

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09C 1/24

[12] 发明专利申请公开说明书

C08K 3/22 C08J 3/20

C09D 17/00 C04B 35/26

D21H 21/28

[21] 申请号 98122499.7

[43]公开日 1999 年 6 月 23 日

[11]公开号 CN 1220290A

[22]申请日 98.11.19 [21]申请号 98122499.7

[30]优先权

[32]97.11.19 [33]DE [31]19751142.2

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 W·布罗

W·厄勒特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热稳定铁黄颜料

[57]摘要

借助于在酸介质中、在选自周期表主要类族 3 和 4 的元素的化合物参与下,用 硝基苯氧化金属铁而制得了一种纯色铁黄颜料,它的丝光指数小于 5,它在聚 乙烯中的耐热性为在高于 220℃下能耐受至少 5 分钟。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种铁黄颜料, 它具有下列特性:
 - a) Fe 含量大于 58 % (重量);
 - b) 丝光指数小于 5;
 - 5 c) 在试验涂料中颜料的容积浓度为 10 % 的情况下, 对颜料的 Purton 指标来说, 以色觉亮度 L^* 表示, 为 54 ~ 65 CIELAB 单位, 以色彩纯度 C^* 表示, 为 38 ~ 65 CIELAB 单位; 其红色物质含量 a^* 为 8 ~ 15 CIELAB 单位; 黄色物质含量为 37 ~ 55 CIELAB 单位; 其在聚乙烯中的耐热性可在高于 220 °C 下至少耐受 5 分钟。
- 10 2. 权利要求 1 的铁黄颜料, 其中黄色物质含量 b^* 为 37 ~ 53 CIELAB 单位; 红色物质含量 a^* 为 8 ~ 14 CIELAB 单位。
 3. 权利要求 1 的铁黄颜料, 其中耐热性大于 260 °C。
 4. 权利要求 1 的铁黄颜料, 其中丝光指数为小于 3。
 5. 权利要求 1 的铁黄颜料, 其中堆积密度为大于 0.5 g/ml。
- 15 6. 一种在高于 200 °C 下加工颜料的方法, 它包括把权利要求 1 的铁黄颜料加入到该工艺过程中去。
 7. 一种包括有权利要求 1 的铁黄颜料的彩色热塑性塑料。
 8. 一种给热塑性塑料着色的方法, 它包括把权利要求 1 的铁黄颜料加入到热塑性塑料中去。
- 20 9. 一种包括有权利要求 1 的铁黄颜料的彩色层叠纸。
 10. 一种给层叠纸着色的方法, 它包括把权利要求 1 的铁黄颜料加入到层叠纸中去。
 11. 一种包括有权利要求 1 的铁黄颜料的彩色建筑材料。
 12. 一种给建筑材料着色的方法, 它包括把权利要求 1 的铁黄颜料加入到建筑材料中去。
- 25 13. 一种包括有权利要求 1 的铁黄颜料的彩色涂料。
 14. 一种给涂料着色的方法, 它包括把权利要求 1 的铁黄颜料加入到涂料中去。
 15. 一种包括有权利要求 1 的铁黄颜料的彩色粉末敷层。
- 30 16. 一种给粉末敷层着色的方法, 它包括把权利要求 1 的铁黄颜料加入到粉末敷层中去。
 17. 一种包括有权利要求 1 的铁黄颜料的彩色搪瓷。

18. 一种给搪瓷着色的方法，它包括把权利要求 1 的铁黄颜料加入到搪瓷中去。

19. 一种在溶铁工艺过程中制造权利要求 1 的铁黄颜料的方法，它包括：

- 5 a) 在一种酸介质中用硝基苯氧化金属铁；以及
- b) 在选自周期表主族第 3 和 4 族的元素的存在下进行氧化作用。

说明书

热稳定铁黄颜料

5 本发明涉及具有几乎相同颗粒直径和很高耐热性的纯色、低丝光效应的铁黄颜料。

氧化铁彩色颜料是生态学可以接受的着色剂，可用于陶瓷、建筑材料、塑料、涂料和纸的着色，它的色调大抵上有黑、黄、红、棕数种。

氧化铁颜料的制法，为 Ullmann's 工业化学百科全书，VCH,
10 Weinheim 1992, vol. A20, p. 298 起所述，系借助于铁盐的固相反应（红、棕和黑色颜料）、沉淀和水解反应（黄、红、橙和黑色颜料）而成，以及借助于 DE-A 463 773 中所述的 Laux 法，将铁与芳族硝基化合物在可水解多价盐参与下进行氧化反应（黑色和黄色颜料）而成。

