

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
27. NOVEMBER 1944REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 745556

KLASSE 12; GRUPPE 39

T 51055 IV b/12 i

Die Angabe des Patentinhabers und des Erfinders unterbleibt
(VO. vom 15. 1. 44 — RGBl. II S. 5)

Herstellung von Titandioxyd

Zusatz zum Patent 700 918

Patentiert im Deutschen Reich vom 30. September 1938 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 30. April 1937

Patenterteilung bekanntgemacht am 9. November 1944

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es gibt viele Verfahren zur Herstellung von Titandioxydpigmenten, die darauf beruhen, eine Titanverbindung durch Wärmehydrolyse zu ersetzen. Es ist bekannt, diese Hydrolyse durch Zusetzen von irgendwelchen Keimen in gewünschter Richtung zu beeinflussen. Als Keime wurden hierbei Titandioxydgel und auch schon kolloidales Titandioxyd verwendet. Diese kolloidalen Titandioxydsole werden zum Teil dadurch erhalten, daß man eine Titansalzlösung einer vorsichtigen Wärmebehandlung unterwirft, wodurch man zu Kondensationssole kommt. Ein großer Fortschritt in der Herstellung von Titanpigmenten wurde nach Patent 700 918 dadurch erzielt, daß man die Hydrolyse mit Hilfe von Titansolen mit einwertigen Anionen ausführt, die zur Entwicklung der Keimeigenschaften auf über 70° erwärmt worden sind. Eine zweite bekannte Möglichkeit Titandioxydsole herzustellen ist

die Peptisation von gefällttem Titanhydrat. Die mit diesen letztgenannten Titandioxydsolen bisher erhaltenen Pigmente weisen Farbkraften auf, die bestenfalls das 10- bis 12fache des handelsüblichen Bleiweißes betragen.

Es wurde nun gefunden, daß man auch mit diesen Peptisationsolen zu hervorragenden Pigmenten kommen kann, mit Farbkraften, die das 18- bis 19fache des handelsüblichen Bleiweißes betragen. Hierzu ist es erforderlich, daß die zur Peptisation verwendeten Titanhydrate praktisch frei von mehrwertigen Anionen sind. Die Befreiung des Titanhydrats von den mehrwertigen Anionen wird in üblicher Weise vorgenommen, beispielsweise durch Neutralisieren des Titanhydrats mit Neutralisationsmitteln, wie beispielsweise Alkalihydroxyden und -carbonaten oder Ammoniak und seinen Verbindungen. Da in diesen Fällen wasserlösliche Verbindungen gebil-

det werden, können die mehrwertigen Anionen durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Um ein Sol ohne mehrwertige Anionen zu erhalten, kann man auch diese in wasserunlösliche Verbindungen überführen, beispielsweise mit Bariumhydroxyd, Bariumchlorid, Strontiumcarbonat oder andern Erdalkaliverbindungen. Außerdem ist es möglich, die mehrwertigen Anionen, die im Titanhydrat vorhanden sind, beispielsweise SO_4 -Anionen, durch langes und wiederholtes Auswaschen mit Wasser zu entfernen. Nach dem Entfernen bzw. Unschädlichmachen der mehrwertigen Anionen im Titanhydrat wird die Peptisation des Titanhydrats mit Hilfe einbasischer, saurer Stoffe, z. B. Salzsäure, Salpetersäure oder Titan-tetrachlorid, durchgeführt. Ein Erwärmen der Lösung ist zur Solbildung selbst nicht erforderlich. Solche Sole sind besonders wirksam, deren TiO_2 -Konzentration nicht über 50 g Titandioxyd im Liter hinausgeht. Als untere Grenze wird man praktischerweise nicht weniger als 5 g TiO_2 im Liter nehmen. Die auf die zu hydrolysierende Titandioxydmenge abgestimmte Menge Keim bewegt sich zweckmäßigerweise in dem Gebiet zwischen etwa 8 und 20 %.

Verwendet man zur Herstellung von Titandioxyd Titansulfatlösung, so ist es vorteilhaft, das Verhältnis von TiO_2 zu der an TiO_2 gebundenen Schwefelsäure auf 1 : 1 bis etwa 1 : 1,8 abzustimmen. Die Durchführung der Hydrolyse nimmt man zweckmäßigerweise so vor, daß man entweder das Sol oder die zu hydrolysierende Lösung oder beide vor der Hydrolyse erhitzt und dann aufeinander einwirken läßt.

Verwendet man als Peptisationsmittel zur Herstellung der Sole Salpetersäure oder andere Stickstoff-Sauerstoff-Säuren, so ist es von besonderer Wichtigkeit, die übliche Ti^{III} -Konzentration, die zur Verhinderung der Oxidation des Eisens in Ilmenitaufschlußlösungen vorhanden sein muß, so hoch zu halten, daß sie ausreicht, um die zur Peptisation angewendete Säure quantitativ zu reduzieren. Die Tatsache dieser Reduktion ist für den Werkstoff der Apparatur von erheblicher Bedeutung. Die erhaltenen Erzeugnisse haben eine hervorragende Weiße und ein Farbvermögen, das den handelsüblichen Titandioxyden bei weitem überlegen ist.

