] 部分发明人惊喜地发现,当通过在晶体中结合三价阳离子与选自五价阳离子和单价阳离子的其他阳离子以补偿性模式掺杂锐钛矿白色颜料时,可以给出具有这些改进的性质的锐钛矿颜料,所述三价阳离子选自 Al、Ga、In 和 Ce,所述五价阳离子选自 Sb 和 Nb,所述单价阳离子选自 Li、Na 和 K。在此方面,所述其他阳离子以比基础物质中的 Ti 低 1.5mol% 的量存在。

[0019] 在一个实施方式中,锐钛矿白色颜料中存在至少 98.5% 的锐钛矿改性形式且余下为金红石,且三价阳离子与第二种阳离子的摩尔比在 0.3 与 6.0 之间。

[0020] 在另一个实施方式中,仅用相对于基础物质中的 Ti 为 0.05–0.5mol% 量的三价阳离子掺杂锐钛矿白色颜料,所述三价阳离子选自 Ga 和 In,其中一个相应的缺陷是,每两个结合在阴离子晶格中的三价阳离子用于电荷补偿。

[0021] 根据本发明,术语“白色颜料”用于表示晶体尺寸大于 100nm 的颜料。为了最佳光

散射能力且不伴随高水平的颜色色调,根据本发明的 TiO_2 白色颜料具有 150 至 300nm 之间的晶体尺寸。

[0022] 此时,根据本发明指出,作为与固体溶液制备的区别,掺杂用于表示:加入到 TiO_2 中的增加物是少量的,从而在任何情况下,晶体的单位晶胞的尺寸改变以及能带间隙的改变仅是无关紧要的。此外掺杂表示在整个 TiO_2 晶体中,用于制备的相当大部分的掺杂元素的均匀分布。在此方面,根据本发明的 TiO_2 晶体的晶体尺寸如上所述至少是 100nm,其对应于最大 $20m^2/g$ 的 BET,且根据颜料加工中涉及到的要求,掺杂的分布在高至至少 $350^\circ C$ 下是热稳定的。

[0023] 通常还可以用不能结合在较大晶体中的元素来掺杂较小晶体(纳米晶体)。从而,在热液处理的情况下,经常在晶体内部产生分布,所述热液处理偶尔用于生产纳米晶体,所述分布在用于生产较大晶体所需的较高温度下是不再稳定的。此外,掺杂元素可以与大晶体中不同的缺陷结构结合在纳米晶体的内部。2-10nm 厚的表面区通常具有不同于晶体内部的缺陷结构,并利用晶体中大比例体积的性质在纳米颗粒的情况下起了更大的作用。从而形式上相同掺杂的相同材料通常在纳米颗粒形式或者较大颗粒形式中具有不同的性质和结构,且不等同于其晶体结构。

[0024] 通过根据本发明的掺杂,基于发明人自身考虑,基于补偿性掺杂原理的掺杂可以与价态低于或者高于 Ti 价态的金属氧化物同时进行。对于根据本发明的掺杂,使用具有特定价态的盐形式的起始化合物。

[0025] 发明人使用该掺杂,作为 TiO_2 光催化活性的来源,光的吸收产生电子和缺陷电子,所述电子和缺陷电子都能从 TiO_2 颗粒的内部扩散到表面并可以参与到与基质的氧化还原反应中。通过使用根据本发明的补偿性掺杂,在内部产生了对于两种电荷载流子的俘获位点和重新结合中心,从而两种电荷更缓慢地到达或者完全不到达表面。因为较低价态金属离子与较高价态金属离子也可以在 Ti 位点以相邻的关系结合在晶格中,也就是说,基本上没有破坏阴离子晶格以及用于阳离子电荷的局部补偿,可以特别有效地降低光催化活性。

[0026] 对于由发明人提出的对于锐钛矿的补偿性掺杂,本发明提供了 $Al(+3)+Sb(+5)$ 、 $Al(+3)+Nb(+5)$ 、 $Ga(+3)+Sb(+5)$ 、 $Ga(+3)+Nb(+5)$ 、 $In(+3)+Sb(+5)$ 、 $In(+3)+Nb(+5)$ 、 $Ce(+3)+Sb(+5)$ 以及 $Ce(+3)+Nb(+5)$ 的组合。 I_n 也可以以 +1 的氧化值存在, Ce 和 Nb 也可以以 +4 的氧化值存在,且 Sb 可以以 +3 的氧化值存在,但是应该通过与各自合适的第二掺杂元素的组合来抑制这些氧化值。