自然存在的和合成的铁黄颜料可用于建筑材料、涂料、塑料和纸的
15 着色。

普通的纯色氧化铁嫩黄颜料的机构形式是针状颜料颗粒，而且，由于是针状，它的堆积密度要比等径颗粒低，因此在贮存中会有不利影响。

与等径颜料颗粒相比，在针状颜料的涂料颜料分散系中还进一步观察到了不必要的高粘度。此外，针状颜料对粘合剂的要求要比等径颜料显著地高。
20

由于是针状，非等径铁黄颜料在涂料膜中以及掺合到塑料膜中时，会在与针轴平行的优选方向上排成直线。由于它们在针轴方向上的光学特性（吸收和漫散）和与针轴成直角方向上的光学特性不同，因而观察者在涂料膜或着色膜的优选方向和与此垂直的方向上观察会得出不同的颜色印象。这一不符合需要的效应大大限制了铁黄颜料的应用。这一
25 效应因是在丝织品上首次观察到的，因而被称为“丝光效应”。

铁黄颜料的丝光效应程度，可借助于把针状氧化铁颜料与等径黄色颜料如金红石镍黄（nickel rutile yellow）混合来减轻。金红石镍黄颜料要比铁黄颜料贵很多。等径颜料，如金红石镍黄，当然是没有丝光效应的。
30

由于铁黄颜料在生态学上可以被接受且制造成本不高，原则上理应

除丝光效应外，普通的铁黄颜料还有一个缺点，就是它的耐热性不够。针铁矿中的化学结合水在受热时会被除去，这会导致不符合需要的变色，变成棕红色。由于铁黄颜料的耐热性太低，因此传统上它们不能在造纸工业、多种塑料系统例如着色的热塑性塑料中使用，也不能在应用涂料的线圈涂层工艺中使用。

5 由于铁黄颜料原则上具有很高的环境亲和性，并且生产费用低廉，因此就出现了很多的改进铁黄颜料上述个别负面特性的解决办法。

10 已经专门开发出了几种经无机或有机处理后的针状铁黄颜料，用于涂料膜与铁黄颜料粘合用的粘合剂系统，这些颜料要求粘度低、颜色纯度高，同时还要求对粘合剂的要求低。虽然这些颜料在粘合剂中显示出粘度降低了，对粘合剂的要求也低了，但它们并不适合于所有的涂料颜料分散体，原因是它们典型的丝光效应在作祟。

15 在有元素 B、Al、Ga、Si、Ge、Sn 或 Pb 的化合物存在下，从特殊晶种生产出来的嫩黄、纯色、低丝光效应的铁黄颜料（DE-A 33 26 632），对塑料膜着色来说，的确相当大程度上免除了丝光效应，但对塑料着色来说，它的耐热性还不足。

20 为改进铁黄颜料的耐热性，已有人建议使用金属的磷酸盐（DE-A 2 740 861 和 US-A 4 053 325）、Al 化合物或水热合成法（US-A 4 376 677、JP-A 53 102 298、US-A 4 376 656）来进行的涂敷工艺。具有改进耐热性的铁黄颜料是得到了，但由于它们仍有不少负面特性，如价格昂贵、颜色纯度低、着色力低及其显著的丝光效应，因此只能在有限的范围内使用。

25 因此，为使用黄色颜料来给塑料膜着色，其前提条件是它必须具备足够的耐热性、足够的颜色纯度和内在强度，并且没有丝光效应。普通涂敷用的铁黄颜料，由于有丝光效应，在此不能使用。水热合成的、耐热性强的铁黄颜料，由于它价格昂贵、内在强度低以及具有丝光效应，在塑料膜上也不能使用。

30 迄今尚不知有一种产品，它能把亮度高、纯度高、耐热性好、粘度低、丝光效应低、对粘合剂要求低、以及堆积密度高等特性集于一身。

因此，对铁黄颜料来说，迄今为止只有改进普通铁黄颜料个别负面

特性的技术方案，例如改进丝光效应或耐热性。

因此，本发明的目的是基于要提供一种具有热稳定性的而足以给塑料膜着色的、嫩黄、纯色、低丝光效应的铁黄颜料。

现已令人惊喜地发现，具有上述特性、把有利特性首次集结在一起的铁黄颜料，可在周期表中第 3 和/或 4 主族元素的化合物的存在下，借助于改进的硝基苯还原过程来制备。

