

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 923427 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **923427**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C09C 1/00
C08K 9/04
C09D 5/36**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.07.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.07.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.01.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.07.1991 DE 4125134

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, 64271 Darmstadt, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Franz, Klaus-Dieter, BRD, SAKSA, (DE)
2 •Ambrosius, Klaus, Germany, SAKSA, (DE)
3 •Brückner, Hans-Dieter, Germany, SAKSA, (DE)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Hiilipitoisia metallioksidipigmenttejä

Kolhaltiga metalloxidpigment

Hiilipitoisia metallioksidipigmenttejä

Keksintö koskee hiilipitoisia liuskamaisia metallioksidipigmenttejä, menetelmää niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttöä.

Liuskamaisilla substraateilla, kuten esimerkiksi metalleilla, metallioksidella tai metallioksidipäällysteillä liuskamaisilla materiaaleilla, on käyttöä monilla tekniikan alueilla. Sisällyttämällä pigmentteihin hiiltä saavutetaan erityisiä väriefektejä. Näitä hiilipitoisia pigmenttejä voidaan käyttää sekä lakkojen, jauhelakkojen, maalien, painovärien, muovien ja vastaavien pigmentointiin että kosmetiikkavalmistamisessa.

Tähän saakka ainoa tie hiili-metallioksidikiilto-pigmenttiyhdistelmien valmistamiseksi on ollut kerrostaa hiili vesisuspensiosta sopivia pinta-aktiivisia apuaineita käyttäen tai orgaanisten yhdisteiden pyrolyysin avulla. DE-kuulutusjulkaisussa 1 165 182 on esitetty panostusta vaativa pyrolyysimenetelmä, jossa noki vain erottuu luonnostaan pigmentin pinnalle. DE-patenttijulkaisussa 2 557 796 kuvatussa menetelmässä substraatti sekoitetaan ensin nokidispersioon. Lisäämällä hydrolyysiolosuhteissa metallisuolaliuosta saadaan sitten saostetuksi substraatille nokipitoinen metallihydroksidikerros.

On kuitenkin käynyt ilmi, että kuivatut pigmentit ovat moniin tarkoituksiin sopimattomia, koska niillä on riittämätön hankauksenkestävyys. Nimenomaan kosmeettisiin aineisiin sisällyttämistä ajatellen tämä ominaisuus on erittäin toivottava.

Toinen puute on usein havaittavissa oleva noen läpilyönti suspendoitaessa pigmentit orgaanisiin liuottimiin lakkasysteemien valmistamiseksi.

Lisäksi näille pigmenteille on ominaista kiillon voimakas häviäminen, joka aiheutuu saostuneiden karkeaja-

koisten nokiagglomeraattien adsorptio- ja sirontailmiöistä.

Oli siis olemassa tarve saada aikaan hiilipitoisia pigmenttejä, joilla on suuri hankauksenkestävyys ja jotka
 5 hiilisisältönsä vuoksi saavat aikaan erityisiä väriefektejä, ilman että niiden valmistus vaatii suurta teknistä panostusta. Tähän liittyvä ongelma kyettiin ratkaisemaan tämän keksinnön avulla.

Nyt on yllättäen havaittu, että metallioksidipäällysteisten liuskamaisten substraattien reaktiossa kaasumaisten tai kiinteiden hiilivetyjen kanssa hapettomissa olosuhteissa tapahtuu paitsi metallioksidien pelkistyminen myös hiilen saostuminen. Hajottamalla hiiltä sisältävät yhdisteet suoraan inerteissä olosuhteissa oksidipinnoilla
 10 yli 200 °C:n lämpötilassa on mahdollista saostaa suoraan haluttu määrä hienojakoisia hiilihiukkasia päällysteiksi, joilla on erinomainen hankauksenkestävyys.

Päinvastoin kuin JP-patenttijulkaisussa 192 749, jossa kuvataan myös hiilen saostusta TiO_2 -kiilteen päälle
 20 pelkistävässä atmosfäärissä, keksinnön mukaisten pigmenttien tapauksessa hiilen saostuminen indusoidaan redoksiaktiivisen systeemin pelkistyksellä.