[0027] 发明人还发现在特定的情况下,根据戈德史密斯(Goldschmidt) (例如参见, F A Cotton 和 G Wilkinson 的 :《无机化学》;化学出版社, 魏因海姆 1970-41 页(F A Cotton and G Wilkinson :Anorganische Chemie ;Verlag Chemie, Weinheim 1970-page 41))的离子半径表,如果三价阳离子正好大于或等于 $Ti(+4)$ 且元素不能呈现更高的氧化值,则对于 Ga 和 In 的情况,可以用如 $Li(+)$ 的单价离子取代第二种五价阳离子或者可以完全免除第二种阳离子。在此情况下,可以在间隙阳离子位点上结合单价阳离子,从而恢复电中性。然后通过三价阳离子对于缺陷电子的弱捕获作用实现了 TiO_2 颜料的光稳定作用。

[0028] 当省略了第二种阳离子,然后作为替代,对于两个结合的三价阳离子,在阴离子晶格中产生了对应的缺陷,也就是说,晶体自身提供了电荷补偿。在 Al_2O_3 掺杂金红石颜料中产生了该反应,但是其使得晶体失稳从而仅以有限的程度发生,还在仅具有阳离子的锐钛

矿的情况下产生了该反应,所述阳离子如上所述正好大于或等于 Ti (+4)。该掺杂还在晶格中产生了可用于光诱导电荷的俘获位点和重新结合中心从而使得锐钛矿光稳定。

[0029] 根据本发明,从而可以通过以其水溶性盐或其固体氢氧化物、羟基氧化物或者氧化物的形式加入掺杂的阳离子,优选以平均粒径小于 2 μm 加入到 m- 钛酸中,来制备锐钛矿颜料,在生产中使用硫酸盐工艺。

[0030] 如发明人之前所述,在 TiO_2 白色颜料煅烧时,掺杂元素原则上可以影响所有反应。然而为了不干扰 TiO_2 晶体在第一生长相中的生长,或者可以以较小反应活性或者热稳定性化合物的形式加入掺杂元素来进行。其也可以是掺杂元素的氧化物,但是也可以是掺杂元素的特定盐和矿物化合物。因为使用硫酸盐工艺得到的且经过漂白的制备用于煅烧的 m- 钛酸首先不完全退火,然后通过浸渍掺杂最后退火产生锐钛矿颜料,所以可以在实践中轻易地检查要进行的操作程序。

[0031] 目前为止专门使用的金红石颜料可以被与金红石白色颜料同样耐光性和同样耐候性的特定锐钛矿白色颜料所取代,所述特定锐钛矿白色颜料具有较低磨损性的优点,用于对耐光性和耐候性具有特定需要的纸张、纸板、塑料材料和金属的印刷油墨中。根据现有技术,商业锐钛矿颜料具有约 10 至最大约 20mg 的磨损,根据硫酸盐工艺的金红石颜料具有约 20 至 30mg 的磨损,而根据氯化物工艺的金红石颜料具有约 30 至 40mg 的磨损,其中通过 Cu 条耐磨性方法(如 B Vielhaber-Kirsch 和 E W Lube 的《颜料 + 画 1995》,第 8 期,第 679 页,克罗诺斯信息 6.30 中所述 (B Vielhaber-Kirsch and E W Lube, Farbe+Lack 1995, Issue 8, page 679 and Kronos-Information 6.30)) 来测定磨损。

[0032] 根据前述方法测定,根据本发明的锐钛矿颜料具有最大 20mg 的磨损。

[0033] 此外,根据本发明的该锐钛矿白色颜料还开辟了 TiO_2 颜料在紫外硬化漆中的使用,因为相对于金红石情况下在 407nm 处的紫外吸收, TiO_2 的锐钛矿改性形式仅在 381nm 处发生紫外吸收。

[0034] 出于经济原因,在新锐钛矿白色颜料的商业生产以及市场上已有的技术方案的替代中,可以限制根据本发明所使用的诸如 Ce、Nb 和 Ga 的一些掺杂元素的加入量。

[0035] 如果进一步无机和 / 或有机表面改性根据本发明的锐钛矿颜料可能是有益的。在此情况下,可以通过用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 / 或 NaAlO_2 溶液、水玻璃以及磷酸盐溶液进行处理对锐钛矿颜料进行无机表面改性。同样地,可以对锐钛矿颜料进行有机表面改性,例如通过用三羟甲基丙烷或者硅酮油进行处理。

[0036] 下面开始参照以下实施例的方法描述本发明。

[0037] 实施例 1 : 用 Ce 掺杂

[0038] 干燥漂白 m- 钛酸,所述漂白 m- 钛酸使用硫酸盐工艺制备并与退火盐混合准备煅烧以产生锐钛矿白色颜料,然后在 I KA 冲压粉碎机中用不同量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液浸渍。相对于 m- 钛酸中每份 Ti 的 Ce 添加量(单位 mol%) 如表 1 中所示。对于液体体积的选择总是使得不在 m- 钛酸粉末中产生可观察到的水分。再次干燥粉末,然后在不同的温度下在马弗炉中进行 90 分钟的退火,从而所得到的是具有 CBU 17-18 (CBU 见下文) 和其下以及其上的退火产物。