本发明所提供的铁黄颜料，其铁含量大于 58 %（重量），丝光指数小于 5，对颜料的 Purton 指标（Purton of the pigment）来说，其色值（colour. value）以色觉亮度（brightness） L^* 表示，为 54 至 65 CIELAB 单位；以色彩纯度（saturation） C^* 表示，为 38 至 65 CIELAB 单位；其红色物质含量 a^* 为 8 至 15 CIELAB 单位；黄色物质含量为 37 至 55 CIELAB 单位；其在聚乙烯中的耐热性可在高于 220 °C 下至少耐受 5 分钟。

本发明的氧化铁颜料中黄色物质含量 b^* 优选为 37 至 53 CIELAB 单位，红色物质含量优选为 8 至 14 CIELAB 单位。

本发明的氧化铁颜料的耐热性，优选为高于 230 °C，特别是高于 240 °C，特别优选高于 250 °C，在特定的实施方案中甚至高于 260 °C，在这些温度下至少耐受 5 分钟。

本发明的氧化铁颜料的丝光指数优选小于 3，特别是小于 2。

本发明的氧化铁颜料的堆积密度优选大于 0.5 t/m^3 ，特别是大于 0.6 t/m^3 。

本发明的氧化铁颜料优选含有选自周期表第 3 和/或 4 主族的元素、特别是铝、镓、硅或锗的化合物，特别是含量为 0.3 至 15%（重量）、特别优选为 0.5 至 10%（重量）的铝化合物，作为 Al_2O_3 计算。

本发明还提供一种制备氧化铁黄颜料的方法，根据该方法，是将金属铁在酸性介质中用硝基苯氧化这种溶解铁的方法，其特征在于该反应是在选自元素周期表中的第 3，4 主族的元素的化合物，优选铝化合物存在下进行的。

铝化合物的含量的优选方法是要使最终氧化铁颜料的含量，按 Al_2O_3 计，为 0.3 - 15wt%，特别是 0.5 - 10wt% 的铝化合物。

水溶性铝盐，特别是氯化铝，是优选使用的铝化合物。

下面将借助于实施例来描述纯色、低丝光效应、热稳定铁黄颜料的

制备方法，专家们可以根据需要来改变对技术装置或附加物质的选择。

下列实施例中提到的份数或百分数，除另行指定者外，均指重量。

Purton 指标测定

按照本发明制得的颜料的颜色评定是在[®] Alkydal F 48 (从拜尔 5 (Bayer AG)得到的醇酸树脂)中以颜料的体积浓度为 10 % 进行的。

Alkydal F 48 是

溶于石油溶剂/二甲苯比例为 38:7 的溶剂中、以干性植物脂肪酸为基础的
中油的空气干燥的醇酸树脂（非挥发性物质含量约 55 %），

在非挥发性物质含量中的油含量/甘油三酯约为 48 %.

10 在非挥发性物质含量中的邻苯二甲酸酐约占 26 %。

典型的漆料的组成:

95.26 % 的溶于石油溶剂/二甲苯 (38/7) 中的 Alkydal F 48 ;

0.78 % 溶于石油溶剂中浓度为 55 % 的 2 - 丁肟 (butanoxime) (防结皮剂) ;

15 1.30 % 溶于二甲苯中的有机钙盐 (Ca 占 4 %)[®] Octa Soligen
Calcium 4 (湿润剂, Borchers AG),

0.22 % 溶于二甲苯中的有机钴盐 (Co 占 6 %)[®] Octa Soligen
Kobalt 6 (干燥剂, Borchers AG),

0.87 % 溶于二甲苯中的有机铬盐 (Cr 占 6 %)[®] Octa Soligen
20 Zirkonium 6 (辅助干燥剂, Borchers AG),

