



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT

77881

C (45) Patenti on myöntöön
Päätös myöntämisestä 10.10.1989

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 09 C 1/28

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus – Patentansökning	871644
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag	14.04.87
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag	14.04.87
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	15.10.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.89
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	

- (71) Kemira Oy, Helsinki, FI; Espoon tutkimuskeskus, PL 44, 02271 Espoo, Suomi-Finland(FI)
- (72) Harri Olavi Mattila, Ulvila, Pekka Juhani Eskelinen, Pori, Suomi-Finland(FI)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Pinnoitetut silikaattiosaset - Ytbelagda silikatpartiklar

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu mineraalihappoihin liukenemattomalla metallioksidilla pinnotettuihin levyäisiin silikaattiosasiin, joilla saadaan aikaan heiläisefekti. Menetelmässä valmistetaan pinnoitettujen silikaattiosasten esiaste, ja näin saatuja osasia liuotetaan mineraalihapolla mahdollisesti yhdessä jonkin hapettimen kanssa, jolloin substraatti liukenee siten, että silikarunko jää kokonaan liukenematta.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser skivlika silikatpartiklar ytbelagda med i mineralsyror olöslig metalloxid, med vilka en pärlemoreffekt åstadkomms. Vid förfarandet framställs en prekursor av ytbelagda silikatpartiklar, och de så erhållna partiklarna löses med en mineralsyra möjligtvis tillsammans med en oxidant, varvid substratet löser sig så, att silikatskelettet blir helt olöst.

Pinnoitetut silikaattiosaset

Keksinnön kohteena on menetelmä pinnoitettujen levymäisten silikaattiosasten valmistamiseksi. Erityisesti keksintö kohdistuu flogopiittiosasten pinnoittamiseen titaanidioksidilla, jolloin saadaan aikaan helmiäisefekti.

Luonnon helmiäispigmenttien käyttöä rajoittaa pääasiallisesti niiden korkea hinta, laadun vaihtelu ja sopimattomuus käytettäviksi tiettyihin kohteisiin. Tämän vuoksi on kehitetty synteettisiä helmiäispigmenttejä.

Helmiäispigmenttien valmistusta on kuvattu yleisesti US-patentissa 3 087 828. DE-patentin 2 009 566 mukaisessa menetelmässä valmistetaan titaanidioksidilla päällystettyjä helmiäispigmenttejä titraamalla. Näistä patenteista on olemassa erilaisia muunnoksia, joilla pigmenttien ominaisuuksia on parannettu lisäpinnoitusten avulla (katso esim. US-patentit 3 711 308, 4 309 480 ja 4 482 389).

US-patentissa 4 192 691 on kuvattu onttojen helmiäispigmenttien valmistusmenetelmä, jossa myrkyttömällä metallioksidilla päällystettyä muskoviittikiillettä liuotetaan hapon vesiliuoksella, joka sisältää fluorivetyhappoa yhdessä mineraalihapon kanssa korotetussa lämpötilassa, kunnes kiillesubstraatti on liuennut lähes täydellisesti ilman, että metallioksidipäällyste liukenee, minkä jälkeen saatu pigmentti otetaan talteen. Näin saadaan hauras, levymäinen pigmentti, jolla on hyvä peitto-ominaisuus ja kiilto, mutta haittana on se, että syntyy runsaasti hankalasti käsiteltävää fluoridijätettä.

Kaupallisissa tuotteissa voidaan käyttää substraattina lajiteltua, delaminoitua kiillettä, tavallisesti muskoviittia. Myös muiden kiilteiden käyttö on mahdollista, kuten tämän

keksinnön yhteydessä käytetyn flogopiitin. Flogopiittikiillettä mineraalihapoilla liuotettaessa kiiltestä liukenevat kationit kuten Mg, Al, K ja Fe epätäydellisesti tai täydellisesti. Mikäli liuottamiseen ei käytetä fluorivetyhappoa, jää jäljelle flogopiitin silikarunko. Flogopiitin liuotusmenetelmä on esitetty suomalaisessa patentissa 66821.