[0039] 实施例 2 : 用 Nb 掺杂

[0040] 操作如同制备实施例 1,但是使用了市售可得的具有 Nb 含量为 19.7% 的 $\text{Nb}-\text{NH}_4$ 草

酸盐(白色粉末,可溶于水)制剂代替 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$,。掺杂量如表 1 所示。

[0041] 实施例 3 :用 Ce 和 Nb 共同掺杂

[0042] 操作如同制备实施例 1 和 2,依次进行两个掺杂操作使得不引起可观察到的水分的产生。掺杂量如表 1 所示。

[0043] 实施例 4 :根据本发明的进一步补偿性掺杂

[0044] Al+Nb :操作如同制备实施例 3,但是使用了水性 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液代替铈 III 硝酸盐溶液。

[0045] Ce+Sb :将使用硫酸盐工艺制备的漂白的 m- 钛酸的水性悬浮液与不同量的铈 III 硝酸盐溶液和水性 60% 的 Sb_2O_3 糊剂如前所述进行混合、干燥并退火,所述漂白的 m- 钛酸的水性悬浮液包含用于锐钛矿白色颜料煅烧的盐,所述盐与实施例 1 至 3 中用于退火操作的原始材料相同,所述水性 60% 的 Sb_2O_3 糊剂购自英国西约克郡哈利法克斯市的 Aquaspersions 有限公司(Aquaspersions Ltd, Halifax, West Yorkshire, England)。

[0046] Al+Sb :操作如同前述对于 Ce+Sb 的操作,但是用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液替代铈 III 硝酸盐溶液。所有三个体系中的掺杂量见表 3 所示。

[0047] 实施例 5 :用 Ce+Nb 掺杂最初煅烧的 m- 钛酸

[0048] 如同制备实施例 1 将漂白的 m- 钛酸在提升到 825° C 的温度下退火 7h,然后如同制备实施例 3 用 Ce 和 Nb 共同浸渍并在马弗炉中进行退火至相同的 CBU 值。掺杂量如表 4 所示。

[0049] 实施例 6 :用 Ga、Ga+Nb、Ga+(和)Li、In、In+Nb 掺杂

[0050] 如同制备实施例 1 干燥漂白的 m- 钛酸,分别用 GaOOH 和 In_2O_3 的稀释水性盐 - 酸溶液、实施例 2 中的 $\text{Nb}-\text{NH}_4$ 草酸盐的水溶液制剂或者制备实施例 1 中的 LiCl 的水溶液依次浸渍,并(再次)干燥最后在马弗炉中退火。掺杂量如表 5 所示。

[0051] 比较例(现有技术) :用 Sb_2O_3 掺杂

[0052] 用如下所示的市售可得的颜料进行研究 :

[0053] -Hombitan LW-S (未涂覆且未掺杂的 TiO_2 锐钛矿)

[0054] -Hombitan LW-S-U (掺杂 0.28-0.30% Sb 的未涂覆 TiO_2 锐钛矿,按 Sb_2O_3 计算对应于 0.16mol% Sb/Ti)

[0055] -Hombitan R 320 (未处理且用对应于 0.31mol% Al/Ti 的 0.20% Al_2O_3 掺杂的微米化金红石颜料)

[0056] -Hombitan LO-CR-S-M (用 0.28-0.30% 的 Sb (以 Sb_2O_3 计算)掺杂同时特别是无机表面改性的锐钛矿)

[0057] 掺杂量和结果也如表 1 所示。

[0058] 对实施例中产物的研究和结果 :

[0059] 对制备实施例中的产物进行 30 分钟的球研磨,然后与比较产物一起进行研究。进行以下研究 :

[0060] ●与其中锐钛矿与金红石的比例相关的 X 射线衍射(常用于 TiO_2 白色颜料制造商对于生产控制和最终产品清除的情况下)

[0061] ●根据 DIN 53770 测定掺杂元素的 HCl 可溶部分 :

[0062] 如果掺杂元素显示为高值,则表示加入的化合物尚未反应(例外 : Sb_2O_3 不是

HC1- 可溶的) 或者位于 TiO_2 晶体的表面区中(例如 : 此处 Ce 为低退火温度, Al 作为单独的掺杂元素)。低值表示掺杂元素如同所希望的已经结合到 TiO_2 晶体中(例如 : 此处 Ce 为高退火温度, 在所有用于 TiO_2 白色颜料的退火温度下, 此处 Nb 具有合适的 CBU) 或者已经通过退火将掺杂化合物转化为溶解度较小的(通常很少为小掺杂量的情况)。

[0063] ● 测定 BET 比表面积 :

[0064] 在 TiO_2 白色颜料的情况下, 通过一定的方法可以直接测定 TiO_2 晶体尺寸。然而其可以十分精确地从比表面积估算(U Gesenhues, J《纳米颗粒研究 (Nanoparticle Res)》1(1999) 223) 从而允许区分根据本发明的来自纳米材料的产物。

