

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 127709

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

Patentsøknad nr. 3349/69 Inngitt 19.8.1969
Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 2.3.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 6.8.1973

Prioritet begjært fra: 28.8.1968 USA,
nr. 755776

KRONOS TITAN-GMBH.,
5090 Leverkusen 1,
Forbundsrepublikken Tyskland.

Oppfinner: Warren Mason Foss, 227 Woodbridge Avenue,
Metuchen, N.J. 08840, USA.

Fullmektig: Siv.ing. Jon Vendelboe.

Titandioksyd-pigment og fremgangsmåte for fremstilling.

Foreliggende oppfinnelse angår en ny type titandioksyd-pigmenter som er tidligere kjente pigmenter overlegne ved bruk i akrylsystemer, som f.eks. i varmekerdende eller termoplastiske akryl-billakker og i utendørs akryl-latexmalinger. En fremgangsmåte for fremstilling av disse pigmenter er også beskrevet.

I litteraturen er beskrevet mange typer titandioksyd-pigmenter som benyttes i en rekke øyemed. Utmerkede pigmenter er produsert for forskjellige systemer, f.eks. oljesystemer som linolje, og harpikssystemer som alkydsystemer.

Disse tidligere kjente pigmenter er fremstilt med det formål å kunne

oppvise høy opasitet, god glans, høy kritningsresistens og andre ønskede egenskaper i disse systemer for de spesielle ønskede øyemed.

Slike tidligere kjente pigmenter er imidlertid ikke så fremragende gode når de skal benyttes i akrylsystemer.

Foreliggende oppfinnelse angår en TiO_2 -pigmentkomposisjon, som er i stand til å oppvise overlegne dekkegenskaper, kombinert med fremragende kritningsresistens ved bruk i akrylmalingsystemer, omfattende intenst formalte, finfordelte rutil TiO_2 -pigmenter belagt med en SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O -komposisjon, kalsinert ved 700°C - 825°C på overflaten av pigmentpartiklene, hvorved forholdet mellom SiO_2 og Al_2O_3 ligger i området 3:1 - 8:1, forholdet mellom SiO_2 og Na_2O ligger i området 5:1 - 20:1, fortrinsvis i området 12:1 - 16:1 og hvor beleggekompisjonen utgjør fra 5% til 12% av vekten av TiO_2 . Ovennevnte pigment, som er fremstilt ved intens formaling av kalsinert TiO_2 , har rutil krystallstruktur, og den ovenfor nevnte SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O -komposisjon er nedfelt på overflaten av det intenst formalte TiO_2 -kalsinat, idet pH holdes innen området 3,5 - 6,5. Etter regulering av pH til 7,0 - 8,5 kalsineres de belagte TiO_2 -partikler ved en temperatur på fra 700 - 825°C , hvorved ovennevnte kalsinerte belegg dannes på overflaten av TiO_2 -partiklene, og de belagte, kalsinerte TiO_2 -partikler formales deretter.

Pigmentet i henhold til foreliggende oppfinnelse har de forønskede egenskaper ved bruk i olje eller alkydharpiksystemer, men resultatene er ikke fremragende. Man har imidlertid funnet at ved bruk i akrylsystemer oppviser dette spesielle TiO_2 -pigment fremragende egenskaper såsom dekkevne, høy glansretensjon og høy kritningsresistens. Denne kombinasjon av pigmentegenskaper er langt bedre enn for noe annet tidligere kjent pigment ved bruk i akrylsystemer.

Utgangsstoffet for fremstilling av pigmentet i henhold til foreliggende oppfinnelse er et finfordelt, kalsinert TiO_2 -pigment. Et slik pigment kan være det finfordelte, rå eller ubehandlede, TiO_2 -materiale som fremstilles ved gassfasereaksjonen mellom TiCl_4 og oksygen, eller det kan være et gassfase rå- TiO_2 som er kalsinert for fjerning av klorinnhold; eventuelt kan pigmentet være fremstilt ut fra et titanhydrat hydrolysert fra en titansulfatferrosulfatoppløsning, idet titanhydratet er blitt vasket og bleket for fjerning av det vesentlige av dets jerninnhold. Dette titanhydrat kan deretter behandles med små mengder K_2O , P_2O_5 og en rutilsol og deretter kalsineres for å danne et rutil TiO_2 -produkt med høy spektralkarakteristikk.

Dette kalsinerte rutil TiO_2 males deretter intenst, fortrinnsvis ved dampstråleformaling hvor forholdet mellom damp og pigment er minst 5:1, men kan være opp til 10:1. Pigmentet belegges deretter med den ovenfornevnte SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O -utfelling. Det belagte pigment blir varmebehandlet for kalsinering av belegget på pigmentpartiklene.