Das geschilderte Verfahren birgt wirtschaftliche Vorteile gegenüber dem Verfahren gemäß dem Hauptpatent insoweit, als es auf einer erheblich breiteren Basis steht. Denn während beim Verfahren nach dem Hauptpatent Titansalze mit einwertigem Anion, z. B. Titan-tetrachlorid, zur Bildung der Keimsole verwendet werden, geht man nunmehr von Titanhydrat, gleichgültig welcher Herkunft,

aus, befreit es von etwa vorhandenen mehrwertigen Anionen, peptisiert es, z. B. mit wenig Salzsäure, braucht also nicht das Tetrachlorid herzustellen, und erhält durch Verdünnen mit Wasser sofort das gebrauchsfertige Sol. Diese Umgehung des Chlorierungsprozesses bedeutet einen großen wirtschaftlichen Fortschritt, da eine sehr schwierige Stufe des Prozesses wegfällt. Diese Stufe ist wegen der Frage nach einem chlorbeständigen Werkstoff besonders wichtig. Die neue Arbeitsweise stellt so eine wesentliche Abkürzung des Weges dar im Vergleich zur Herstellung der Sole nach dem Hauptpatent.

Beispiel 1

100 g aus Titansulfatlösung frisch gefälltes Titanhydrat, enthaltend 35 g TiO_2 , werden mit 2 l Wasser aufgeschlämmt und die so erhaltene Suspension mit Ammoniak neutralisiert. Durch dreimaliges Anteigen mit je 4 l Wasser und nachfolgendes Filtrieren wird die Hauptmenge des Ammonsulfates aus dem TiO_2 entfernt. Zu dem so ausgewaschenen Titanhydrat gibt man 100 ccm einer 15%igen Salzsäure. Durch Verdünnen mit Wasser auf einen Gehalt von 19,2 g TiO_2 im Liter erhält man ein Sol, das auf dem Wasserbad auf 90 bis 95° erhitzt wird. 500 ccm dieses heißen Soles läßt man nun in 500 ccm einer auf 100° erhitzten Titansulfatlösung, die durch Aufschluß von Ilmenit mit Schwefelsäure erhalten wurde, einfließen; die Titansulfatlösung enthält im Liter

140 g TiO_2 ,
180 g FeSO_4 ,
253 g an TiO_2 gebundene H_2SO_4 ,
2,1 g Ti^{III} .

Das Ganze erhitzt man und hält es eine halbe Stunde lang im Sieden. Die Ausbeute an TiO_2 beträgt zwischen 96 und 98%. Nach üblichem Nachbehandeln und Glühen erhält man ein Pigment, das eine Farbkraft, gemessen nach der Reynoldsmethode, von etwa 1700 besitzt.

Beispiel 2

100 g TiO_2 -Teig wie im Beispiel 1 werden wie dort mit Ammoniak neutralisiert und mit 300 ccm 10%iger Salzsäure mehrere Stunden lang auf 80° erhitzt. Nach Absaugen der Salzsäure auf der Nutsche bleibt genügend HCl im TiO_2 zurück, um bei nachfolgender Behandlung mit 1800 g Wasser eine Solbildung zu erzielen. Mit 500 ccm dieses Soles und 500 ccm der im Beispiel 1 verwendeten Titansulfatlösung ergibt sich nach der Fällungsmethode von Beispiel 1 ein Pigment mit der gleichen hohen Farbkraft.

Beispiel 3

100 g TiO_2 -Teig wie im Beispiel 1 werden mit 400 ccm 10%iger Salzsäure angeteigt und 5 Stunden lang auf 80 bis 85° erhitzt. Dann wird auf der Nutsche abgesaugt und erneut mit 100 ccm 10%iger Salzsäure während 5 Stunden auf 85° erhitzt. Nach Absaugen der Salzsäure tritt wie in den vorhergehenden Beispielen beim Verdünnen mit 1800 g Wasser Solbildung ein. Dieses Sol gibt mit der Titansulfatlösung aus Beispiel 1 im Verhältnis 1 : 1 ebenfalls Pigmente mit hohem Färbvermögen.

Beispiel 4

100 g TiO_2 -Teig werden wie in Beispiel 1 neutralisiert und gewaschen und mit 23 ccm 15%iger Salpetersäure versetzt. Mit Wasser wird das Sol auf einen Gehalt von 19,2 g TiO_2 im Liter eingestellt und im Wasserbad auf 90 bis 95° erhitzt. 500 ccm der Titansulfatlösung aus Beispiel 1 werden zum Sieden erhitzt und mit 61 ccm einer Ti^{III} -Sulfatlösung versetzt, die einen Gehalt von 80 g Ti im Liter hat. Zu der siedenden Lauge gibt man 560 ccm des Keimsoles hinzu, erhitzt zum Sieden und hält eine halbe Stunde lang im Sieden. Das

erhaltene Pigment hat dieselbe hohe Farbkraft wie die der vorhergehenden Beispiele.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Titandioxyd durch Hydrolyse von Titansalzlösungen gemäß Patent 700 918, dadurch gekennzeichnet, daß die als Keimflüssigkeit zu verwendenden Titandioxydsole mit einwertigen Anionen durch Peptisation von Titanhydrat erhalten werden und in Konzentrationen von 5 bis 50 g TiO_2 im Liter und in Mengen von 8 bis 20% der zu hydrolysierenden Titandioxydmenge zur Anwendung gelangen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Stickstoff-Sauerstoff-Säuren zur Peptisation bei der Herstellung der Keimsole den Gehalt an Ti^{III} der zu hydrolysierenden Titansalzlösung so hoch hält, daß die Gesamtmenge der zur Peptisation des Keimes verwendeten Säure reduziert wird.

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren keine Druckschriften in Betracht gezogen worden.