[0065] ● 根据 DIN 53165, ISO 787-24 测定 CBU 以及灰色糊剂的相对散射能力

[0066] CBU (炭黑底色) 是当用炭黑糊剂擦除白色颜料产生灰色糊剂时的蓝色色调(高值 >13) 或者黄色色调(低值), 测定和计算方法如美国专利第 2488439 号中所述。CBU 表征了在以与其他颜料的混合物使用的体系中, TiO_2 白色颜料产生的色调。

[0067] ● 测定色度变化值和光催化活性 :

[0068] 在研钵中与含 0.35% 三羟甲基丙烷的水溶液混合, 然后以 0.5% 与聚酰胺 6(商业产品 Ultramid B2715) 结合, 产生 3mm 厚的注塑成型板并在购自美国阿特拉斯电子装置公司(Atlas Electric Devices Co, USA) 的风化测量仪(Weather-o-meter) C 165 中简单风化。在简单风化之前以及风化之后每 24h, 根据 ISO 7724 记录聚酰胺板的色度变化值 L*、a* 和 b* 以及根据 ISO 2813 记录 20° 和 60° 的光泽度。b* 值表征了没有其他颜料时使用 TiO_2 白色颜料的体系中的色调(负值 : 蓝色色调, 正值 : 黄色色调)。光泽度展现了所有样品与时间相关的相同进展 : 首先为 92–95% 初始值的不同长度的稳定水平, 然后对于所有样品为 s- 形下降至一些百分比的平行曲线。如 U Gesenhues 的《聚合物降解稳定性 (Polym. Degrad. Stab.)》68(2000, 第 185 页中所解释, 可以从不同颜料板的 60° 光泽度的下降来测定发光面的平均使用期限。根据累积降解统计量的威布尔(Weibull) 模型, 对应于直至光泽度下降至初始值的 $1/e=37\%$ 的风化持续时间的平均使用期限和使用期限的倒数值与聚合物中 TiO_2 颜料的光催化活性成正比。掺杂颜料的情况与未掺杂颜料的情况下使用期限的比值对应于掺杂延长使用期限(耐光性或者光稳定性或者耐候性)的系数。

[0069] 所述研究方法的产物的结果如表 1–5 所示, 其中还应该注意到下述方面 :

[0070] 表 1 中所有样品的比表面积在 6 和 $17m^2/g$ 之间, 表 2 中样品的比表面积在 7 和 $10m^2/g$ 之间, 表 3 中为 9 和 $12m^2/g$ 之间而表 5 中为 10 和 $19m^2/g$ 之间。

[0071] ● 测定颜料中掺杂元素的总含量以及进一步研究

[0072] 此外, 还通过硫酸铵 – 硫酸分解处理和 ICP 来测定掺杂元素的总含量以及粒度分布。总是再次在化学分析中发现掺杂元素的加入量。

[0073] ● 测定颜料的晶体组分

[0074] X 射线衍射还用于测试除了 TiO_2 以外的其他晶体组分的存在, 特别是单独的掺杂金属的氧化物或者其与 TiO_2 或彼此之间的混合化合物。然而在所有实施例中, 除了大量鲜明的 TiO_2 反射以外, 没有观察到或者仅观察到非常弱和宽的不可辨识的反射。

[0075] ● 用 TEM 和 XPS 测定锐钛矿中 Ce 和 Nb 的分布以及氧化值, 所述锐钛矿在每一种情况下用 1mol% Ce 和 Nb 掺杂并在 850 和 890° C 下退火

[0076] 在 TEM 中对 Ce、N b 和 Ti 用 EDX– 纳米束和线性扫描来研究 Ce 和 Nb 的颗粒分布。

除了 Ti 以外没有观察到颗粒,也就是说,在单独的 Ce 或单独的 Nb 的每一种情况或者 Ce 和 Nb 一起的情况下,在测量精度范围内,Ce 和 Nb 均匀分布在颗粒的体积中,而没有局部富集,即使在表面也没有局部富集。用 XPS 研究晶体的 5-10nm 的外部层。对于在 850° C 退火的产物,所述层测得的组成是 5.0mol% Ce/Ti 和 2.3mol% Nb/Ti,在 890° C 产物的情况下,测得的组成是 1.2mol% Ce/Ti 和 5.8mol% Nb/Ti。这表示受限于测量精度,掺杂元素仅在表面区轻微富集,从而在颗粒的体积中几乎是均匀分布的。对于 Ce,一半为 +3 氧化值,余下为 +4;对于 Nb 的情况,一半为 +5 余下为 +4。这表示根据补偿性掺杂加入的掺杂量的一半结合在 TiO_2 中,从而可以解释测得的根据本发明掺杂的光稳定作用。

[0077] ● 颜料催化活性的测定

[0078] 对于来自制备实施例 3 的如下颜料,产生了较大量的 CBU>14 且如下所述在蒸汽喷射研磨之后测试催化活性:

[0079] 1. 未掺杂锐钛矿;

[0080] 2. 掺杂的锐钛矿:

[0081] a. 用 0.25mol% Ce 和 0.50mol% Nb 掺杂,

[0082] b. 用 0.5mol% Ce 和 0.5mol% Nb 掺杂,

[0083] c. 用 0.5mol% Ce 和 1.0mol% Nb 掺杂,以及

[0084] d. 用 1.0mol% Ce 和 1.0mol% Nb 掺杂。

[0085] 为此,在常用于现有技术的催化剂的存在下,在乙二醇浆液中缩聚 p- 对苯二甲酸,并测试 TiO_2 颜料。对得到的 PET 片测定色度变化值 L*、a* 和 b*。黄色色调水平越高,对应颜料就更具有活性。对比于未掺杂颜料,四个掺杂颜料都导致了 PET 片的较低黄色色调。

[0086] ● 颜料磨损性质的测定

[0087] 对于相同的五种颜料(上文所述的制备实施例 3 中的 1、2a 至 2d),还通过 Cu 条耐磨性方法(如 B Vielhaber-Kirsch 和 E W Lube 的《颜料 + 画 1995》,第 8 期,第 679 页,克罗诺斯信息 6.30 中所述)测定了磨损性并与 Hombitan LW-S 和 Hombitan R320 对比。发现对于 Hombitan LW-S 的磨损为 16mg 以及发现对于 Hombitan R320 为 27mg,而根据制备实施例 3 的五种颜料(1、2a 至 2d)的值在 8 和 14mg 之间。

[0088] 由于发明人以结果为基础,根据本发明的产物包含白色颜料尺寸的 TiO_2 晶体且没有纳米颗粒的 TiO_2 晶体。此外,单独的 Ce 在高退火温度下首先结合到晶体中,其中锐钛矿的蓝色色调已经因为其初级粒度的有利作用而开始下降,并在此情况下增强了耐候性,但是仅轻微增加了黄色色调。作为对比,单独的 Nb 已经在较低温度下完全结合且轻微提升了耐候性而不增加黄色色调。

[0089] 对于 Ce 和 Nb 的共同掺杂,特别是 Nb 过量时,Ce 已经在较低温度下单独结合。然而应注意到,通过共同掺杂,亮度下降并增加了黄色色调,而在等摩尔掺杂的情况下增加了黄色色调。然而其没有达到金红石的水平。在任何情况下,通过共同掺杂,耐候性上升到超过通过单独元素掺杂或者混合物掺杂所达到的值,且没有相同总掺杂量的协同作用。没有所述的协同作用,共同掺杂情况下的耐光性系数相当于两个单独掺杂系数的乘积。

[0090] 从而,本发明人发现,通过等摩尔,即真正地用 Ce 和 Nb 补偿性掺杂,可以以比未掺杂金红石颜料基础物质更具有耐光性和更具有耐候性的形式生产锐钛矿白色颜料基础物

质,且所述锐钛矿白色颜料基础物质与轻微 Al 掺杂金红石颜料基础物质具有相同抗性。已经通过经济的低掺杂量来实现所述改进。

[0091] 根据本发明的掺杂锐钛矿颜料具有较低磨损的优势。可以通过根据现有技术的无机表面改性来进一步增强其耐光性和耐候性。如果采用了酸稳定化表面改性,则公认所实现的改进的系数不同于特定的无机改性的系数,例如 Mn 盐,而是 Hombitan LO-CR-S-M(见上文),白色颜料基础物质的较高稳定性仍然表示所得的产物是至少与 LO-CR-S-M 相同耐光性和耐候性的,其优势在于,所述抗性是酸稳定的。

[0092] 如果 m- 钛酸仅在最初煅烧之后通过 Ce 和 Ne 共同掺杂,则产物是具有耐光性和耐候性的锐钛矿颜料,所述耐光性和耐候性没有相对于之前掺杂的 m- 钛酸那么高,但是仍在现有技术上有了提升。

[0093] 公认地,通过 Al 和 Nb 的替代共同掺杂导致了具有固定 Al 但是在亮度和黄色色调方面没有变化的且对于耐候性具有微小改善的锐钛矿颜料。通过 Ce 和 Sb 的共同掺杂降低了亮度并将黄色色调增加到中等良好程度。其进一步增加了耐光性和耐候性,但是较之单独 Sb 掺杂或者非协同的与 Ce 共同掺杂仅增加了一些耐光性和耐候性。

[0094] 通过 Al 和 Sb 的共同掺杂轻微降低了亮度,且没有如单独掺杂 Sb 那样巨大地改变黄色色调和增加耐光性与耐候性。然而,通过 Al 和 Sb 以及 2 个前述的 Ce 和 Sb 以及 Al 和 Nb 的共同掺杂,确实分别具有在煅烧颜料基础物质时易于控制颜料性质的发展的优势。

