

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01G 49/06

C09C 1/24

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97109916.2

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1085189C

[22] 申请日 1997.2.28

[21] 申请号 97109916.2

[30] 优先权

[32] 1996.2.28 [33] DE [31] 19607454.1

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 W·巴劳 W·奥勒特

B·伊斯坎路施

[56] 参考文献

EP0618174 1994.10.5 _

JP7223822 1995.8.22 _

US4432803 1984.2.21 _

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

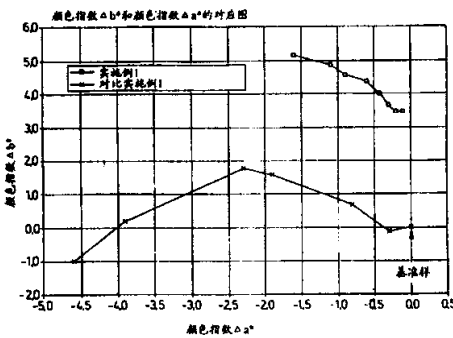
代理人 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

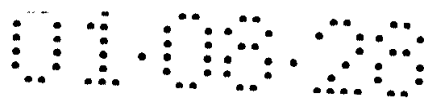
[54] 发明名称 用于制备氧化铁颜料的合成的,富贝氏体的铁原料的应用

[57] 摘要

本发明涉及制备氧化铁颜料的合成的富贝氏体的铁原料的应用。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

- 1、一种在铁溶解方法中用于制备氧化铁颜料的贝氏体含量大于50%，和平均粒径在 0.5 - 100mm 之间的合成的富贝氏体铁原料的应用方法，其中所说的方法包括在酸性水溶液中所说的富贝氏体铁原料与氧化剂反应形成氧化铁或氢氧化铁或它们的混合物，所述氧化剂包括空气、氧气或硝基化合物。
- 2、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有大于 60%(重量)的贝氏体含量。
- 10 3、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有球形颗粒。
- 4、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有 0.5mm - 50mm 的平均粒径。
- 5、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有 20 - 100mm 的平均粒径。
- 15 6、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有大于 80%(重量)的金属铁含量。
- 7、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有大于 85%(重量)的金属铁含量。
- 8、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有大于 90%(重量)的金属铁含量。
- 20 9、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有大于 95%(重量)的金属铁含量。
- 10、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有少于 20%(重量)的外来金属含量。
- 25 11、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有少于 15%(重量)的外来金属含量。
- 12、根据权利要求 1 的方法，其中所说的铁原料具有少于 7%(重量)的外来金属含量。

说 明 书

用于制备氧化铁颜料的合成的， 富贝氏体的铁原料的应用

本发明涉及用于制备氧化铁颜料的合成生产的富贝氏体铁原料的应用。

在陶瓷、建材、塑料、清漆、和纸张中用作无生态危害的色料的氧化铁彩色颜料可基本获得黑、黄、红和棕色彩。

如Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry, VCH, Weinheim 1992, vol. A20, p. 298 et seq 所述，通过固相反应（红棕和黑），和铁盐的沉淀和水解反应（黄、红、桔和黑），以及通过在可水解的多价盐存在下用芳香族硝基化合物使铁氧化（L a u x 方法：DE 4 6 3 7 7 3，DE 5 1 5 7 5 8）从而获得氧化铁颜料。

固相反应主要用于由黑色前体（煅烧）或由 Fe_2O_3 （绿矾法）来生产红色氧化铁。通过从铁盐溶液中沉淀或用L a u x 法来生产黑色前体。通过焙烧硫酸铁来生产氧化铁红色颜料是一种工业上复杂的方法，其涉及几个连续进行的清洗过程，其中产生含有重金属的废液。

在空气的存在下采用从铁盐或碱性化合物的溶液中沉淀（如US 2 3 8 8 6 5 9，用于氧化铁黄色颜料）来生产黄，桔，红和黑色氧化铁颜料涉及产生化学计量数量的中性盐的缺点，其存在于废液中或不得不以费时和昂贵的方式对之处理。

