

编写人员名单

邓 捷	吴立峰	乔 辉	赵秀英	金志强
郭鸿霖	曹春昱	杨 红	龚家竹	李大成
马裕平	王理中	王 燕	庄 凯	李 静
刘炳奎	金 剑	谢湘云	朱一民	安小华

钛白粉应用手册

修订版

邓 捷 吴立峰 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

钛白粉应用手册/邓捷, 吴立峰主编. —修订版.
北京: 化学工业出版社, 2004.9
ISBN 7-5025-6119-6

I. 钛… II. ①邓… ②吴… III. 钛白-手册
IV. TQ621.1-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 101148 号

钛白粉应用手册

修订版

邓捷 吴立峰 主编
责任编辑: 白艳云 杜春阳
责任校对: 李林 崔世芳
封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 369 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6119-6/TQ·2082

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

此为试读, 需要完整文档请访问: www.ertongbook.com 京朝工商广临字 [2004] 年 第 007 号

序 言

二氧化钛 (TiO_2)，俗称钛白粉，是迄今无可替代、性能最优异的白色颜料。二氧化钛的工业产品形式有两种，即粉状（称钛白粉）和浆状（称浆状钛白）。二氧化钛的工业生产方法只有硫酸法和氯化法两种，分别起始于 1916 年和 1959 年。目前全球二氧化钛的装置总产能约为 475 万吨/年，实际产销量约为 400 万~410 万吨，市场价值超过 80 亿美元，仅次于合成氨和磷化工产品，居无机化工产品中的第 3 位。

二氧化钛的世界前 5 名生产商仍是美国公司，依次分别为：杜邦 (DuPont)、美礼联无机化工（缩写 MIC，前 SCM）、科美基 (Kerr-McGee 缩写 KMG)、亨兹曼 (Huntsman) 和国家铝业公司（缩写 NL，其生产二氧化钛的子公司是德国的康诺斯——Kronos），第 6 名是日本的石原产业（缩写 ISK）。这 6 家公司的综合产能占全球总产能的 80%，其主要产品牌号在本手册附录部分均被录入。中国二氧化钛随着市场表观消费急速增加，其产量约为 45 万吨/年，仅次于美国。

二氧化钛颜料的应用范围十分广泛，几乎涉及所有工业领域以及人们日常生活。从全球来说，前 3 位消费市场分别是涂料/油漆（占总消费量的 58%~60%）、塑料（18%~20%）和纸张（13%~14%），其他的消费领域还有橡胶、油墨、化纤等，其消费总量约为 10%。

二氧化钛具有高折射率的遮盖性能，同时还具有耐光性、耐化学介质稳定性等优异性能，主要起装饰、防护等功能性作用，当前超细粒径的二氧化钛具有多种特殊的效应，也是近年科学界探讨和研究的热点。

本手册着重介绍了二氧化钛颜料在涂料/油漆、塑料、纸张、油墨等主要体系中的基本应用原理，内容比较全面，具有一定的实用意义，在促进二氧化钛生产企业的产品品种开发和质量改进，促进国内二氧化钛行业生产力水平的提高和用户工业的健康发展方面，将具有重要的启迪性作用。

毕 胜
黄添源

前 言

自人类于 18 世纪末首次发现我们生存的地球含有钛元素到 21 世纪的今天大量使用它的氧化物——二氧化钛（俗称钛白粉）以来，它为人类追求多姿多彩的生活做出了不可磨灭的贡献。

自 1916 年世界上第一家正式工业化生产只有年产几百吨钛白粉发展到今天全球几百家生产钛白粉，年产 450 万吨左右，钛白粉产业走过了近百年漫长风雨历程。

目前，钛白粉已是工业生产中非常重要的原料，广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤、橡胶、化妆品、陶瓷、搪瓷、电子、食品和医药等工业。它与我们的衣、食、住、行息息相关。生活中处处可见到它的痕迹。

从业的责任感和钛白粉原料如此重要的地位让业内的专家学者同仁共同编著了《钛白粉应用手册》这本书，以期望它能对您了解钛白粉产业状况和了解钛白粉应用状况、正确使用钛白粉有所帮助。