[0095] 通过单独掺杂 Ga 比 Sb 掺杂略微更好地提升了耐光性和耐候性。通过 Nb 掺杂表现出的效果甚至更好,但是应注意到亮度下降和黄色色调轻微增加的情况。公认地,与没有 Li 的共同掺杂相比,通过 Li 的共同掺杂可以将更多的 Ga 结合到 TiO₂ 中,但是导致耐光性和耐候性的不完全大幅增加,此外 Li 促进了 TiO₂ 转化成金红石。总体地,通过 Ga 以及可能的 Nb 或者 Li 的掺杂作为 Sb 掺杂的替代是合适的。

[0096] 公认地,单独掺杂 In 或者与 Nb 一起掺杂 In 可以如同 Sb 掺杂那样大幅提升耐光性和耐候性,但是轻微降低 PA6 中的亮度和蓝色色调。

[0097] 从而,根据本发明的锐钛矿颜料具有至少 13 的 CBU。聚酰胺 6 的 b * 值优选在 -2.5 和 +3.5 之间。

[0098] 依靠耐光性和耐候性的改善的性质,根据本发明的锐钛矿颜料作为聚合物和塑料以及涂料和漆中的添加剂,所述聚合物和塑料包括合成纤维、薄膜、箔、包含聚合物的成形部件和复合物材料,所述漆包括 UV 硬化漆。其包括用于聚氯乙烯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯、聚交酯、聚酰胺、乙酸纤维素、纤维胶、环氧树脂和三聚氰胺树脂以及用于纸张、纸板、塑料和金属的印刷油墨。

[0099] 表 1 实施例 1-3 中产物的制备和性质

[0100] 通过 Ce 和 Nb 掺杂 m- 钛酸

[0101]

掺杂	退火温度 [°C]	% 金红石 (余下为 锐钛矿*)	HCl-可溶部 分 [ppm]	CBU	PA 6 中
			L* [%]	b*	60°-光澤度：使 用期限 [h] 数，标准化 (a)
Hombitan LW-S			15.8; 16.6	91.5; 90.7	-0.7; -1.3 66; 58
Hombitan LW-S-U			16.4	91.0	-1.1 125 相对 LW-S: 1.89
Hombitan R320			10.4; 11.2	90.7; 91.0	+3.3; +2.8 245; 214 相对 LW-S : 3.71; 3.69
未掺杂锐钛矿*	890	0	18.6	91.3	-1.1 68 = 1.00
940	0.2		11.8	90.0	-0.5 116
900	0		18.1	90.9	-1.3 54 = 1.00
910	0		15.9	91.5	-0.9 62

[0102]

掺杂	退火温度 [°C]	% 金红石 (余下为 锐钛矿)	HCl-可溶部 分 [ppm]	PA 6 中		
				L* [%]	b*	60°-光澤度：使 用期限 [h] 数，标准化 (a)
+ 0.25 mol% Ce	860	0	Ce: 320	17.6	89.1	+1.2 88 1.37
+ 0.50 mol% Ce	890	0	Ce: 40	15.8	90.4	+0.9 71
	860	0	Ce: 550	17.6	89.1	+1.6 86 1.45
+ 0.75 mol% Nb	890	0	Ce: 50	12.8	90.3	+1.4 82 1.47
	910	0	Nb: < 5	18.2	89.9	-2.0 79
+ 1.50 mol% Nb	950	0	Nb: < 5	16.3	90.6	-1.5 92 1.93
	910	0	Nb: < 5	17.5	89.7	-2.4 101
+ 0.50 mol% Ce + 0.50 mol% Nb	940	0.3	Nb: < 5	12.8	90.2	-1.1 123 3.41
	850	0	Ce: 390; Nb: < 50	15.9	87.2	+0.8 232
+ 1.0 mol% Ce + 1.0 mol% Nb	890	0.2	Ce: 40; Nb: < 50	12.0	88.0	+0.9 201 3.96
	850	0	Ce: 940; Nb: < 50	17.4	83.4	+0.8 269

掺杂	退火温度 [°C]	% 金红石 (余下为 锐钛矿")	HCl-可溶部 分 [ppm]	CBU	PA 6 中		
					L* [%]	b* 60°-光澤度： 使用期限 [h]	使 颜料的耐光性系 数, 标准化 (a)
+ 0.25 mol% Ce + 0.50 mol% Nb	890	0.5	Ce: 70; Nb: < 50	11.2	86.7	+1.0 246	
	870	0	Ce: 150; Nb: < 5	17.1	87.9	+0.4 123	2.24
+ 0.5 mol% Ce + 1.0 mol% Nb	890	0	Ce: 60; Nb: < 5	16.1	88.9	+0.7 136	
	850	0	Ce: 330; Nb: < 5	16.8	86.8	+0.6 136	2.34
	890	0	Ce: 20; Nb: < 5	14.3	88.4	+0.9 136	