Nyt on yllättäen havaittu, että pinnoitettuja levymäisiä silikaattiosasia voidaan valmistaa siten, että ensin valmistetaan substraatista ja pinnoitteesta koostuva pinnoitettujen silikaattiosasten esiaste, jossa pinnoite on happoihin niukaliukoinen tai edullisesti happoihin liukenematon, ja näin saatuja osasia liuotetaan mineraalihapolla mahdollisesti yhdessä jonkin hapettimen kanssa, jolloin substraatti liukenee siten, että silikarunko jää kokonaan liukenematta.

Erityisesti keksinnössä käytetään flogopiittikiillettä, jonka pintaan saostetaan titaanidioksidia. Titaanidioksidikerros on niin paksu, että saatu pigmentti heijastaa esim. hopeista väriä. Näin saatu tuote kalsinoidaan.

Jos näin saatua pigmenttiä ja muskoviittipohjalle valmistettua pigmenttiä verrataan keskenään, havaitaan selvä ero. Flogopiittipohjainen pigmentti on selvästi ruskehtava valkoisen pinnan päällä olevassa maalikalvossa kun taas muskoviittipohjainen ei ole. Ruskea väri johtuu flogopiitin sisältämästä raudasta.

Kyseessä olevan keksinnön avulla on mahdollista valmistaa flogopiittipohjaa käyttäen pigmentti, joka ei ole valkoista taustaa vasten ruskea vaan väritön. Tämä perustuu siihen, että flogopiitin sisältämä rauta liuotetaan pois hapon avulla. Liuotusprosessissa käytetään jotain mineraalihappoa kuten rikkihappoa, typpihappoa tai suolahappoa, mutta ei fluorivetyhappoa, koska se liuottaa flogopiitin täydellisesti, jolloin pigmenttihiukkasesta tulee ontto ja helposti mureneva. Käytettäessä rikkihappoa flogopiitista jää jäljelle silika-

runko liukenematta. Tämä tekee pigmenttiosaset vahvemmiksi verrattuna onttoihin pigmenttiosasiin, ja näin saadaan peittävä ja kirkas helmiäispigmentti.

Kationien liukoisuuden lisäämiseksi voidaan käyttää mineraalihapon lisäksi hapettimena typpihappoa tai jotain muuta tunnettua hapetinta.

Titaanidioksidilla pinnoitetut silikaattiosaset valmistetaan tunnetuilla titaanidioksidi-kiillehelmiäispigmenttien valmistusmenetelmillä mahdollisimman kiiltäviksi hopean, kullan tai interferenssiväreiksi; punainen, sininen, violetti ja vihreä. Lisäksi värejä voidaan vahvistaa saostamalla muita metallioksideja helmiäispigmenttien pintaan. Substraattina käytetään flogopiittia, tai muuta liukoista kiillettä, josta liuotetaan kationit Mg, Al, K ja Fe epätäydellisesti tai täydellisesti. Raudan liukoisuuden parantamiseksi happoliuokseen lisätään hapetinta, esim. typpihappoa, nitraatteja tai vetyperoksidia tai muita tunnettuja hapettimia. Edullisesti käytetään kuitenkin typpihappoa. Tärkeää liuottamisen kannalta on riittävän miedot olosuhteet, jotta silikarunko säilyisi yhtenäisenä tukeaa antamassa titaanidioksidikuorelle.

Happoina käytetään mineraalihappoja, jotka eivät liuota pinnoitetta eivätkä silikarunkoa mutta liuottavat haluttuja määriä kationeja, esim. kullanvärissä on edullista, että rauta jää liukenematta ja hopeanvärissä ja vaaleissa värisävyissä häiritsevä raudan aiheuttama keltaisuus liuotetaan täydellisesti. Edullisesti mineraalihappona käytetään rikkihappoa. Fluorivetyhappoa ei voida käyttää, koska se liuottaa flogopiitin täydellisesti. Liuotettujen kationien määrä on riippuvainen happokonsentraatioista, lämpötilasta ja käytetystä liuotusajasta. Mineraalihappoja käytetään konsentraatiossa 0,1-70 %, edullisesti 1-30 %. Liuotus suoritetaan alhaisessa

lämpötilassa, joka on alle 100°C , edullisesti $20-100^{\circ}\text{C}$ ja liuotusaika on 2-30 tuntia.