本书较全面地介绍了国内外钛白粉产业的最新状况及其在各行业的应用，在第一版的基础上又充实和丰富了许多内容。在编写的过程中得到了业内多方面的支持。在此感谢杜邦钛白科技公司的陈锡安先生、陈富恒先生、岑涌先生、陆明兰女士等提供的建议；感谢爱格富公司赵亮先生、美礼联无机化工郑达濂先生、叶奕俊先生和国家化工行业生产力促进中心钛白粉中心主编毕胜先生提供相关的参考资料；感谢国内钛白粉同仁高志伟先生、孙加才先生、法浩然先生、李家权先生、龚家竹先生、周晓葵先生、杨柱梁先生等提供的支持和修改意见；感谢涂料方面专家倪玉德先生、吴英君女士；塑料方面专家王贵斌先生、程凤杰女士、李生德先生、吴兆权先生、吴志明先生、庄和宽先生、刘旭先生；油墨方面专家杨红女士；颜料方面专家王显敏先生、设备器械专家刘俊才先生提供的技术建议。

同时，对所有参加修订版编写工作的专家学者们的辛勤劳动表示衷心感谢。

由于编写时间仓促加之作者水平有限，未详尽及错误在所难免，敬请谅解。

邓捷 吴立峰

2004 年 9 月 12 日于北京

目 录

第一章 绪论.....	1
第一节 钛白粉简介.....	1
第二节 钛白粉发展简史.....	2
一、国际钛白粉行业发展简史.....	2
二、中国钛白粉行业发展简史.....	5
第三节 国际钛白粉行业现状和发展趋势.....	7
一、国际钛白粉行业现状.....	7
二、国际钛白粉行业市场状况.....	8
三、国际钛白粉行业发展趋势.....	10
第四节 国内钛白粉行业现状和发展趋势.....	11
一、国内钛白粉行业现状.....	11
二、国内钛白粉行业发展趋势.....	13
第二章 钛白粉的性质.....	15
第一节 晶体性质.....	15
第二节 物理性质.....	18
第三节 化学性质.....	20
第四节 光学性质.....	21
一、折射率.....	21
二、二氧化钛粒子大小和散射强度.....	23
三、二氧化钛粒子大小对制品颜色的影响.....	24
四、遮盖力.....	25
五、不透明度.....	27
六、光泽度.....	27
七、着色力(消色力).....	29
八、着色底相.....	30
九、吸油量.....	30
十、白度.....	31
十一、颜料体积浓度.....	32

第三章 钛白粉生产工艺技术	36
第一节 概述	36
第二节 钛白粉原料来源及加工	38
第三节 钛白粉生产工艺技术	39
一、硫酸法生产工艺技术	39
二、氯化法生产技术	43
三、后处理	46
第四节 钛白粉最新生产工艺	49
第五节 钛白粉生产“废物”的处理	50
一、硫酸法生产废副及处理	50
二、氯化法生产废副及处理	56
第六节 钛白粉的活化处理法	57
一、机械活化法（包膜法）	57
二、钛白粉表面包覆处理法（活性钛白粉）	62
第四章 钛白粉在涂料工业中的应用	65
第一节 涂料概述	65
一、概念	65
二、涂料的分类和组成	65
三、涂料的命名和编号原则	67
四、涂料的作用和特点	68
五、涂料的起源及发展	70
六、国内外涂料工业的发展状况及趋势	71
第二节 钛白粉在涂料中的作用	74
第三节 钛白粉在涂料中的分散原理	76
一、分散原理简介	76
二、分散过程	76
第四节 涂料中钛白粉分散等级的估计	81
第五节 常用分散研磨机组简介	85
一、高速搅拌机——高里斯拌溶机	85
二、高速搅拌机——哈克麦尔分散机	85
三、砂磨机	85
四、辊筒研磨机	86
五、球磨机	87
第六节 涂料对钛白粉性能的要求	88