[0103]

[0104] a) 确定 R320/LW-S=3.71

[0105] 表 2 实施例 4 中产物的制备和性质

[0106] 通过 Al 和 Nb 摹杂 m- 钛酸

掺杂	退火温度 [°C]	% 金 红 石 (余下为 锐钛矿)	HCl-可溶部分 [ppm]	CBU	PA 6 中		
				L* [%]	b* 60°-光泽度：使用 期限 [h]	颜料的耐光性系数	
Hombitan LW-S				91.1	-1.2 47		
Hombitan R320				90.6	+3.9 200	相对于 Hombitan LW-S : 4.26	
未掺杂锐钛矿	930	0	18.0	91.5	-1.1 47	=1.00	
950	0		14.3	91.4	-0.8 63		
+ 0.08 mol% Al + 0.08 mol% Nb	930	0	Al: 14; Nb: < 5	18.1	91.1	-1.6 60	
950	0.34	Al: 11; Nb: < 5	17.1	91.5	-1.3 66	1.15	
+ 0.08 mol% Al + 0.16 mol% Nb	950	0	Al: 15; Nb: < 5	17.5	91.1	-1.5 70	1.28

[0108]

掺杂	退火温度 [°C]	% 金红石 (余下为 锐钛矿 ⁺)	HCl-可溶部分 [ppm]	CBU	PA 6 中	
				L*	b*	60°-光泽度： 期限[h]
				[%]		使用 颜料的耐光性系数
	970	0	Al: 17; Nb: < 5	16.3	91.2	-1.2 71
+ 0.16 mol% Al + 0.16 mol% Nb	950	0	Al: 51; Nb: < 5	16.7	91.2	-1.1 66
	970	0.1	Al: 55; Nb: < 5	15.1	91.3	-0.9 74
+ 0.16 mol% Al + 0.32 mol% Nb	950	0	Al: 23; Nb: < 5	17.5	91.1	-1.5 70
	970	0	Al: 20; Nb: < 5	16.9	91.2	-1.2 71

[0109] 表 3 实施例 4 中产物的制备和性质

[0110] 通过 Ce 和 Sb 以及 Al 和 Sb 掺杂 m- 钛酸

[0111]

	退火温度 [°C]	% 金 红石 (余下为 锐钛矿*)	HCl-可溶部分 [ppm]	CBU	PA 6 中	
				L* [%]	b* 60°-光泽度:	使用 期限[h]
Hombitan LW-S				91.1	-1.2	47
Hombitan R320				90.6	+3.9	200
未掺杂锐钛矿*	900	0		18.2	91.6	-1.2
	930	0		15.9	91.7	-0.8
+ 0.15 mol% Ce + 0.15 mol% Sb	900	0	Ce: 40; Sb: < 5	17.5	90.1	+0.3
	930	0.41	Ce: 90; Sb: < 5	15.9	90.8	-0.1
+ 0.15 mol% Ce + 0.30 mol% Sb	900	0	Ce: 20; Sb: < 5	17.8	89.8	+0.1
	930	0	Ce: 30; Sb: < 5	16.3	90.4	+0.3

	退火温度 [°C]	% 金 红石 (余下为 锐钛矿*)	HCl-可溶部分 [ppm]	CBU	PA 6 中	
				L*	b*	60°-光泽度: 使用 颜料的耐光性系数 期限[h]
+ 0.30 mol% Ce	900	0	Ce: 20; Sb: < 5	16.8	89.7	+1.1 124 2.18
+ 0.30 mol% Sb	930	0	Ce: 60; Sb: < 5	15.6	90.2	+0.8 121
+ 0.30 mol% Ce	900	0	Ce: 60; Sb: < 5	18.0	89.5	+1.5 128 2.25
+ 0.60 mol% Sb	930	0	Ce: 30; Sb: < 5	16.5	89.5	+1.5 124
+ 0.075 mol% Al	900	0	Al: 16; Sb: < 5	17.6	90.6	-1.2 71 1.39
+ 0.075 mol% Sb	930	0	Al: 11; Sb: < 5	16.1	91.1	-1.1 84
+ 0.075 mol% Al	900	0	Al: 14; Sb: < 5	17.6	90.6	-1.4 75 1.38
+ 0.15 mol% Sb						

[0112]

	退火温度 [°C]	% 金红石 (余下为 锐钛矿 ⁺)	HCl-可溶部分 [ppm]	CBU	PA.6 中	
				L [*] [%]	b [*] 60°-光泽度: 期限[h]	使用 颜料的耐光性系数
930	0.34			15.1 Al: 12; Sb: < 5	90.8 -0.9 79	
+ 0.15 mol% Al + 0.15 mol% Sb	900	0	Al: 30; Sb: < 5	17.0 Al: 25; Sb: < 5	90.8 -1.2 75	1.41
	930	0.30		15.9 Al: 20; Sb: < 5	91.1 -1.1 83	
+ 0.15 mol% Al + 0.30 mol% Sb	900	0	Al: 20; Sb: < 5	17.6 Al: 20; Sb: < 5	90.1 -1.0 84	1.54
	930	0		15.9 Al: 20; Sb: < 5	90.8 -0.5 88	