1.57 % 甘醇酸丁酯 (流动助剂)。

用高速实验室搅拌器将这些组分搅和成成品涂料。使用了 DIN EN ISO 8780-5 (1995. 4.) 所描述的盘式涂料研磨机。还使用了®Engelsmann Jel 25/53 型研磨机, 其磨盘的有效直径为 24cm。下磨盘的旋转速度约为 75 转/分钟。由于上磨盘本身的重量, 再加上承载杆上 2.5kg 的额外重量, 使上下磨盘之间的力为约 0.5 kN。按照 DIN EN ISO 8780-5 (1995. 4.) 8. 1. 节所描述的方法, 在 100 转的一个阶段中分散了 0.3g 颜料和 2.00g 漆。研磨机被打开后, 立即把下磨盘上中心点以外的所有涂料收集起来。然后加入另外的 2.00g 漆, 再把上下磨盘叠合在一起。经过两次每次 50 转的阶段而不添额外的重量, 制备即告结束。

用适当的薄膜流铸装置(隙高至少 $150\mu\text{m}$, 不大于 $250\mu\text{m}$), 将该颜料漆涂敷到非吸收剂纸板上。涂漆后的纸板(已涂材料)随后置于

低尘地点在室温下干燥至少 12 小时。在进行颜色测定前，涂膜材料需在约 65 °C 下干燥 1 小时，然后冷却下来。

使用一台分光光度计（“颜色测定仪”），它配有一个 Ulbricht 球，使用 d/8 测量几何条件但不加光泽挡板。该测量几何条件在 ISO 7724/2-1984(E) 4. 1. 1. 项、DIN 5033 第七章（1983. 7.）3. 2. 4. 项、以及 DIN 53236（1983. 1.）7. 1. 1. 项中都有描述。使用了从 Datacolor International 公司购得的®Dataflash 2000 型测量仪。

颜色测定仪是如 ISO 7724/2-1984 (E) 8. 3. 项所描述的，以白色陶瓷通用标准作对比来标定的。相对于理想消光白色体的通用标准的反射率数据储存在颜色测定仪中，以使在用白色通用标准进行标定后，所有的颜色测定都与理想的消光白色体相关。黑点标定是用颜色测定仪厂家提供的黑色中空体来进行的。

试验样品制备好以后立即就进行颜色测定。可能存在的光泽挡板都被除去。颜色测定仪和样品的温度约为 25 °C ± 5 °C。

涂膜材料放在颜色测定仪上，要使测量孔盖住涂料层的中心点。涂膜材料应完全平放并展开在仪器上。测量孔必须完全被涂料层盖住。然后就进行测量。

根据所测得的光谱反射率，按照 ASTM E 308-1985 第 7 项中的计算说明书的规定，计算了 1976（年定）的 CIE 坐标细 L*、a* 和 b*。使用了 ASTM E 308-1985 表 5. 6 中标准发光体 C 和 1931（年定）的 2° 标准观察器的加权函数。波长范围在 400 nm 与 700 nm 之间。波长间隔为 20 nm。在计算中没有光泽被扣除。所测得的反射率值按照 DIN 5033 第三部分（1992. 7）所述方法换算成了 CIELAB 颜色数据系统。

丝光指数

测定丝光指数用的醇酸树脂浆液的配制

使用盘式涂料研磨机将颜料在不干试验粘合剂中配制。试验粘合剂（浆液）包括有两种组分：

组分 1

组分 1 是一种基于亚麻子油和邻苯二甲酸酐的醇酸树脂粘合剂。它遵守以下标准中对着色颜料用试验粘合剂的要求的规定：DIN EN ISO 787-24: 1995; ISO 787-25: 1993 和 DIN 55 983（1983. 12）。使用了®Sacolyd L 640（Krems Chemie）即以前的®Alkydal 64（拜尔 AG）产

[illegible]

组分 2 是一种流变添加剂, 加它是为了使浆液具有触变特性。使用状的改性的氢化蓖麻子油[®] Luvothix HT (Lehmann & Voss & , 其浓度为 5.0%。

为了配制该颜料浆, 使用了 DIN EN ISO 8780-5 (1995.4) 所描述的盘式涂料研磨机。使用的是®Engelsmann Jel 25/53 型研磨机, 其磨盘的有效直径为 24 cm。下磨盘的旋转速度约为 75 转/分钟。由于上磨盘本身的重量, 再加上承载杆上 2.5 kg 的额外重量, 使上下磨盘之间的受力为约 0.5 kN。按照 DIN EN ISO 8780-5 (1995.4) 8.1.节所描述的方法, 在各 25 转的三个阶段中的每阶段, 分散了 0.4 g 颜料和 5.00 g 浆液。