一、涂料对钛白粉特性的要求	88
二、钛白粉的表面处理	90
第七节 涂料用钛白粉的质量标准	90
一、中国国家标准 GB 1706—93	91
二、国际标准 ISO 591—1985	91
三、美国 ASTM 标准	92
四、美国杜邦公司金红石型钛白粉规格及型号	92
五、美礼联无机化工公司钛白粉规格及型号	94
第八节 钛白粉在涂料工业中的应用	94
一、颜色因素	94
二、遮盖力因素	94
三、着色力因素	95
四、吸油量因素	96
五、化学组成因素	96
六、耐光性、耐候性因素	97
七、颗粒形状和粒度分布因素	97
八、水分因素	97
九、密度因素	98
十、分散性因素	98
十一、涂料配方设计中钛白粉的选择	101
第九节 钛白粉在涂料中的应用举例	103
一、钛白粉在建筑涂料中的应用	103
二、钛白粉在机械漆中的应用	106
三、钛白粉在汽车涂料中的应用	109
四、钛白粉在船舶涂料中的应用	110
五、钛白粉在航空涂料中的应用	112
六、钛白粉在粉末涂料中的应用	113
七、钛白粉在防火涂料中的应用	114
八、钛白粉在防腐蚀涂料中的应用	115
九、钛白粉在道路标线涂料中的应用	116
十、钛白粉在家电涂料中的应用	117
第十节 涂料用钛白粉的主要品牌对照及应用	117
第五章 钛白粉在塑料中的应用	121
第一节 塑料行业发展趋势及现状	121

第二节	钛白粉在塑料中的分散原理	122
一、	概述	122
二、	分散原理	123
第三节	在塑料中钛白粉的光学性质测试方法实例	127
第四节	塑料中选用钛白粉时应考虑的几个特性	129
一、	白度	129
二、	遮盖力	131
三、	分散性	132
四、	加工性	133
五、	性能的影响	134
第五节	聚烯烃类塑料用钛白粉的要求	135
一、	薄膜用白色母粒的工艺及配方	135
二、	薄膜用钛白粉应考虑的几个特性	136
第六节	聚氯乙烯塑料用钛白粉的要求	142
一、	老化现象	142
二、	粉化(起霜)	146
三、	灰变性	147
四、	钛白粉含量对 PVC-U 力学性能的影响	148
五、	PVC-U 的加工性能与钛白粉的关系	148
六、	PVC 用钛白粉简介	151
七、	PVC-U 制品配方	154
八、	白色软 PVC 制品选用钛白粉的原则	157
九、	乳白半透明、不透明软 PVC 塑料使用钛白粉和颜料的注意事项	158
十、	软 PVC 制品配方简介	158
十一、	软 PVC 制品用钛白粉简介	160
第七节	塑料用钛白粉的主要品牌对照及应用	160
第六章	钛白粉在造纸中的应用	164
第一节	造纸行业概述及发展趋势	164
一、	概述	164
二、	纸张分类和造纸行业市场现状及发展趋势	164
三、	造纸行业对钛白粉的市场需求	168
第二节	造纸对钛白粉的性能要求	168
一、	钛白粉的不透明性	169

二、钛白粉在造纸中的性能要求	171
第三节 钛白粉在造纸中的应用特性	177
一、钛白粉的不透明性与颜料投料量	177
二、钛白粉与抗拉指数	178
三、钛白粉对上胶的影响	178
四、钛白粉在纸浆配料中的分散	179
五、钛白粉的用量与拥挤现象	179
六、钛白粉加入点的选择	180
七、钛白粉添加速率的控制	181
八、钛白粉添加前的稀释	181
九、钛白粉在造纸中的添加顺序	181
十、钛白粉与其他颜料的相互作用	182
十一、钛白粉浆料与干料的比较	183
十二、钛白粉在造纸的湿部和涂布应用	184
十三、钛白粉的驻留率	185
十四、钛白粉对纸张孔隙率的影响	187
十五、钛白粉与荧光增白剂之间的关系	188
十六、钛白粉的磨蚀性	189
十七、钛白粉的沉积	190
第四节 钛白粉在造纸中的典型应用	190
一、钛白粉在装饰纸中的应用	191
二、钛白粉在字典纸中的应用	192
第五节 造纸用钛白粉的主要品牌对照及应用	193
第七章 钛白粉在油墨工业中的应用	195
第一节 油墨市场和发展趋势	195
一、油墨工业市场状况	195
二、发展趋势	198
第二节 油墨用钛白粉	201
一、油墨用钛白粉的类型	201
二、油墨对所用钛白粉的要求	201
第三节 油墨推荐配方	202
第四节 钛白粉的质量对油墨产品的影响	204
一、对油墨白度的影响	204
二、对油墨遮盖力的影响	204