Keksintö koskee siis hiilipitoisia liuskamaisia pigmenttejä, joita voidaan saada aikaan pyrolysoimalla
 25 hiiltä sisältäviä yhdisteitä joko liuskamaisten metallioksidien tai metallioksidiseosten tai metallioksideilla tai metallioksidiseoksilla päällystettyjen liuskamaisten substraattien läsnä ollessa olosuhteissa, joissa metallioksidin metalli pelkistyy.

30 Substraattien pinnalla olevien metallioksidien tai metallioksidiseosten pelkistykseen voidaan käyttää mitä tahansa ammattimiehelle tuttuja redoksiaktiivisia metallioksideja, edullisesti metallioksideja, joiden redoksipotentiaali on pienempi kuin $Ti(III)$ - $Ti(IV)$ -systeemillä.

Sopivia metallioksideja ovat esimerkiksi SnO , SnO_2 , CuO , Ag_2O , Ce_2O_3 ja/tai CeO_2 sekä erityisesti rautaoksidit.

Keksintö koskee siis myös sitä, että mainittu metallioksidi on Fe_2O_3 , SnO , SnO_2 , Ag_2O , CuO , Ce_2O_3 tai CeO_2 ja
5 metallioksidiseos sisältää mainittuja oksideja.

Keksintö koskee myös menetelmää hiilipitoisten pigmenttien valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että liuskamainen metallioksidi tai metallioksidiseos tai liuskamainen substraatti, joka on päällystetty
10 titaanidioksidilla tai titaanin alemmilla hapetusasteilla muodostamilla oksideilla ja ainakin yhdellä muulla metallioksidilla, sijoitetaan helposti haihtuvaa hiilivetyä sisältävään kaasuvirtaan korkeassa lämpötilassa, edullisesti lämpötilassa 200 - 1000 °C, erityisesti 400 -
15 900 °C:ssa, tai nestemäinen tai kiinteä hiiltä sisältävä yhdiste kerrostetaan metallioksidin tai metallioksidiseoksen päälle tai metallioksidipäällysteiselle substraatille ja pyrolysoidaan sen jälkeen, joissa molemmissa vaihtoehdoissa toimitaan hapelta suojatuissa olosuhteissa ja niin,
20 että metallioksidin metalli pelkistyy.

Substraattina käytetään edullisesti metallioksidi-liuskoja tai metallioksidipäällysteisiä liuskamaisia materiaaleja. Erityisen sopivia ovat liuskamainen rautaoksidi ja metallioksideilla päällystetyt kiilleliuskat (musko-
25 viitti, flogopiitti, synteettinen kiille). Jälkimmäiset, helmiäiskiiltopigmentteinä tunnetut, pigmentit esimerkiksi DE-patentti- ja -hakemusjulkaisujen 1 467 568, 1 959 998, 2 009 566, 2 214 545, 2 215 191, 2 244 298, 2 313 331, 2 522 572, 3 137 808, 3 137 809, 3 151 343, 3 151 354,
30 3 151 355, 3 211 602 ja 3 235 017 perusteella tunnettuja.

Keksinnön mukaisten hiilipitoisten pigmenttien valmistamiseen voidaan käyttää useita vaihtoehtoisia menetelmiä. Yksinkertaisinta on toteuttaa reaktio antamalla substraattien reagoida kuumennettavassa läpivirtausputkessa
35 helposti haihtuvia hiilivetyjä, kuten metaania, etaania,

propaania tai butaania, sisältävässä kaasuvirrassa lämpötilassa 400 - 1000 °C. Toisaalta on kuitenkin yhtä hyvin mahdollista saostaa hiiltä sisältäviä yhdisteitä, jotka sisältävät myös H:ä, N:ä tai O:a, tai polymeereja vettä sisältävästä tai orgaanisesta suspensiosta 1 - 4-arvoisten kationien tai anionien suolojen muodossa päällystetyille substraatille ja suorittaa sen jälkeen pyrolyysi. Hapen suhde hiileen tulisi olla tällöin korkeintaan 2. Pigmenttien pinnalle voidaan siis saostaa myös polykarboksyylihappojen suoloja sekä korkeampien karboksyylihappojen, kuten esimerkiksi lauriinihapon, palmitiinihapon, steariinihapon tai n-heksakosaanihapon, metallisuoloja, jolloin hapen suhde hiileen on vielä edullisempi, so. pienempi. Polykarboksyylihapposuoloina tulevat kysymykseen kaikki ammattimiehelle tutut suolat, edullisesti kuitenkin oksalaatit, erityisesti rauta(II)oksalaatti.