Man har oppdaget at innholdet av silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og soda såvel som nedfellingsteknikken på pigmentoverflaten er kritiske faktorer ved fremstillingen av det kalsinerte overtrekk på overflaten av pigmentpartiklene i henhold til foreliggende oppfinnelse. Disse spesielle belegg dannes på TiO_2 -partiklene ved nedfelling av SiO_2 -og Al_2O_3 -innholdet idet pH holdes i området fra 3,5 til 6,5, og når forholdet mellom SiO_2 og Al_2O_3 er 3 - 8:1 og forholdet mellom SiO_2 og Na_2O er 5 - 20:1. Komposisjoner som ligger utenfor disse områder, danner ikke det ønskede kalsinerte belegg på pigmentoverflaten ved kalsinering ved temperaturer fra 700°C til 825°C .

Hvis de ønskede pigmentpartikler oppvarmes til over 850°C , vil pigmentet tape noe av sine ønskede optiske egenskaper, mens varmebehandling ved temperaturer under 700°C resulterer i dårlige holdbarhetsegenskaper.

Pigmentet med det ønskede kalsinerte belegg på pigmentpartiklene i henhold til foreliggende oppfinnelse har utmerkede egenskaper ved bruk i akrylsystemer. Eksepsjonell høy dekkevne, målt som % grønn refleksjon, er oppnådd samtidig med fremragende spektralkarakteristikk og kritningsresistens.

Hvis pigmentet i henhold til foreliggende oppfinnelse skal benyttes i en varmeherdende eller termoplastisk akryl-lakk for biler eller lignende, bestemmes pigmentets egenskaper på følgende måte:

En varmeherdende akryl-lakk ble fremstilt ved grundig å blande pigmentprøven med en varmeherdende akryl-harpiks (Rohm & Haas-AT-56) og en melamin formaldehydharpiks (Rohm & Haas-Uformite MM-47) ved en pigmentvolum-konsentrasjon på 15% med et forhold mellom akrylharpiks og melaminharpiks som 70:30. Til lakk-komposisjonen ble også tilsatt kjönrök i en mengde av 0,4% basert på vekten av benyttet TiO_2 .

Lakken ble spröytet ut på en aluminiumplate (to lag), lufttörret i 20 minutter og deretter baket i 17 minutter ved 130°C . Pröveplatene ble deretter glansmålt ved 20°C og 60°C i et Gardner glansmåleapparat

127709

4

P-54 fra Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Maryland, U.S.A.

De grønne, røde og blå refleksjonsverdier til prøveplatene ble målt med en Colormaster Differential Colorimeter, produsert av Manufacturers Engineering and Equipment Corporation, Hatboro, Pa., U.S.A.

De grønne refleksjonsverdier, uttrykt i %, som ble målt på de anvendte pigmentprøver, ble tatt som et mål for dekkevnen, og disse verdier ble sammenlignet med grønne refleksjonsverdier hos konkurrerende TiO_2 -pigmenter. Blå minus rød refleksjonsverdi ble tatt som et mål for farvetone eller spektralkarakteristikk til pigmentprøvene. Disse verdier ble også sammenlignet med de verdier man fikk for et konkurrerende pigment, heretter kalt kontrollpigment, for tiden i bruk i akryl-malingssystemer.

Prøveplatene ble utsatt for utendørs værbestandighetsforsøk i en halvtropisk atmosfære, og glansmålingene ble foretatt hver fjerde uke inntil 20° -glansverdien var 8 eller mindre. Disse tidsperioder ble registrert som prøvepanelenes kritningsresistens.

Følgende prøve ble benyttet for å bestemme pigmentets egenskaper når det skulle benyttes i en utendørs akryl-latexmaling.

Malingen ble fremstilt på følgende måte:

50 g TiO_2 -pigment-prøve ble malt inn i en komposisjon som inneholdt 50 g Asbestine 3X, 1,1 g lampesot, 57,5 g vann og små mengder av et dispergeringsmiddel og et tensid. Etter at denne blandingen var grundig nedmalt, ble tilsatt 113,5 g av en akrylemulsjon (Rohm & Haas-Rhoplex-AC-35) for å oppnå en ferdig maling ved en pigment-volum-konsentrasjon på 40%.

Malingen ble så penslet ut på en trepanel (to strøk) og lufttørret i 48 timer etter hvert strøk.

De grønne, røde og blå refleksjonsverdier ble bestemt som beskrevet ovenfor, og resultatene ble sammenlignet mot et konkurrerende TiO_2 -pigment som ble benyttet som kontroll.

I de følgende eksempler skal foreliggende oppfinnelse illustreres mere detaljert.

Eksempel 1

I dette eksempel ble et bleket og vasket titanhydrat behandlet med

0,2% K_2O , 0,1% P_2O_5 og 2,0% av en rutil sol, og det behandlede hydrat ble kalsinert ved $900^{\circ}C$ for å overføre TiO_2 til rutil. Det kalsinerte TiO_2 ble dampformalt med et damp til pigment-forhold på 10:1 for fremstilling av finfordelt TiO_2 -pigment.