三、对着色力的影响·····	205
四、对分散性能的影响·····	205
第五节 油墨用钛白粉的主要品牌对照及应用·····	205
第八章 钛白粉在化纤中的应用·····	208
第一节 化纤行业概述及发展趋势·····	208
一、概述·····	208
二、行业现状及发展趋势·····	208
第二节 化纤用钛白粉的质量要求·····	210
一、概述·····	210
二、钛白粉的质量要求·····	211
第三节 钛白粉在化纤中的应用·····	213
一、聚酯·····	213
二、尼龙·····	215
三、腈纶·····	215
四、黏胶纤维·····	215
五、丙纶·····	216
第四节 化纤用钛白粉主要品牌及应用·····	217
第九章 钛白粉在化妆品中的应用·····	220
第一节 我国化妆品工业发展现状·····	220
第二节 钛白粉在化妆品中的应用·····	223
一、钛白粉在化妆品中应用的品种·····	223
二、珠光颜料·····	225
三、钛白粉在防晒护肤品中的应用·····	230
第三节 含钛白粉化妆品配方·····	238
一、粉饼·····	239
二、粉底霜·····	241
三、胭脂、眼影、眼线制品·····	246
四、唇用美容品、指甲油制品·····	248
五、普通护肤品·····	250
六、防晒洗涤剂、浴液·····	253
七、防晒护肤品·····	255
第十章 钛白粉在其他方面的应用·····	261

第一节	钛白粉在橡胶中的应用	261
第二节	钛白粉在搪瓷、陶瓷中的应用	266
第三节	钛白粉在电焊条中的应用	267
第四节	钛白粉在食品和医药中的应用	268
第五节	钛白粉在电子工业中的应用	269
第十一章	纳米钛白粉	272
第一节	纳米钛白粉粉体的生产方法	272
一、	气相法	272
二、	液相法	273
三、	气相法和液相法的比较	275
第二节	纳米钛白粉抗菌机理	277
第三节	纳米钛白粉的性能和应用	278
一、	纳米钛白粉改性聚乙烯膜的性能	278
二、	纳米钛白粉晶型结构对抗菌性能的影响	279
三、	纳米钛白粉杀菌的广谱性	279
四、	纳米钛白粉的其他用途	280
第十二章	钛白粉的主要生产厂家	282
第一节	国外主要生产厂家	282
一、	杜邦公司	282
二、	美礼联公司	283
三、	科美基公司	284
四、	美国亨兹曼公司	285
五、	NL 化学品公司	286
六、	日本石原公司	287
七、	科米拉公司	288
八、	莎哈利本公司	289
九、	科斯特-国民二氧化钛有限公司	290
十、	超彩股份公司	290
十一、	喀拉拉矿产和金属有限公司	290
十二、	日本富士钛工业公司	291
十三、	波利采公司	291
十四、	帝国化工公司	291
十五、	钛工业公司	292

第二节 国内主要生产厂家	292
一、攀枝花钢铁有限责任公司钛业公司	292
二、重庆渝港钛白粉股份有限公司	293
三、攀钢集团锦州钛业有限公司	294
四、四川龙蟒钛业有限责任公司	294
五、山东东佳集团	295
六、济南裕兴化工总厂	295
七、中核华原钛白股份有限公司	296
八、镇江钛白粉股份有限公司	296
九、湖南永利化工股份有限公司	296
十、上海焦化有限公司钛白粉分公司	297
十一、安徽铜陵化工集团安纳达钛白粉有限公司	297
十二、衡阳新华化工冶金总公司	297
十三、南京钛白化工有限责任公司	297
十四、无锡市锡宝钛业有限公司	298
十五、苍梧顺风钛白粉有限责任公司	298
十六、重庆新华化工厂	298
十七、淮安市飞洋钛白粉制造有限责任公司	298
十八、江西添光化工有限责任公司	298
十九、枣庄天元精细化工有限公司	299
二十、广西百合化工股份有限公司	299