[0113]

[0114] 表 4 实施例 5 中产物的制备和性质

[0115] 通过 Ce 和 Nb 掺杂最初煅烧的 m- 钛酸

[0116]

掺杂	退火温度 [°C]	%金红石(余下为锐钛矿)	HCl-可溶部分 [ppm]	PA 6 中		
				L*	b*	60°-光泽度：使用期限[h]
LW-S				15.8	91.5	-0.7 66
R320				10.4	90.7	+3.3 253
LO-CR-S-M				17.3	90.8	+1.0 322
未掺杂锐钛矿	880	0		19.3	90.8	-0.8 66 相对于 LW-S: 4.88
	940	0.1		10.2	88.8	-0.4 134 相对于 LW-S: 4.88
+ 0.5 mol% Ce + 0.5 mol% Nb	880	0	Ce : < 50 ; Nb : < 50	16.6	89.3	+1.1 134 相对于 LW-S: 4.88
	960	0	Ce: < 50; Nb: < 50	13.2	90.1	+1.3 171 相对于 LW-S: 4.88
+ 1.0 mol% Ce + 1.0 mol% Nb	850	0	Ce: < 50; Nb: < 50	17.3	87.9	+1.9 143 相对于 LW-S: 4.88
						2.17

960	0	Ce: < 50; Nb: < 50	12.5	89.0	+1.9	183	2.77
-----	---	-----------------------	------	------	------	-----	------

[0117]

- [0118] 表 5 实施例 6 中产物的制备和性质
[0119] 通过 Ga、Ga 和 Nb、Ga 和 L、In、In 和 Nb 掺杂 m- 钛酸

[0120]

掺杂	退火温度 [°C]	%金红石(余 下为锐钛矿) 部分 [ppm]	HCl- 可溶 CBU	PA 6 中		
				L* [%]	b* 用期限[h]	60°-光泽度: 使 颜料的耐光性系 数
未掺杂锐钛矿	930	0		17.8	91.7 -1.0	50 = 1.00
	950	0		14.5	91.3 -0.9	65
+ 0.08 mol% Ga	930	0	Ga: 80	17.6	91.2 -0.6	95 1.75
	950	0	Ga: 70	16.2	91.3 -0.3	107
+ 0.16 mol% Ga	950	0	Ga: 120	17.1	91.1 -0.2	119 2.13
	970	0.1	Ga: 95	15.4	91.0 +0.4	126
+ 0.08 mol% Ga + 0.08 mol% Nb	930	0	Ga: Nb: < 5	20; 17.9	90.9 -0.5	112 2.02
	950	0	Ga: Nb: < 5	40; 15.4	90.3 +0.2	121
+ 0.16 mol% Ga + 0.16 mol% Nb	930	0	Ga: Nb: < 5	35; 18.2	89.7 -0.1	150 2.67

[0121]

掺杂	退火温度 [°C]	%金红石(余 下为锐钛矿)	HCl-可溶 部分 [ppm]	PA 6 中		
				L* [%]	b* [%]	60°-光泽度： 使用期限 [h]
	950	0	Ga: 60; Nb: < 5	15.9	89.1	+0.6 157
+ 0.08 mol% Ga + 0.08 mol% Li	930	0	Ga: 60; Li: 45	17.6	91.5	-0.4 85
	950	0.5	Ga: 55; Li: 50	15.8	91.5	+0.1 89
+ 0.16 mol% Ga + 0.16 mol% Li	930	0	Ga: 85; Li: 85	16.9	91.2	-0.1 103
	950	1.1	Ga: 70; Li: 80	13.8	91.6	+0.9 108
+ 0.08 mol% In + 0.16 mol% In	930	0	In: 450	17.3	90.3	-0.2 88
	950	0.2	In: 150	15.8	89.6	+0.4 80
	900	0	In: 1100	16.8	89.3	-0.1 106
	930	0.7	In: 400	14.1	88.2	+0.9 100

[0122]

掺杂	退火温度 [°C]	%金红石(余 下为锐钛矿)	HCl-可溶 部分 [ppm]	PA 6 中		
				L*	b*	60°-光泽度: 使用期限 [h]
+ 0.08 mol% In + 0.08 mol% Nb	930	0	In: 320; Nb: < 5	17.5	89.8 -0.4	101 1.81
	950	0	In: 210; Nb: < 5	16.1	88.4 +0.2	108
+ 0.16 mol% In + 0.16 mol% Nb	950	0	In: 730; Nb: < 5	18.2	88.6 +0.3	120 2.13
	970	0.1	In: 270; Nb: < 5	15.6	87.1 +0.4	125