Det nedmalte TiO_2 -pigment ble derpå utrørt og dispergert i vann til et faststoff-innhold på 20% ved $60^{\circ}C$. pH i pigmentslurrien ble justert til 5,5 ved tilsetning av H_2SO_4 . En 1-normal oppløsning av natriumsilikat av handelskvalitet, inneholdende 60 g/l SiO_2 , ble deretter tilsatt slurrien sammen med en oppløsning av H_2SO_4 for å holde pH konstant på 5,5. Den tilsatte SiO_2 -mengde utgjorde 6% av TiO_2 -innholdet. En oppløsning av $Al_2(SO_4)_3$, inneholdende 50 g/l Al_2O_3 , ble deretter tilsatt sammen med en oppløsning av NaOH, 100 g/l, for å opprettholde en pH på 5,5. Tilsatt Al_2O_3 -mengde utgjorde 1% av TiO_2 -mengden. Etter at $Al_2(SO_4)_3$ var tilsatt, ble pH i den behandlede slurry hevet til 7,5 ved tilsetning av NaOH. Det behandlede TiO_2 i slurrien ble derpå filtrert og vasket for å fjerne det oppløselige natriumsulfat.

Etter tørking ble det behandlede pigment kalsinert ved $825^{\circ}C$ i to timer for dannelse av det forønskede kalsinerte belegg på pigmentoverflaten. Det belagte TiO_2 -pigment inneholdt 6% SiO_2 , 1% Al_2O_3 og 0,5% Na_2O . Det behandlede pigment med det kalsinerte belegg ble derpå dampformalt, og man oppnådde det ferdige pigmentmaterialet. Når dette ferdige pigment ble malt og innarbeidet i et varmeherdende akryl-malingssystem, ville dette malingssystem få en refleksjonsverdi i grønt på 33,0% (hvilket betyr en forbedring på 16,9% i forhold til et sammenlignbart system, inneholdende et konkurrerende TiO_2 -pigment, for nærværende anvendt i et varmeherdende akrylprodukt), en spektralkarakteristikk på +3,0, en opprinnelig glansverdi ved 20° på 76 og en kritningsresistens på 93 uker (20 uker mere enn standardpigmentet). Resultatene er gjengitt i Tabell 1.

Eksempel 2 - 3

Det ble benyttet samme fremgangsmåte som i eksempel 1 bortsett fra at det ble anvendt varierende mengder av natriumsilikat og aluminiumsulfat. I eksempel 2 var forholdet mellom SiO_2 og Al_2O_3 som 4:1, mens forholdet i eksempel 3 var som 8:1. I begge eksempler ble det ønskede kalsinerte belegg dannet på pigmentpartiklene.

Ved bruk av disse pigmentkomposisjoner i et varmeherdende akryl-malingssystem, oppnåddes fremragende malingssegenskaper.

127709

6

Resultatene er gjengitt sammen med resultatene fra eksempel 1 i Tabell 1.

Eksempel 4 - 6

Disse eksempler er gitt for å illustrere effekten ved fremstilling av belegg på et malt rutil TiO_2 -pigment idet man bruker varierende mengder av SiO_2 , Al_2O_3 og Na_2O i forhold som ligger utenfor de områder som er spesifisert i foreliggende oppfinnelse. Dessuten ble beleggene nedfelt på pigmentet idet man benyttet tidligere kjent fremgangsmåte hvor man ikke holder pH innenfor et område på 3,5 - 6,5 under nedfellingen av SiO_2 og Al_2O_3 . Mengdene av anvendte reagenser og de oppnådde resultater er også gjengitt i følgende tabell. Ikke i noen av disse eksempler hadde det kalsinerte belegg, som ble dannet på overflaten av pigmentpartiklene, den ønskede sammensetning. I tillegg hertil oppnådde man dårlige optiske egenskaper når disse pigmenter ble innarbeidet i varmeherdende akryl-malingssystemer.

127709

Tabell 1

Egenskaper ved titändioksyd-pigmenter i varmekerdende akryl-systemer

Belegg	Eksempel nr.			Kontroll- pigment
	1	2	3	
% SiO ₂	6.0	4.0	8.0	2.0% SiO ₂
% Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	3.0% Al ₂ O ₃
% Na ₂ O	0.5	0.3	0.5	0.5% TiO ₂

Egenskaper

% Grønn refleksjon	33.9	35.6	34.1	29.0
% Forbedring i forhold til kontrollpigment	+16.9	+22.8	+17.6	-
Spektral- karakteristikk	+3.0	+3.1	+2.8	+2.6
Kritnings- resistens (uker)	93	78	98	73

Eksempel nr.