主要参考文献	300
--------	-----

第一章 绪 论

第一节 钛白粉简介

钛白粉学名二氧化钛 (TiO_2)，相对分子质量为 79.88，是一种白色无机颜料，具有无毒、最佳的不透明性、最佳白度和光亮度，被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料，广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤、橡胶、化妆品等工业。

钛白粉有两种主要结晶形态：锐钛型 (Anatase) (简称 A 型) 和金红石型 (Rutile) (简称 R 型)。

涂料工业是钛白粉的第一大用户，特别是金红石型钛白粉，大部分被涂料工业所消耗。随着中国汽车工业和建筑业的发展，涂料工业不仅从数量上需要更多的钛白粉，而且对品种和质量也有更高的要求。用钛白粉制造的涂料，色彩鲜艳，遮盖力高，着色力强，用量省，品种多，对介质的物理稳定性可起到保护作用，并能增强漆膜的机械强度和附着力，可防止裂纹的产生及紫外线和水分透过，从而能延长漆膜寿命。

塑料工业是钛白粉的第二大用户。在塑料中加入钛白粉，可以提高塑料制品的耐热、耐光、耐候性，使塑料制品的物理化学性能得到改善，增强制品的力学强度，延长使用寿命。

造纸工业是钛白粉的第三大用户。钛白粉作为纸张填料，主要用在高级纸张和薄型纸中。在纸张中加入钛白粉，可使纸张具有较好的白度，并且光泽好，强度高，薄而光滑，印刷时不穿透，质量轻。造纸用钛白粉一般使用未经表面处理的锐钛型钛白粉，它可以起到荧光增白剂的作用，增加纸张的白度。但层压纸要求使用经过表面处理的金红石型钛白粉，以满足耐光、耐热的要求。

钛白粉是高级油墨中不可缺少的白色颜料。含有钛白粉的油墨耐久不变色，表面润湿性好，易于分散。油墨行业所用的钛白粉有金红石型，也有锐钛型。

纺织和化学纤维行业是钛白粉的另一个重要应用领域。化纤用钛白粉主要作为消光剂。因锐钛型比金红石型软，因此一般使用锐钛型。化纤用钛白粉一般不需表面处理，但某些特殊品种为了降低二氧化钛的光化学作用，避免纤维在二氧化钛光催化的作用下降解，需进行表面处理。

钛白粉在橡胶工业中既作为着色剂，又具有补强、防老化、填充作用。在白色和彩色橡胶制品中加入钛白粉，在日光照射下可耐日晒、不开裂、不变色、制品伸长率大且耐酸碱。橡胶用钛白粉，主要用于汽车轮胎以及胶鞋、橡胶地板、手套、运动器材等，一般以锐钛型为主。但用于汽车轮胎生产时，常加入一定量的金红石型产品，以增强其抗臭氧和抗紫外线能力。

钛白粉在化妆品、食品和医药方面的应用也日趋广泛。由于钛白粉无毒，远比铅白优越，所以各种香粉几乎都用钛白粉来代替铅白和锌白。香粉中只需加入5%~8%的钛白粉就可以得到永久白色，使香料更滑腻，同时附着力、吸收力和遮盖力也显著提高。在水粉和冷霜中钛白粉可减弱产品油腻及透明的缺陷。其他各种香料、防晒霜、皂片、白色香皂、剃须膏和牙膏中往往也用钛白粉。在食品和医药使用钛白粉也是利用了它的无毒和高遮盖力等特点。

用钛白粉制得的瓷釉透明度强，具有质量轻、抗冲击力强、机械性能好、色彩鲜艳、不易污染等优点。因此，钛白粉在陶瓷、搪瓷中也有相当多的使用。

另外，钛白粉在电焊条、玻壳及电子方面也有一定应用。

钛白粉制造方法有两种：硫酸法（Soleplate Process）和氯化法（Chloride Process）。

硫酸法是将钛铁矿与浓硫酸进行酸解反应生产硫酸亚钛，然后水解生成偏钛酸，再经煅烧、粉碎即得到钛白粉产品。此法可生产锐钛型和金红石型钛白粉。硫酸法的优点是能以价低易得的钛铁矿与硫酸为原料，技术较成熟，设备简单，防腐蚀材料易解决。其缺点是流程长，只能以间歇操作为主，湿法操作，硫酸、水消耗高，废物及副产物多，对环境污染大。