丝光测量所用的 8/d 测量几何条件在 ISO 7724/2-1984 (E) 4. 1. 1. 项、DIN 5033 第 7 部分 (1983. 7.) 3. 2. 4. 项、以及 DIN 53 236 (1983. 1.) 7. 1. 1. 项中均有描述。使用了配有直径为 15 cm 的®Labsphere 乌尔比利球的®Perkin Elmer Lambda 19 仪器。

积算球的参照测量孔用漫散射乳白色玻璃标准片盖住。不使用光泽挡板。

6

在计算机中，以使在根据白色通用标准片进行标定后，所有的颜色测量都与理想的消光白色体相关。黑点的无照电流用黑色中空体测定后被储存在计算机中，并在标定时借助于测量程序计及这一数据。

在试验样品制备好后立即进行测量。颜色测定仪（反射分光仪）和样品的温度约为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

样品在相互成直角的两个位置上、以偏振滤光片为参照物来测量：

测量 $Y_{1\parallel}$ ： 颜料颗粒在它们的最长轴方向上对齐，大都平行于光照的 E 矢量。刮刀的拉出方向与 E 矢量平行。

10 测量 $Y_{2\perp}$ ： 颜料颗粒在它们的最长轴方向上对齐，大都与光照的 E 矢量垂直。刮刀的拉出方向与 E 矢量互成直角。

若有一个能使样品转动 90° 的装置，那将是有帮助的，但如果在样品孔上刻有适当的标记，也不是绝对必需这种转动装置。

Y 三色激励值是按照 ASTM E 308-1995 第 7 项中的计算指示书的规定，根据测得的反射光谱来计算的。使用了表 5.6 中标准发光体 C 和 1931
15 （年定）的 2° 标准观察器的加权函数。波长范围在 400 nm 与 700 nm 之间。波长间隔为 20 nm。在计算中没有光泽被扣除。

丝光指数 SI 随后可按下式根据 Y 三色激励值来计算

$$SI = (1 - Y_{1\parallel} / Y_{2\perp}) \cdot 100$$

20 计算结果进为整数。SI 接近于零说明没有丝光效应，相反如 $SI >$ 约 5 就表明是丝光颜料。

耐热性

耐热性可用下列方法来确定。

方法 A：

25 黄色颜料的耐热性可简单地借助于把颜料在循环气流干燥室内进行热处理来判定。放在瓷盘中的样品的重量应为 5 g，在试验温度下的停留时间应为 30 分钟。选择 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为最低温度，而且试验温度是以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为间隔来增高。被试颜料首次明显地变为红色时的温度就被测定。此外，可对所有被热处理的样品进行颜色评定。选择带涂层的黄色颜料的干样品作为参照品。经热处理的样品的色调是在粘合剂 Alkydal F 48
30 中来测定，按照 DIN 6174（相当于 ISO/DIN 7724 1-3 草案）颜料的体积浓度为 10 %。由于黄色颜料的颜色改变为红色是不合乎要求的，因此要按照 DIN 6174 的规定计算颜料样品与参照品（包核颜料的干样

品)的色距 (colour distance) Da^* (a^* - 红色含量) 。颜料离参照品的色距 $Da^*=3$ 时进展到最近的 10 °C 的试验温度,表示出黄色颜料的耐热性。

方法 B:

- 5 为了试验黄色颜料的耐热性,还可进一步应用 DIN 53 772: 试验热塑性塑料中的着色剂。借助于注塑技术来确定耐热性。

耐热性系按照 DIN 53 772 来确定。

- 被试的 10 g 黄色颜料与 1 kg 高密度无色聚乙烯颗粒 - 热塑性塑料[®]Vestolen A 6016 (Chemische Werke Hüls AG), 在玻璃瓶中, 在滚动支
10 座底板上进行混合 20 分钟。然后把该混合物在带粒化装置的双螺杆挤压机中, 加工成颜色均匀的试验颗粒。该试验颗粒须在 70 °C 下干燥 4 小时。

- 用一台螺杆式注塑成型机以及适宜的注塑模具来制造评定耐热性用的薄片形着色试验样品 (表面平坦, 至少厚 2.5 mm, 适于作颜色测
15 量), 注塑成型机的型号为[®]Arburg 200 Allraunder, Arburg, LoBburg。螺旋柱塞中所装的材料可做出 5 块试样。注塑成型机上有电气温度测量仪, 其感温头可用来测量熔融物中的温度。机器中被装入试验颗粒并加热到 200 °C。在这一过程中, 注塑成型了 12 张 (试验样品) 并被丢弃。当达到 200 °C 后, 注塑成型 5 张样品并编号为试验样品 1 至 5。这些样
20 品被用作以后温度段的比较样品和参照样品。