Belegg			
	4	5	6
% SiO ₂	4	6	1
% Al ₂ O ₃	3	3	1
% Na ₂ O	0.3	0.6	0.3

Egenskaper

% Grønn refleksjon	26.9	26.9	29.4
% Forbedring i forhold til kontrollpigment	-7.2	-7.2	+1.2
Spektral- karakteristikk	+1.7	+1.6	+1.5
Kritnings- resistens (uker)	76	84	56

127709

8

I tillegg til de fremragende egenskaper som man oppnår når de foreliggende pigmenter benyttes i varmekerdende akryl-malingssystemer, har man også funnet at store forbedringer oppnås når disse pigmenter i henhold til foreliggende oppfinnelse anvendes i akryl-latexmalings-systemer og i termoplastiske akrylforbindelser.

Pigmentene i eksempel 1 - 3 ble benyttet for fremstilling av utendørs akryl-latexmalinger, og de oppnådde resultater er gjengitt i Tabell 2.

Når pigmentene i henhold til foreliggende oppfinnelse benyttes i akryl-latexmalinger, viser resultatene at malingen har utmerket dekkevne og farvekraft, hvilket fremgår av måleverdiene for grønn refleksjon, samtidig som de har glimrende kritningsresistens og en god spektral-karakteristikk og farvetone.

Når pigmentene i henhold til foreliggende oppfinnelse benyttes i akryl-latexmalingkomposisjoner og sammenlignes med malinger hvori er benyttet TiO_2 -pigmenttyper av tidligere kjent art, er akryl-latexmalingene i henhold til foreliggende oppfinnelse overlegne i dekkevne, samtidig som de viser utmerket kritningsresistens og høy spektralkarakteristikk. Intet TiO_2 -pigment av tidligere kjent type gir akryl-latexmalinger med disse fremragende egenskaper i kombinasjon.

Tabell 2.

Egenskaper ved titandioksyd-pigmenter i utendørs akryl-latex-malingssystemer

Belegg	Eksempel nr.		
	1	2	3
% SiO_2	6.0	4.0	8.0
% Al_2O_3	1.0	1.0	1.0
% Na_2O	0.5	0.3	0.5
<u>Egenskaper</u>			
% Grønn refleksjon	37.3	37.6	37.5
Spektralkarakteristikk	+2.1	+2.2	+1.8
Kritningsresistens etter 20 uker	meget svak	meget svak	meget svak

Det fremgår tydelig av de viste eksempler at fremragende akryl-malinger er fremstilt (både de akryl varmekerdende og utendørs akryl

latexmalinger) når pigmenter i henhold til foreliggende oppfinnelse anvendes.

P a t e n t k r a v

1. TiO_2 -pigment egnet for bruk i akryl-malingssystemer, k a r a k t e r i s e r t v e d intens formalte, finfordelte, kalsinerte, rutil TiO_2 -pigmenter belagt med en SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O -komposisjon, kalsinert ved 700°C - 825°C , på overflaten av pigmentpartiklene, hvorved forholdet mellom SiO_2 og Al_2O_3 ligger i området 3:1 - 8:1, forholdet mellom SiO_2 og Na_2O ligger i området 5:1 - 20:1, fortrinsvis i området 12:1 - 16:1, og hvor beleggkomposisjonen utgjør fra 5 til 12 vekt-% av TiO_2 .

2. Fremgangsmåte for fremstilling av et TiO_2 -pigment ifølge krav 1, omfattende intens formaling av kalsinert rutil TiO_2 -pigmentpartikler, fremstilling av en vandig slurry av ovennevnte intens formalte rutil TiO_2 -pigmentpartikler, nedfelling fra nevnte slurry på overflaten av pigmentpartiklene av et belegg av SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O , k a r a k t e r i s e r t v e d at pH i slurryen under belegning av partiklene holdes innen området 3,5 - 6,5 for samtidig dannelselse av et belegg som utgjør fra 5 til 12 vekt-% av TiO_2 , pH i slurryen etter belegningen heves til 7,0 - 8,5, slurryen filtreres på kjent måte for innvinning av de belagte TiO_2 -partikler, som deretter kalsineres ved en temperatur av fra 700°C til 825°C for fremstilling av et kalsinert belegg på overflaten av TiO_2 -partiklene, idet forholdet mellom SiO_2 og Al_2O_3 i belegget holdes innen området 3:1 - 8:1 og forholdet mellom SiO_2 og Na_2O i belegget holdes innen området 5:1 - 20:1, fortrinsvis i området 12:1 - 16:1, og de kalsinerte, belagte TiO_2 -partikler formales, f.eks. ved dampformaling på kjent måte, hvorved forholdet mellom damp og pigment er fra 5:1 til 10:1.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 118568