Kiintoaine erotetaan lietteestä, pigmentti pestään vedellä ja tarvittaessa neutraloidaan pesun lopussa, sekä suoritetaan kuivaus. Tuote on helposti valuvaa eikä vaadi lisäjauhatusta tai luokitusta. Tuloksena on helmiäisväri, joka on 3-4 kertaa niin peittävä kuin alkuperäinen pigmentti, jota aloitettiin liuottaa hapoilla.

Eräänä menetelmän etuna on, että helmiäispigmentin lopputuote on vähemmän riippuvainen luonnon mineraalien värien vaihtelusta. Pigmenteillä saavutetaan myöskin parempi helmiäiskiilto pienemmällä käyttömäärällä kuin vaalean muskoviitin päälle titaanidioksidia pinnoittamalla saaduilla helmiäispigmenteillä. Pigmenttejä voidaan käyttää helmiäispigmenttien tavoin maaleissa, muoveissa ja kosmetiikassa. Pigmenttien peittokyky kasvaa happoliuotuksella noin kaksinkertaiseksi, joten käyttömäärää voidaan huomattavasti pienentää. Lisäetuna voidaan todeta, että pigmentit eivät laskeudu maaleissa, muoveissa ja kosmetiikassa tiiviiksi kakuksi kuten titaanidioksidilla pinnoitettu helmiäinen, mikäli ei käytetä laskeutuksenestoainetta.

Kalsinoidun flogopiitin tyypillinen koostumus on seuraava:

SiO_2	41,4 %
Al_2O_3	10,1 %
Fe_2O_3	4,9 %
FeO	5,7 %
MgO	25,3 %
K_2O	10,8 %
Na_2O	0,1 %
CaO	0,1 %
TiO_2	0,4 %
P_2O_5	0,1 %
F	1,1 %

Piidioksidi, SiO_2 , on ainoa komponentti, joka ei liukene mineraalihappoon. Poikkeuksena on fluorivetyhappo, johon se liukenee. Näin ollen flogopiitista on mahdollista liuottaa 58,6 % mineraalihapolla, joka ei ole fluorivetyhappo. Sen jälkeen kun flogopiitti on pinnoitettu, flogopiitin täydellinen liuotus on hyvin vaikeaa. Jäljelle jää yleensä vähintään 5 % muita oksideja. Näin ollen substraatista jää jäljelle noin 53 %, mikäli liuotus on ollut voimakas.

Mikäli pinnoitettu flogopiitti sisältää 50 % pinnoitetta ja flogopiitista jää liuotuksen jälkeen jäljelle vain SiO_2 -runko, on saadun tuotteen flogopiittipitoisuus 37 %. Yli 50 % pinnoitemääriä ei yleensä käytetä.

Seuraavassa on keksintöä valaistu esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

46 g TiO_2 -pinnoitettua kiillettä lietettiin 460 ml:aan ionivaihdettua vettä. TiO_2 -pinnoitettu kiille sisälsi 16,8 % TiO_2 ja 83,2 % flogopiittia. TiO_2 -pinnoitetun kiilteen rautapitoisuus oli 4,9 % ja SiO_2 -pitoisuus 37,5 %. Lietteeseen lisättiin 45 ml 95 % rikkihappoa ja 23 ml 30 % typpihappoa. Lietteiden H_2SO_4 -pitoisuus oli 14 % ja HNO_3 -pitoisuus oli 3,9 %.

Lietteiden lämpötila nostettiin 90°C :een 50 min. aikana. Kun liete oli saavuttanut 90°C lämpötilan, annettiin sen sekoittua 20 tuntia. Liuotuksen jälkeen pigmentti otettiin talteen suodattamalla, pestiin ja kuivattiin.

Pigmentti sisälsi TiO_2 26,9 %, Fe 0,7 % ja SiO_2 62,6 %.

Esimerkki 2

50 g TiO_2 -pinnoitettua kiillettä lietettiin 250 g:aan vettä. TiO_2 -pinnoitettu kiille sisälsi 16,8 % TiO_2 ja 83,2 %

flogopiittia. TiO_2 -pinnoitettu kiille sisälsi rautaa 4,9 % ja piidioksidia 37,5 %. Lietteeseen lisättiin 79,1 g 95,6 % rikkihappoa. Rikkihappopitoisuus oli täten 23,2 %.