氯化法是将金红石或高钛渣粉料与焦炭混合后进行高温氯化生产四氯化钛，经高温氧化，再经过滤、水洗、干燥、粉碎得到钛白粉产品。氯化法只能生产金红石型产品，优点是流程短，生产能力易扩大，连续自动化程度高，能耗相对较低，“三废”少，能得到优质产品；缺点是投资大，设备结构复杂，对材料要求高，要耐高温、耐腐蚀，装置难以维修，研究开发难度大。

第二节 钛白粉发展简史

一、国际钛白粉行业发展简史

钛一直被认为是一种稀有金属，可它在地壳中的含量并不稀少。它约占地壳质量的0.61%，地壳中的元素按丰度排列，钛占第十位，仅次于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁和氢，比铜、锌、锡等普通有色金属要丰富得多，而且在岩石、砂粒、土壤、矿物、煤炭和许多动植物中都含有钛。它的主要工业制品：金

属钛和二氧化钛颜料（俗称钛白粉）。钛白粉行业及其应用市场是本书的主要介绍内容。

钛白粉的“钛”金属是如何命名的？钛白粉整个工业的发展轨迹是什么？

18 世纪末，英国传教士兼业余矿冶家威廉·规格勒在所居住的村庄附近发现了一种黑色带有磁性的矿石，经过一连串的试验，测到其中含有 59% 在当时并未发现到的金属元素。规格勒以所居住的区域而名之为 Menaccanite；又称该矿为 Menaccanite。数年后，德国科学家马丁·克拉普斯从匈牙利山脉中的金红石矿中提炼出一种新的金属氧化物。他以希腊神话中宙斯王的第一个儿子 Titans 将其所发现的金属命名为 Titanic Earth。这两种所发现的金属，后来被证明乃属于一种元素，学术界仍以 Titanium 命名之，但将发现者之名归于规格勒以尊重其贡献。该矿砂以苏俄境 Ilmen 山区为主要蕴藏地，因此将含有钛金属的矿泛称为 Ilmenite。

钛金属元素虽然早在 18 世纪就被发现，但真正到 20 世纪初期，钛金属的潜力及钛氧化物的利用才逐渐被发掘出来。

1908 年，年轻的法国人 A. J. 罗西首次在美国用化学方法制备了比较纯的有遮盖力的二氧化钛。1912 年，罗西与 L. E. 巴顿合作开发了含 25% 的复合颜料的工业化制造技术。为了利用这项技术，在美国组建了“钛颜料公司”（Titanium Pigment Company），于 1916 年在美加边境尼加拉瓜瀑布区建厂并生产钛白粉。该公司就是后来的 NL 工业公司的前身。工厂投产不久便被迫停车，因为当时正值第一次世界大战，硫酸供应紧张。

大约同一时期，挪威因其境内蕴藏大量钛矿，也开始发展钛白粉制造技术，到 1912 年，G. 杰布森和 P. 法鲁普共同开发了二氧化钛制造技术。为了利用这项技术，在 1919 年成立“钛公司”（Titan Co., A/S）正式开车生产钛白粉，年产 1000 吨含 25% 二氧化钛的复合颜料，使之实现了工业化生产。

次年该两大集团同意交换技术及相互使用彼此的专利。也在同年，“国家铝业公司”（National Lead Company）买下“钛颜料公司”（Titanium Pigment Company），才开启了钛白粉工业生产的规模。当时的生产制程属于硫酸法（此法仍沿用至今）。但生产的钛白粉仍为复合型钛白粉，内含 25% 的 A 型钛白粉及 75% 的硫酸钡，因较当时泛用的“铅白”和“氧化锌”有较优的遮盖力，而且不会和涂料树脂发生反应而变色，所以 20 世纪初期复合型钛白粉席卷大部分的市场。