Suolojen saostamiseen voidaan käyttää mitä tahansa happoa tai emästä. Edullisimmat pitoisuudet ja pH-arvot voidaan selvittää rutiinikokeilla.

Saostusta varten kerran säädetty pH on tarkoituksenmukaista säilyttää muuttumattomana koko saostuksen ajan homogeenisten pigmenttien aikaansaamiseksi.

On tarkoituksenmukaista käyttää teknisesti helposti hankittavissa olevia emäksiä, kuten esimerkiksi NaOH:a, KOH:a tai ammoniakkia, ja happoina laimeita mineraalihappoja, esimerkiksi HCl:a tai H₂SO₄:a. Koska emästen ja happojen tehtävänä on ainoastaan pH:n muuttaminen, niiden luonne ei ole ratkaiseva, joten voidaan käyttää myös muita emäksiä ja happoja.

Pyrolyysiolosuhteissa, joissa substraatin pinnalla olevan metallioksidin tai metallioksidiseoksen metalli pelkistetään, hiilipitoiset yhdisteet vaikuttavat sitten typpivirrassa yli 200 °C:n lämpötilassa C:n, CO₂:n ja CO:n muodossa Boudouard-tasapainon mukaisesti pigmentin pintaan.

Hiilen saostumista voidaan tällöin säädellä hiilivedyn annostuksella tai substraatin pinnalla olevan metallioksidin avulla.

5 Hiilen massaosuus on keksinnön mukaisissa pigmentteissä yleensä 1 - 90 paino-%, edullisesti 2 - 80 paino-%, koko pigmentistä. Erilaisten substraattien johdosta hiilen massaosuus voi vaihdella suuresti.

Hiilenmäärän kasvaessa pigmentti saa yhä suuremmassa ja suuremmassa määrin grafiittia muistuttavan kiillon.

10 Keksinnön mukaisesti valmistetut pigmentit ovat hankauksenkestäviä, joten niitä voidaan käyttää mitä erilaisimpiin tarkoituksiin, erityisesti kosmetiikassa.

Keksintö koskee siten myös hiilipitoisten pigmenttien käyttöä formuloissa, kuten esimerkiksi lakoissa, väreissä, muoveissa ja kosmeettisissa aineissa.

Lisäksi keksintö koskee formuloita, jotka sisältävät keksinnön mukaisia pigmenttejä.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on valaista keksintöä tarkemmin rajoittamatta kuitenkaan sitä.

20 Esimerkki 1

Suspensioon, joka sisältää 100 g iriodiini 300:aa ($\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -kiille, jonka hiukkaskoko on 10 - 60 μm ja jota valmistaa yhtiö E. Merck, Darmstadt) 1000 ml:ssa vettä, annostellaan pH:ssa 6 emäksinen liuos, joka sisältää 4 g 25 natriumstearaattia 100 ml:ssa vettä, niin että pidettäessä pH-arvo muuttumattomana 5-%:isella suolahapolla saostuu steariinihappoa. Sen jälkeen suoritetaan erotus suodattamalla, kuivaus ja pyrolysointi N_2 -kaasuvirrassa lämpötilassa 800 °C.

30 Saadaan vaaleanharmaata hopeankiiltoista jauhetta, jonka hiilipitoisuus on 2 %.

Esimerkki 2

Suspensiossa, joka sisältää 100 g iriodiini 100:aa (TiO_2 -kiille, jonka hiukkaskoko on 10 - 60 μm ja jota valmistaa yhtiö E. Merck, Darmstadt) 1000 ml:ssa vettä, 35

pH:ssa 9 saostetaan 5 % steariinihappoa (käytettävästä pigmenttimäärästä laskettuna) CaCl_2 :lla kalsiumstearaatin muodossa. Sen jälkeen suoritetaan erotus suodattamalla, kuivaus ja pyrolysointi N_2 -kaasuvirrassa lämpötilassa 400 °C. Saadaan siniharmaata kiiltävää jauhetta.