Lietteen lämpötila kohotettiin 90°C :een. Kun liete oli saavuttanut 90°C lämpötilan, annettiin sen olla tässä lämpötilassa 20 h 30 min.

Pigmentti otettiin talteen suodattamalla. Pesun ja kuivauksen jälkeen se sisälsi TiO_2 26,1 %, Fe 1,0 % ja SiO_2 59,8 %.

Liuotusprosessin avulla saadaan ruskeasävyisestä pigmentistä lähes valkoinen tai hopeinen pigmentti. Aikaansaatu värin muutos voidaan mitata värimittarilla, joka menetelmä on esitetty teoksessa Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. painos, vol. 6, John Wiley & Sons, 1979.

Väri mitattiin esimerkeissä 1 ja 2 kuvatuissa liuotuksissa saaduista pigmenteistä ja liuottamattomasta titaanidioksidilla pinnoitetusta flogopiitista. Mittaus tehtiin lateksikalvosta.

Visuaalisen havainnon ja mittauksen perusteella voitiin todeta, että ruskeasävyinen pigmentti muuttui selvästi valkoisemmaksi ja heijastavammaksi. Tulokset on esitetty taulukossa 1, jossa L on vaaleusmuuttuja, ja a ja b ovat kromaattisuuskoordinaatteja ja väripoikkeama ΔE lasketaan kaavalla:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}^{1/2}$$

Taulukko 1

	[*] L	[*] a	[*] b	[*] E
Titaanidioksidilla pinnoitettu flogopiitti	90,3	2,5	11,8	13,6
Esimerkin 1 pigmentti	98,7	0,1	3,1	5,6
Esimerkin 2 pigmentti	99,2	0,1	3,8	6,4

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä pinnoitettujen levymäisten silikaattiosasten valmistamiseksi, jossa menetelmässä valmistetaan substraattista ja pinnoitteesta koostuva pinnoitettujen silikaattiosasten esiaste, jossa pinnoite on happoon niukkaliukoinen tai edullisesti happoihin liukenematon, tunnettu siitä, että näin saatuja osasia liuotetaan mineraalihapolla mahdollisesti yhdessä jonkin hapettimen kanssa, jolloin substraatti liukenee siten, että silikarunko jää kokonaan liukenematta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että substraatti on osittain mineraalihappoon liukeneva, edullisesti flogopiitti, ja pinnoiteaineena on mineraalihappoihin liukenematon metallioksidi, edullisesti titaani-dioksidi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mineraalihappona käytetään edullisesti rikkihappoa ja hapettimena typpihappoa, nitraatteja tai vetyperoksidia, edullisesti typpihappoa.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mineraalihapon konsentraatio on 0,1-70 %, edullisesti 2-30 %.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että liuotus suoritetaan alle 100 °C lämpötilassa, edullisesti 50-100 °C lämpötilassa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ytbelagda skivlika silikatpartiklar, vid vilket förfarande framställs en prekursor av ytbelagda silikatpartiklar bestående av substrat och ytbeläggning vari ytbeläggningsen är svårlöslig i syror eller företrädesvis olöslig i syror, **kännetecknat** av att de så erhållna partiklarna löses med en mineralsyra möjligtvis tillsammans med en oxidant, varvid substratet löser sig så att silikatskelettet blir helt olöst.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att substratet är delvis i mineralsyror lösbart, företrädesvis flogopit, och som ytbeläggningssämnet används en i mineralsyror olöslig metalloxid, företrädesvis titandioxid.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att som mineralsyra används företrädesvis svavelsyra och som oxidant salpetersyra, nitrater eller väteperoxid, företrädesvis salpetersyra.
4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att mineralsyrans koncentration är mellan 0,1 och 70 %, företrädesvis mellan 2 och 30 %.
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att lösningen utförs vid en temperatur under 100 °C, företrädesvis vid en temperatur mellan 50 ° och 100 °C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 192 691 (C 09 C 1/00).