- 然后, 试验温度或注塑成型温度以 20 °C (或 10 °C) 为间隔升高。在加温到下一个具体试验温度的过程中, 注塑成型了 6 张样品并丢弃之。当达到试验温度后, 注塑成型周期被中断, 使熔融物, 从而也使其中含有的铁黄颜料暴露于该温度 5 分钟。然后注塑成型 5 张 (试验样品)
25 并编号。然后在相同状态下建立下一个较高的温度, 这样的操作 (暴露于该温度 5 分钟, 然后注塑成型 5 张试验样品) 再次重复。试验温度每次增高 20 °C (或 10 °C), 直到在试验样品上观察到清晰的斑纹或颜色变为红色为止。为了评定耐热性, 使用的是第 2 张和第 3 张样品, 并与在 200 °C 时注塑成型的试验样品进行比较。

- 30 使用简单的目视评定是可能的。借此可确定最高可能的注塑成型温度, 在此温度下样品显出没有斑纹, 与在 200 °C 下注塑成型的试验样品比较, 色调没有变红。按照 DIN 53 772 (借助于注塑成型来确定耐热

性)，将试验样品根据 DIN 53 236 和 DIN 6174 进行比色试验，以确定与在最低试验温度（200℃）下制作的试验样品作比较的色差（Colour difference）。按照 DIN 53 722 的规定，试验样品间的色差 $dE^*ab = 3$ 时的试验温度，就是以试验介质（聚乙烯、Vestolen A 6016）为基础的
5 的铁黄颜料的耐热性。试验样品离参照品的色距作为试验温度（℃）的函数被画成曲线图。色距 $DE^*ab = 3$ 的试验温度（℃）可在图中用插入法确定，并需将该值进整到最近的 10℃。按照 DIN 53 772 的规定，这就是该颜料在所选塑料中的耐热性量度。

方法 C：

- 10 耐热性还可应用 DIN 53 775 第二部分（1990.10）规定的方法来判断，该第二部分是“聚氯乙烯成型组合物中着色剂的试验”。

按照 ISO 787 第五部分进行吸油量测定

工作设备：分析天平；

玻璃板 300×400 mm；

- 15 抹刀；

10 ml 滴定管。

试剂：涂料用的亚麻子油，其酸值为 5.0 ~ 7.0 mg/9g KOH。

样品准备：将准确称取的样品量

a) 红、黑、棕色颜料：4 g，

- 20 b) 黄色颜料：2 g。

放到玻璃板上。涂料用亚麻子油被从滴定管一滴一滴地慢慢加入。每加一次都用抹刀将油研入颜料中。油一直加到形成油灰状糊时为止。必须能重新分割这种糊而不会断裂、破碎或在玻璃板上起斑纹。加入油的时间应为约 10 至 15 分钟。所用油的量应记录下来。

- 25 计算：

OAV—样品吸油值：每 100 g 颜料耗油的克数；

油的密度：0.93 g/ml；

V—用油量，g；

m—样品重量，g。

- 30

$$OAV = \frac{0.93 \times 100 \times V}{m}$$

堆积密度:

工作设备:

天平, 精度 0.1 g;

量筒, 500 ml;

5

筛子, 筛孔宽 500 μm 。

程序:

用足以筛出 500 ml 筛料的颜料通过 500 μm 筛孔的筛子。将 500 ml 的筛料倒入已称过重量的量筒中, 并称重。这一操作应平稳地进行, 不能摇晃。这种测定应做两次。结果应按各次数值的平均值计算。

10

计算:

$$\text{Rho} = M/500$$

Rho = 堆积密度, g/ml;

500 — 容积, ml。

M — 重量, g。

15

氧化铁颜料系按照 DE-C 463 773、DE-C 464 561 和 DE-C 515 758 等专利到所述的 Laux 工艺用金属铁原料与硝基苯进行反应而制得。借助于变更辅助起始物质, 有关专家就可确定在 Laux 工艺中可得到的氧化铁物相 ($\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、或 Fe_3O_4)。按照 DE-C 463773 的实施例中所描述的程序, 将下列物质在装有搅拌器的容器和罐中

20

进行反应:

批量（起始混合物）					加料（测量阶段）									
氯化铝溶液		水	温度	钢粒	硝基苯	钢粒		硝基苯		稀释用水		铸铁屑		
数量	浓度					数量	测量 时间*	数量	测量 时间*	数量	测量 时间*	数量	测量 时间*	
	g/l						分钟		分钟		分钟		分钟	
1	410ml	300	182ml	室温	470g	87ml	374g	120-210	710 ml	0-300	610 ml	60-120	70g	300-305
2	410ml	300	182ml	室温	470g	87ml	374g	120-210	710 ml	0-300	610 ml	60-120	70g	300-305
3	410ml	300	182ml	室温	470g	87ml	374g	120-210	710 ml	0-300	610 ml	60-120	70g	300-305
4	250ml	160	-	室温	50g	95ml	380g	0-240	240ml	0-120	600 ml	150-230	-	
5	250ml	160	-	室温	50g	95ml	380g	0-240	240ml	0-120	600 ml	150-230	-	
6	6600ml	300	5020ml	50 ℃	10800g	2140ml	6000g	90-150	11200ml	0-150	15000ml	60-150	-	
7	4420ml	300	7200ml	50 ℃	10800g	2140ml	6000g	90-150	11200ml	0-150	15000ml	60-150	-	
8	4710 l	300	2090 l	50 ℃	5400kg	600+600kg	4000kg	150-225	9800kg	0-340	7000 l	90-150	1400kg	310-360
9	4710 l	300	2090 l	47 ℃	5400kg	300+600kg	4800kg	85-160	10100kg	0-295	7000 l	40-125	1000kg	295-335
10	4710 l	300	2090 l	45 ℃	5400kg	300+600kg	5000kg	85-170	10100kg	0-285	7000 l	45-135	1000kg	285-325

* 测量开始至终了的时间

t: 0 分钟 = 还原温度达 97 °C = 沸点, 回流在试验 8 ~ 10 15 分钟后.

试验 1 至 5 的程序

反应装置说明:

设备: 2 l 的坩埚, 带有毛玻璃颈口和毛玻璃盖, 盖上带有 4 根 NS 29 毛玻璃接管;

5 Centelen 毛玻璃颈口密封圈、夹环;

强化回流冷凝器;

Claisen 配件;

聚四氟乙烯手用吹风机;

10 2 台[®]ProMinent 计量泵 (ProMinent, Heidelberg) 用于硝基苯和吸收水, 带有 500 ml 滴液漏斗, 用作泵贮器;

LABC 通用搅拌器定位装置;

3 级十字头, 上装[®]Teflon 翼板, 倾角 75 °C;

搅拌器驱动装置 (IKA、RW 27 或 RW 28, IKA、Staufen);

15 配有油浴 (P300 硅油、拜尔 AG) 的[®]Cerankochfeld (Schott Geräte GmbH, Hofheim);

温度调节器 (Julabo Labortechnik, Seelbach), 配用 Pt 100 感温头;

聚四氟乙烯坩埚基座, 毛玻璃颈口浸入油浴。

组装:

20 把密封圈放在带有毛玻璃颈口的坩埚上, 插入搅拌器, 并用夹环固定住盖。将 NS 毛玻璃接管上装上 Teflon 护套, 并把搅拌器定位装置连结好。组装中应确保毛玻璃接管上下准确对直, 搅拌器对准中心。该装置被放到油浴中的聚四氟乙烯底座上 (油浴高出底座 10 cm), 装置前端的一个毛玻璃接管在两处用夹子夹住。搅拌器被固定在与最低搅拌器翼片的底部相距 2 ~ 3 mm 处。上述 Pt 100 感温头被导入油浴中, 其端部的高度置于带毛玻璃颈口的坩埚底部处。最后, 安装上配有 Claisen 配件的冷凝器和聚四氟乙烯手用吹风机。在试验过程中固定好硝基苯和吸收水用的计量注射器。

程序:

30 制备

把所需的试剂按表 (氯化铝溶液、铁、水和硝基苯) 准备好, 把泵贮器充注好。所用的钢粒是从 Hattingen 的 Vulkan 公司购得的, 其 C 和

- Si 的含量均小于 1 % 重量百分数，颗粒中有 40 % 以上重量百分数的颗粒直径为 1 ~ 2 mm。所用的铸铁屑是筛过的灰铸铁铁屑，其中 60 % 以上是从 1 ~ 2 mm 的筛分粒级中选取的。冷却水被开启。起始混合物在室温下按所示顺序加入，同时以 250 ~ 400 转/分钟的速度搅拌。油浴被
- 5 加热到 90 °C。