Penniman法（US 1 3 2 7 0 6 1 和US 1 3 6 8 7 4 8）通过将铁用作原料减少了在沉淀过程中所产生的中性盐数量，在该过程中铁被所释放的酸所溶解。

L a u x 法表示熟知的B ' e c h a m p 反应已转变到工业规模的应用上来。通过用金属铁原料还原芳香族硝基化合物，作为反应的必然结果，除了芳香族氨基化合物外产生了氧化铁，通过合适的反应控制获得了符合颜色质量的氧化铁。L a u x 法是一种成本适宜的和无生态危害的生产氧化铁颜料的方法，因为其使用了金属铁原料，没有要求沉淀氧化铁的前提，并因此没有产生不得不对之处理的副产品中性盐。

因此, Penniman 和 Laux 法提供了两种成本适宜, 无生态危害的, 将金属铁用作原料直接生产氧化铁颜料的方法。

用于这些方法的原料是其它工业部门的副产品; 钢铁工业的酸洗液或来自 TiO_2 生产的硫酸铁用作铁盐溶液 (如 FeCl_2 , FeSO_4)。在所用情况下, 金属铁原料是来自金属加工工业的所谓的次生原料 (金属碎屑)。根据所选择方法的技术要求, 金属碎屑可是穿孔形状, 钉或针, 金属片, 线圈的边脚料或切屑的形状。

将金属碎屑 (次生原料) 用于生产氧化铁颜料有几个缺点, 因为它不是严格限定的原料。金属碎屑的化学组成和在该过程的其反应性可能变化很大。

因此建议通过使用合成形成的铁原料来消除与次生原料有关的质量贫乏和变化。例如, 合成形成的铁原料是:

生铁

铸铁

镜铁

钢

铁/钢粉。

在该情况下, 出于经济原因, 只使用那些在其它工业部门中大量生产的并由此可获得充足数量的铁原料是合理。

合成的铁原料应具有下列一系列性能:

1. 合适的运输特性。
2. 易于计量的能力。
3. 在过程中完全溶解性。
4. 较低的掺杂和外来金属的浓度。
5. 适合于该方法和反应的溶解性能。

由于合成的铁原料主要是以松散碎块 (块、棒、条、锭、片等) 或很细的分散 (粉末) 形式获得的, 或出于质量原因, 它们是合金的, 商购的, 所以, 至今合成的铁原料也未用在生产氧化铁颜料的铁溶解方法中。除了合成铁原料碎块在用于颜料生产的铁溶解方法中溶解非常慢和不完全外, 合成的铁原料碎块难以运输和计量。这些铁原料的外来金属含量可能变化很大, 这取决于另外的加工工业部门应用领域。铬、钼、钒、和/或镍的存在含量可大于15% (

重量)，这取决于特殊的应用领域。

铁粉易于运输和计量。然而，在铁粉中可能存在较高含量的外来金属，这取决于应用领域。尽管在颜料生产方法的铁溶解过程中铁粉溶解完全，但由于其反应特性，作为高反应性的结果，当使用铁粉来生产氧化铁颜料时在铁溶解过程中不能形成符合颜色特性的氧化铁颗粒。所获得的颗粒具有不合适的尺寸和尺寸分布并且通常不是由一种单相组成。

合金的，合成铁原料除了在铁溶解过程中具有不合适的反应性外，还具有把合金元素引入到氧化铁颗粒中的缺点。重金属（如Cr、Mo、V、Ni、Cu等）的引入涉及所获得颜料的颜色性能的变坏并且也是有生态危害的。因此，合成铁原料至今未在铁溶解方法，例如Penniman法中用于制备氧化铁颜料。