第一种纯 A 型钛白粉是在 1923 年由法国 Thann et Mulhouse 公司研制出来的，他们采用稀释晶种进行水解，生产出含 96%~99% 的二氧化钛颜料钛白粉。其所用的制程被广泛地授权制造。杜邦公司后来买下其中的一家公司，开始钛白粉的制造。

在 20 世纪 30 年代, 钛白粉工业开始蓬勃发展, 以硫酸法制造的 A 型钛白粉在市场上与立德粉和铅白等白色颜料开始竞争。但以 A 型钛白粉生产的涂料易粉化, 耐候效果欠佳, 所以各厂研发单位无不尽力在找寻新技术开发高遮盖力且耐候性佳的颜料。1930 年, 麦克伦堡采用外加碱中和晶种法对水解制钛白粉的制程做了改进。1935 年, 日本界化学公司开始生产 A 型钛白粉。第一个 R 型钛白粉是在捷克境内的实验室制得的, 但一直到 1939 年才正式在市场推出。

20 世纪 40 年代, 因二次世界大战爆发, 影响了钛白粉技术在欧洲的发展, 但美国则在继续研究。当时的钛白粉市场主要由 National Lead 和杜邦公司所把持。这时候的 R 型钛白粉仍由硫酸法制成, 但却已经渐渐地取代 A 型钛白粉在涂料和塑料工业中的地位。1942 年, 在美国生产了纯金红石型钛白粉。

到 20 世纪 50 年代, 各厂商开始采用无机表面处理工艺以提高产品的耐候性。同时, 环保意识逐渐被世人所重视, 硫酸法所造成的环境污染也被业界所注意。1951 年, 加拿大魁北克铁钛公司采用高钛渣做原料使用硫酸法制钛白粉的原料取得成功, 为钛白粉生产时减少副产品提供了新的原料路线。与此同时, 业界也开始了氯化法的研究。1949 年, 杜邦公司开始研究氯化法钛白粉的规模生产。1956 年, 杜邦公司开始用氯化法生产钛白粉。到了 1957 年, 高品质的 R 型钛白粉在美国境内开始被大量制造使用。1959 年, 杜邦公司首先实现氯化法钛白粉的工业化生产, 并发现以氯化法制成的钛白粉与硫酸法所制成的钛白粉比较之下, 其遮盖力及调色力高出 7% 以上, 而且容易分散。

20 世纪 60 年代, 钛白粉制造技术集中在表面处理技术的研究开发, 以期能改善其分散性和耐候性。1965 年, 美国钾碱化学公司 (现克尔-麦吉公司, 即 Kerr-McGee 前身) 与英国拉波特工业公司成功开发另一种氯化法生产技术, 即所谓“AP&CC”法。这个时候发展出的所谓“硅包裹”(Silica Encapsulation) 的表面处理技术, 大大提高了钛白粉耐候性, 使其可适用于屋外涂装等用途。国外发达国家的钛白粉工业在 20 世纪 60 年代末 70 年代初逐渐进入成熟期。

20 世纪 70 年代, 由于水性涂料的需求大增, 涂料制造厂家对钛白粉的使用更加殷切。水性且易分散的钛白粉浆剂 (Slurry) 则在这个时候推出, 开创了钛白粉应用的新纪元。70 年代, 大型的跨国企业逐渐形成, 全球产量已达 160 万吨而其中几家大公司 (杜邦、Tioxide、SCM、Kemira、科美基) 占去了 70% 左右。

20 世纪 80 年代, 由于钛白粉在工业上用途已相当广泛, 各大主要制造厂为适应客户的要求, 开发出各种不同规格的钛白粉, 开始在品质及服务上相互竞争。此时钛白粉已不再是特殊化学品, 而被定义成泛用化学品 (Commodity)。

20 世纪 90 年代, 钛白粉工业遭受到一连串挑战, 如产能过剩、需求疲软、售价低落、环保投资高昂及全球经济的不景气, 致使北美、西欧地区成长缓慢; 而发展区域集中在亚太地区。从 1990~2000 年, 10 年间可以说是全球