进行：

油温达到后，即按操作法开始计量。在加料过程中将铸铁屑/钢粒等分为十份、计量加入，每 10 分钟加一次。

终点：

- 10 当加料全部结束后，随即将混合物搅拌 60 分钟，然后检查硝基苯转化为苯胺的情况。为此，用抹刀取出少量糊状物（粗苯胺）并导入到 50 ml 的玻璃烧杯内。该糊状物被用 5 ml 的叔丁基甲基醚煮解。用一次性（disposable）注射器取出约 2 ml 的醚相，并加压通过聚四氟乙烯一次性过滤网，而进入气相色谱样品瓶。然后该样品被进行色谱分析。如果转化不完全，则须继续搅拌并/或加入额外的铁。
- 15 收尾（Working up）：

当达到 100 % 转化后，即让颜料糊冷却下来。从带毛玻璃颈口的坩埚中取出 250 至 300 g 的颜料糊以做结尾工作。颜料被洗去盐和苯胺，剩余的铁被筛掉，反应产物被用抽吸法过滤掉，并加以干燥。

20 试验 6 + 7 的程序

反应容器，标称容量 89 l，并配有：

无级调速驱动马达；

2 级十字头搅拌器，下翼片倾角 30°，向上输送；

带温度调节器的蒸气套加热器；

- 25 玻璃冷凝器；

硝基苯用 ProMinent 计量泵；

工艺用水用 ProMinent 计量泵。

准备：

- 按表把所需的试剂：氯化铝溶液、铁、酸和水准备好，把泵贮器充
- 30 注好。开启冷却水。试验 1 至 5 所述的材料被用作钢粒和铸铁屑。

起始混合物在室温下按所示顺序加入，同时以 175 转/分钟的速度搅拌。混合物被加温到表中所说的温度。

进行:

当要求的温度达到后, 即按操作法开始计量。为此, 把铁等分为 6 份, 每 10 分钟加一次。

终点:

- 5 当加料全部结束后, 随即将混合物搅拌 60 分钟, 然后检查硝基苯是否转化为苯胺。然后将洗过的糊状物象试验 1~5 那样做收尾工作。

试验 8 至 10 的程序

试验照以前的方式进行, 使用的设备如试验 7 和 8, 用量如表中所列。

表 2 实施例及对比实施例的材料数据

样品	L*	a*	b*	C*	SI 丝光 指数	油 绝对值 (g)	堆积密度 (g/ml)	耐热性 (℃) B/A	Al 含量	Fe 含量
1	58.2	12.0	49.8	50.9	2	27	0.62	250	1.6%	59.0%
2	58.5	11.4	49.5	50.5	1.6		0.62	250	1.6%	
3	58.8	11.3	49.5	50.5	2.2		0.64	250	1.7%	
4	60.1	10.6	50.7	51.5	3.3		0.51	250	1.2%	59.4%
5	60.1	10.7	50.7	51.7	3.7		0.63	250	1.2%	
6	59.0	10.7	49.3	50.2	1.4		0.61	250	1.6%	
7	57.0	12.2	49.4	50.6	0.4		0.56	250	1.0%	59.7%
8	59.3	11.1	50.0	50.9	2.4		0.75	260	1.7%	
9	59.2	11.9	49.2	50.1	4.1		0.56	260/ 230	1.6%	
10	59.6	10.6	49.4	50.2	2.6		0.60	260	1.7%	
A	58.4	10.8	43.6	44.5	14.5	34	0.44	220	0.2%	
B	51.7	9.0	35.1	36.0	4.1		0.53	220	1.2%	
C	58.8	10.8	47.6	48.5	1.9		0.56	220/ 210	0.25%	
D	62.0	9.6	48.5	49.2	7.7		0.51	240	<0.1%	
E	66.8	16.4	48.15	50.8	0.8				<0.1%	7.8%

A=®Bayferrox 420, B=®Bayferrox 415, C=®Bayferrox 915 (BAYER AG);

5 D=®MAPICO 1000 HRA (Columbian Co.)

E=87.5% ®Lichtgelb 3R (拜尔琼脂糖)/12.5% ®Bayferrox 420 (拜尔琼脂糖)混合物

* 在热塑性塑料 ®Vestolen A 6016 中测定耐热性