因此，问题是提供在铁溶解方法中用于制备氧化铁颜料的铁原料，该方法没有现有技术的缺点（不合适的计量和运输特性，不完全溶解性，重金属含有性，较低的时空收率）。

令人吃惊地，发现了特殊的，合成的，铁原料，事实上为低合金的，球形的，近似立方的，任意球形或椭圆的，富贝氏体铁颗粒（尤其是用作爆破剂的），其适用于在铁溶解方法中生产氧化铁颜料并且优于次生原料和低贝氏体的球形铁颗粒以及其它合成铁原料。

本发明提供了在铁溶解方法中用于制备氧化铁颜料的、贝氏体含量大于50%（重量）和平均颗粒尺寸为0.5 - 100 mm的、合成的富贝氏体的铁原料，由此，在酸性水溶液存在下富贝氏体铁原料与氧化剂反应形成氧化铁、或氢氧化铁或它们的混合物。

通常通过用喷嘴喷射熔体来制备上述合成的富贝氏体铁颗粒。当制备该熔体时，其形成来自于铁-碳相图（如：铁素体，珠光体，贝氏体，马氏体）的各相，所获得颗粒形状、平均颗粒尺寸、粒径分布取决于含碳量、喷射和冷却方法的类型。

将空气，氧气，芳香族硝基化合物（硝基苯）优选地用作氧化剂。

优选使用的合成的富贝氏体的铁原料具有大于60%（重量）的贝氏体含量。

合成的富贝氏体铁原料优选地由球形颗粒组成。

平均粒径优选地在0.5 - 50 mm或20 - 100 mm之间。

合成的富氏体铁原料的金属铁量优选地大于80%（重量），特别是大于85%（重量）。

在本发明特别优选的方案中，合成的铁原料中金属铁的含量大于90%（重量）特别是合成的铁原料具有大于95%（重量）的金属铁含量。

合成的富贝氏体铁原料的外来金属含量优选地小于20%（重量），特别是小于15%（重量）。

在本发明一个特别优选的方案中，合成的铁原料的外来金属含量小于7%，特别是合成的铁原料具有小于3%（重量）的外来金属含量。

通常，根据最终的应用领域合成铁原料掺杂下列外来元素：Si、O、Cr、Ni、V、Mo、Cu、W、Ti、P、N、Co。这些外来金属也可与铁（如将C作为Fe₃C的渗碳体）结合并由此与铁键合。

不以金属铁，含铁化合物，或外来金属存在的合成铁原料的其余部分可能由各种组成的氧化铁组成（例如FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄）。

特别优选的球形的富贝氏体的铁颗粒具有下列特性：

- 1 平均粒径：0.5 - 100 μm
- 2 粒径分布：80%（重量）的颗粒在0.25 - 4 倍平均值之间，
- 3 金属铁含量： > 80%（重量），
- 4 外来金属含量： < 15%（重量），
- 5 贝氏体含量： > 50%（重量），

球形的富贝氏体铁颗粒具有以下有益的性能：

1. 球形的富贝氏体铁颗粒易于运输。
2. 它们易于计量。
3. 它们在生产颜料的铁-溶解过程中几乎完全溶解。
4. 它们具有较低的外来金属含量。
5. 它们的反应特性适合于生产颜料的方法。

令人吃惊地，合成的球形的富贝氏体的铁颗粒的反应特性优于至今使用的次生原料和较低贝氏体，合成的铁颗粒。同时，在Penniman和laux方法中获得具有极好颜料特性的产品，并改善了时空收率。例如，以这种方式获得的黄色颜料（看实施例）表现出在Purton清漆实验中关于CIELAB颜色指数b*（它是确定质量的色彩黄色部分的尺度）方面其优于用次生原料或低贝

氏体的，合成的球形铁颗粒所生产的颜料。

在颜料体积含量为10%的L 64 触变浆体（未硬化的醇酸树脂，来自 Bayer AG）中进行本发明制备的颜料和对比实施例的颜料的颜色指数的Purton 确定。在直径为240 mm、负载为25 kg 的盘形色搓尖机中颜料引入到浆体中。在盘形色搓尖机进行100 转的期间将颜料和浆体分散，在此期间开关仪器并数次将混合物收集在一起。