Esimerkki 3

Suspensiossa, joka sisältää 100 g iriodiini 100:aa (TiO_2 -kiille), saostetaan pH:ssa 4 ja lämpötilassa 75 °C vesiliuosta, joka sisältää FeSO_4 :a (44 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:ta 100 ml:ssa vettä) ja stökiometrisen määrän natriumoksa-
laattia (21,2 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:a 100 ml:ssa vettä) lisäämällä rau-
taoksalaattia (22,8 g FeC_2O_4 :a). Seuraava hajotus lämpöti-
lassa N_2 -kaasuvirrassa lämpötilassa 800 °C tuottaa tulok-
seksi hopeanharmaata ilmeniitti- TiO_2 -kiillepigmenttiä. Se
sisältää 11,3 g FeO :a, joka vastaa suunnilleen pitoisuutta 10 %.

Esimerkit 4 - 13

Kiilteen ja metallioksidin annetaan reagoida kuu-
mennettavassa läpivirtausputkessa kaasuvirrassa (hiilive-
ty-typpe) korotetussa lämpötilassa.

Taulukko

Esim.	Metallioksidi/- metallioksidi- seos	Kiille	Hiilivetyypitoisuus N ₂ -reaktiovirrassa (%)	Lämpötila (°C)	Hiili- pitoisuus (%)	Väri
(4)	-	Muskoviitti	5 % C ₃ H ₈	850 °C	2,0*	vaaleanharmaa
(5)	TiO ₂	Muskoviitti	5 % C ₃ H ₈	850 °C	8,7	hopeanharmaa
(6)	Fe ₂ TiO ₅	Muskoviitti	5 % C ₄ H ₁₀	850 °C	30,4	antrasiitti
(7)	Fe ₂ O ₃	Muskoviitti	5 % C ₄	850 °C	65,1	musta
(8)	Fe ₂ O ₃	-	5 % C ₃ H ₈	850 °C	72,2	musta
(9)	SnO ₂	Muskoviitti	5 % C ₃ H ₈	850 °C	13,4	musta
(10)	SnO ₂ /TiO ₂	Muskoviitti	5 % C ₃ H ₈	850 °C	11,9	hopeanharmaa
(11)	TiO ₂	-	5 % C ₃ H ₈	850 °C	4,1	vaaleanharmaa
(12)	Fe ₂ TiO ₅	-	5 % C ₃ H ₈	850 °C		tummansininen
<u>Vertailukoe</u>						
(13)	TiO ₂	Muskoviitti	30 % H ₂	850 °C		ei havaittavaa reaktiota

* Muskoviitti, joka sisältää hivenkomponenttinaan noin 1 % Fe₂O₃:a.

Patenttivaatimukset:

1. Hiilipitoinen liuskamainen pigmentti, t u n -
5 n e t t u siitä, että se voidaan saada aikaan pyrolysoi-
malla hiiltä sisältäviä yhdisteitä joko liuskamaisten me-
tallioksidien tai metallioksidiseosten tai metallioksi-
deilla tai metallioksidiseoksilla päällystettyjen liuska-
maisten substraattien läsnä ollessa olosuhteissa, joissa
10 metallioksidin metalli pelkistyy.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pigmentti,
t u n n e t t u siitä, että mainittu metallioksidi on
 Fe_2O_3 , SnO , SnO_2 , Ag_2O , CuO , Ce_2O_3 tai CeO_2 ja metallioksidi-
seokset sisältävät mainittuja oksideja.

15 3. Menetelmää hiilipitoisten pigmenttien valmista-
miseksi, t u n n e t t u siitä, että liuskamainen metal-
lioksidi tai metallioksidiseos tai liuskamainen substraat-
ti, joka on päällystetty metallioksidilla tai metallioksi-
diseoksella, sijoitetaan helposti haihtuvaa hiilivetyä
20 sisältävään kaasuvirtaan korkeassa lämpötilassa, edulli-
sesti lämpötilassa 400 - 1000 °C, tai että nestemäinen tai
kiinteä hiiltä sisältävä yhdiste kerrostetaan metallioksi-
din päälle tai substraatille ja pyrolysoidaan sen jälkeen,
joissa molemmissa vaihtoehdoissa toimitaan hapelta suoja-
25 tuissa olosuhteissa ja siten, että metallioksidin metalli
pelkistyy ainakin osaksi.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisten pigmentti-
en käyttö formuloissa, kuten esimerkiksi lakoissa, väreis-
sä, muoveissa ja kosmeettisissa aineissa.

30 5. Formula, t u n n e t t u siitä, että se sisäl-
tää patenttivaatimuksen 1 tai pigmenttejä.



Missing part