在颜料体积含量为10%的Alkydal L 64 触变浆体（来自 Bayer AG的未硬化醇酸树脂）中进行本发明所获得的颜料的颜色评定。然后在商购的几何条件为 $d/8^\circ$ (Ulbricht 球) 的颜色分析仪中分析最终上色后的浆体。用 $C/2^\circ$ 标准发光体，同时考虑表面反射，通过ASTM E 308 -85 型和DIN 6174 (ISO 7724 /3, 1984; ASTM D 2244 -85) 的标准方法将所获得的反射因子转变成 CIE LAB 颜色数值系统， C^* 被定义为 a^* 平方与 b^* 平方总和的平方根 [$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$]。按照DIN 6174 或ISO 7724 中1-3 款，通过与给定的基准样比较，可确定相对色差。

由于使用合成的富贝氏体的铁原料而获得的颜料色差产生 L^* 和 b^* CIE LAB 颜色指数为负值的较不鲜艳的，较暗的颜料，所以其色差是不希望产生的，按照DIN 6174 (ISO 7724) 与用合成的低贝氏体的铁原料制备的基准样对照来计算本发明颜料试样的相对色差。

用金相部分的检测来确定原料颗粒中材料结构的不同部分，如在“Eigenschaften und -Anwendungen Von Stählen” (prof. Dr. Dahl, Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, vol. 2: Stahlkunde, Verlag der Augustinus Buch-handlung, Aachen, p. 855-864) 中所述。

将原料颗粒埋在玻璃增强的塑料中并用湿砂纸 (SiC, 粒径600 μm) 打磨表面，然后用金刚石乳液 (粒径1 μm) 将试样抛光并进行化学蚀刻以便对比 (“Nitalätzung”：见Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, idid, P.864)。通过在光学显微镜下目测颗粒的数量来确定各种晶体结构的出现次数。

所用铁原料的金属铁含量用氢法确定：

1. 设备

气体发生器: 250 ml 的圆底烧瓶, 带有排气管和氮气进气线路的气塞
 的滴液计量漏斗1000 ml 带有刻度和开关的气体收集容器 (滴液计量漏斗)
 真空连接装置带有热电偶的气罐 (3 l), 500 ml 的测量筒, 用于250
 ml 圆底烧瓶的加热罩。

2. 方法

将水装入气罐中。称量约2 克的待确定铁原料试样并放入250 ml 的圆
 底烧瓶中。在加入250 ml 的蒸馏水后, 将圆底烧瓶放在加热罩中并插入带
 有排气管的滴液计量漏斗。将圆底烧瓶中的内含物加热至沸点并保持在该温度
 下。一旦在排气管的头部不再有气泡排出, 就在滴液漏斗中放入40 ml 的稀
 盐酸 (约10 % 的浓度), 并用气塞封闭滴液漏斗, 并且将排气管从下面插入
 气体收集容器中。将氮气管的一头插入500 ml 的2/3 容积盛满水的测量
 筒中, 以便产生反压。通过抽真空使气体收集容器完全盛满水。向圆底烧瓶中
 滴加盐酸。将在圆底烧瓶中的溶液加热至微沸直到再无氢气放出。

3. 所测的实验数据

气体收集容器中水的体积 (V)

气体收集容器和罐中的水平面差 (h)

水的温度 (T_w)

室温 (T)

空气压力 ($P_{\text{空气}}$)

4. 计算

$$\text{压力 (P)} = P_{\text{空气}} - P_{\text{静水}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$P_{\text{空气}}$ = 空气压力; $P_{\text{静水}} = h \times 0.0736$ (静水压)

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ = 水蒸汽压力

标准体积 (V^0) $P \times V \times 273 / R \times T \times 760$

含量 (Fc 金属): 2.000 克重对应于803.3 ml 的氢气 (对
 100 % 金属铁而言)

在铁原料的试样中的金属铁含量:

$$Fe_{\text{金属}} = V^0 \times 100 / 803.3 \times (\text{试样重}/2)$$

通过以下实施例更详细地解释本发明，下面描述在熟悉铁溶解方法（Penniman或Laux法）该领域的技术人员所知的条件下（ $pH < 4.5$ ）生产的氧化铁黄色颜料的生产实施例。在铁溶解方法中用 pH 控制氧化铁颜料的相形成，在酸性 pH 范围（ < 4.5 ）内，形成 $\alpha-FeOOH$ ，在弱的酸性范围内（约 $4.5 - 5.5$ ）形成 $\gamma-FeOOH$ 和 $\alpha-Fe_2O_3$ ，在 $pH > 5$ 的范围内，优选地形成 Fe_3O_4 ，其中熟悉本领域的技术人员自行决定当使用球形的富贝氏体的铁颗粒时形成 $\gamma-FeOOH$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 或 Fe_3O_4 的条件。

Penniman方法：

1. 设备说明：

在其底部带有气体分布圈的9.2升的不锈钢罐，叶轮搅拌机，控制热电偶， pH 电极，玻璃盖和回流冷凝器。

2. 中和说明：

在搅拌的同时向 $FeSO_4$ 为150克/升的硫酸铁（I）水溶液中加入浓度满25%的苛性苏打溶液以便40%的铁沉淀为氢氧化铁（II）通过在 $35^\circ C$ 下用空气爆气，将 Fe （II）氧化成 Fe （III）； pH 从7下降至3。

3. 形成颜料的反应的说明

所用成核物：比表面积为 $59 m^2/g$ 的 $\alpha-FeOOH$ 。

一开始放入9升 $\alpha-FeOOH$ 浓度为7.0克/升、 $FeSO_4$ 含量为40克/升的成核物悬浮液和650克金属铁原料，在以200rpm搅拌的同时将该悬浮液加热至 $85^\circ C$ 并且在继续搅拌同时，用200升/小时的空气爆气。在高达到单位氧化时间后，排出平均为250ml的试样。82小时后终止反应。

确定试样的 $\alpha-FeOOH$ 含量。按照以下等式由在达到单位氧化时间后的 $\alpha-FeOOH$ 含量和所用的 $\alpha-FeOOH$ 成核物含量来计算增殖因子MF：

$$MF = \alpha-FeOOH \text{ 含量 (试样)} / \alpha-FeOOH \text{ 含量 (成核物)}。$$

下表表示了在实施例中所用的金属的球形的铁原料的特征。

表1：金属的，球形铁原料的特征

	形状	粒径	金属铁	贝氏体含量	外来金属含量
对比实施例1	球形,椭圆形	0.25-4mm	93%	35%	< 15%
实例1	球形,椭圆形	0.25-4mm	95%	62%	< 15%

在下表中列出了实施例的试样排出持续时间和所测的C I E L A B 颜色指数 Δa^* 和 Δb^* 。所用的基准材料是以与本发明制备颜料（持续时间1 2 2 h）相同的方式生产的颜料，但其是用低贝氏体铁颗粒获得的。用常规方法过滤试样，清洗除盐并在干燥箱中于9 0 °C下干燥1 5 小时。随后按照以上给出的方法确定C I E L A B 颜色指数。

表2 当用球形铁颗粒（Penniman法）时生产颜料的持续时间和C I E L A B 颜色指数 Δa^* 和 Δb^*

对比 实施例1				实施例1	
持续时间 (h)	Δa^*	Δb^*	持续时间 (h)	Δa^*	Δb^*
13	-4.6	-1.0			
16	-3.9	0.2			
			24	-1.6	5.2
30	-2.3	1.8			
			33	-1.1	4.9
37	-1.9	1.6			
			39	-0.9	4.6
			45	-0.6	4.4
			52	-0.4	4.0
			59	-0.3	3.7
			67	-0.2	3.5
70	-0.8	0.7			
			71	-0.1	3.5
			73	-0.2	3.5
97	-0.3	-0.1			
122	0.0	0.0x			

(x = 基准样)

图1 表明合成的金属的富贝氏体的铁原料在与质量有关的C I E L A B 颜色指数 b^* 和 c^* ($= \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$) 和时空收率方面优于合成的低贝氏体的铁颗粒。

L a u x 法

在下列实施例中以实施例的方式描述在L a u x 法中用于生产氧化铁黄色颜料的新型的合成的富贝氏体铁原料的应用, 其中熟悉本领域的技术人员根据技术要求可改变工业集料或附加原料的选择。按照在专利DE 4 6 3 7 7 3, DE 4 6 4 5 6 1, DE 5 1 5 7 5 8 和US 4 2 3 4 3 4 8 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol. A20, p301-303和362, 1992) (其所有公开内容特意在此引入做为参考) 中所述的 L a u x 法制备通过金属铁原料与硝基苯反应而获得的氧化铁颜料。通过改变附加原料, 熟悉本领域的技术人员可具体地制备任何在L a u x 法中可获得的氧化铁相 (α -F e O O H、 γ -F e ₂ O ₃、 α -F e ₂ O ₃、或F e ₃ O ₄), 如通常所知道的那样。用在专利中所述的方法, 在装有搅拌器的阻压罐中转化在表3 中所给出的物质。

表3：物质和工艺参数 (L a u x 法, 罐尺寸: 2 升)

参数	原料	对比实施例2	实施例2
1相	FeCl ₂ 溶液 [1]	0.124	0.124
	H ₂ O[1]	0.046	0.046
	AlCl ₃ (160g/l [1])	0.055	0.055
	金属铁原料 [kg]	0.08	0.08
	硝基苯[1]	0.095	0.095
2相	金属铁原料 [kg]	0.568	0.568
	硝基苯[1]	0.408	0.408
	H ₂ O[1]	0.6	0.6
	达到100%转 化持续时间 [h]	8.75	6.25

在实施例中所用的金属铁原料的特征示于下表中。

表4：所用金属铁原料的特征

	形状	粒径	金属铁	贝氏体含量	外来金属含量
对比实施例2	球形和椭圆形	0.25-4mm	93%	35%	< 15%
实施例2	球形和椭圆形	0.25-4mm	95%	62%	< 15%

5. 制备试样

在300 ml 破碎机中向约200 - 250 克的颜料浆体中加入50 ml 刚蒸馏过的苯胺，同时用浆料匙搅拌并随后轻轻倒出苯胺。重复该过程直到苯胺在搅进颜料浆体中后变得清晰和无色。随后将清洗后的浆体移向2 升的宽颈烧瓶，并用饮用水浆化，同时剧烈摇动。为了分离多余的铁和粗糙部分，使悬浮液通过40 μ m 的筛子。在真空下用与过滤纸相连的B u c h n e r 过滤器过滤所获得的悬浮液，一旦悬浮液完成真空过滤后，就连续地将3 - 4 份 250 ml 的饮用水浇注在过滤器上的浆体上以便冲洗掉盐。

在干燥箱中于170 °C下干燥类似于泥浆的颜料浆体1 小时。使干燥后的颜料通过9 目的筛子并随后将其掺入胶结体系 (L 6 4 触变体，见前面内容)。

将用合成的金属的低贝氏体铁颗粒所获得的颜料用作基准样。

表5：达到100 % 的硝基苯转化的持续时间和CIELAB 颜色指数 ΔL^* 和 Δb^* 。

	达到100%硝基苯转化的持续时间[分]	所获颜料的重量[克]	时空收率[克/升小时]	CIELAB颜色指数 ΔL^* Δb^*
对比实施例2	525	845	48.3	0.0X 0.0X
				X=基准样
实施例2	375	845	67.6	9.7 12.2

在表5 中所给出的结果表明在L a u x 法中用合成的富贝氏体的铁原料优于用低贝氏体的铁原料，它们与时空收率和确定质量的C I E L A B 颜色指数 ΔL^* 和 Δb^* 有关。

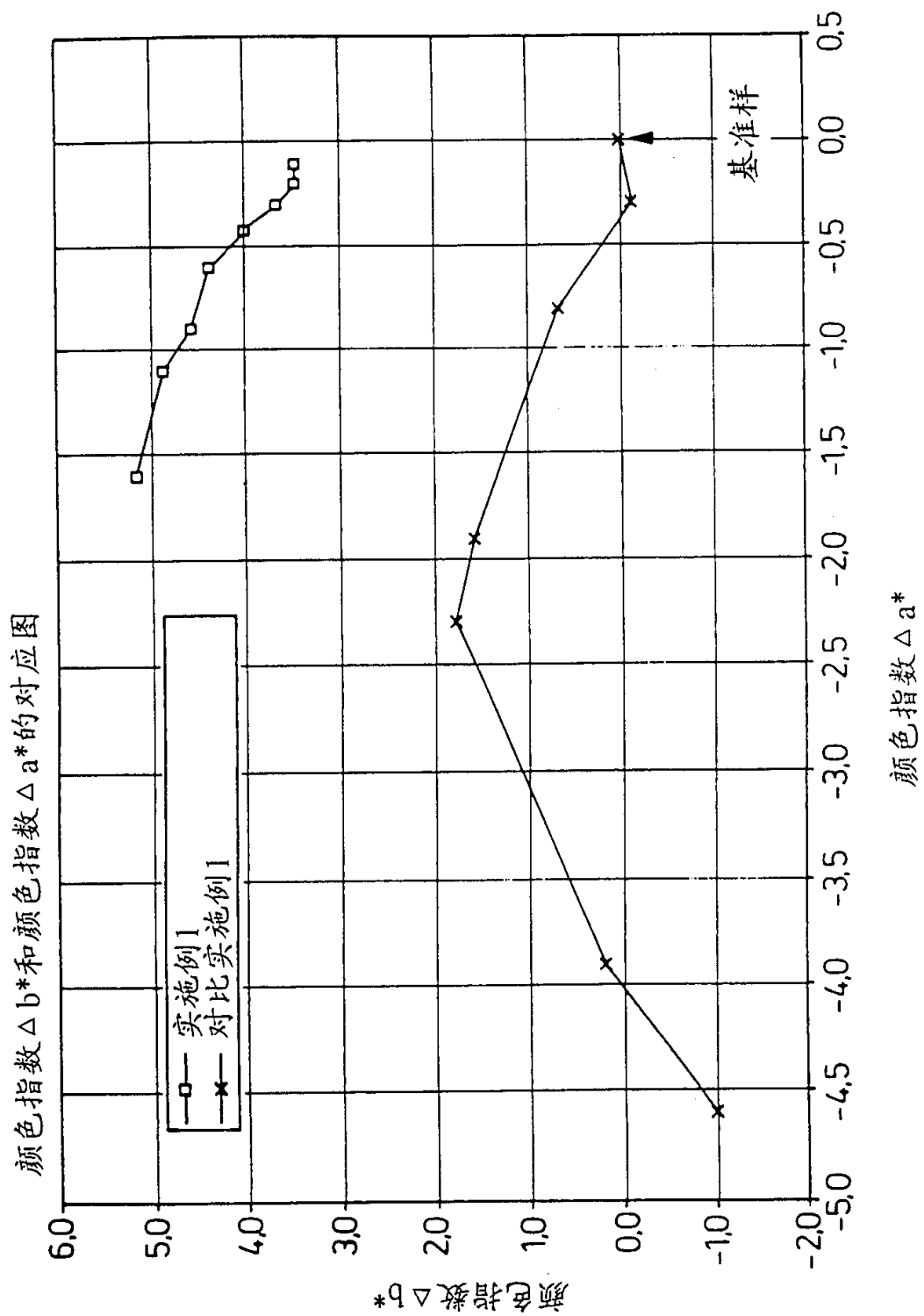


图 1