



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85157

(11) Patentansökan för ett förfarande för framställning av ett transparent metalloxidpigment

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 09C 1/00, 1/28, 3/06

| | |
|--|----------|
| (21) Patentihakemus - Patentansökning | 886018 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 28.12.88 |
| (24) Alkuperäisyys - Löpdag | 28.12.88 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 29.06.90 |
| (44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 29.11.91 |

(71) Hakija - Sökande

1. Kemira Oy, Helsinki, FI; Espoon tutkimuskeskus, PL 44, 02271 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Vapaaoksa, Pekka Juhani, Preiviiki, 28660 Pori, (FI)
2. Eskelinen, Pekka Juhani, Mehiläisentie 11, 28200 Pori, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä transparentin metallioksidipigmentin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av ett transparent metalloxidpigment

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4192691 (C 09C 1/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään transparentin metallioksidipigmentin valmistamiseksi, jossa transparentilla metallioksidilla päällystetyistä piidioksidipohjaisista hiukkasiesta liuotetaan pois oleellinen osa piidioksidista ja menetelmällä valmistettuun transparenttiin metallioksidipigmenttiin. Tekniikan tason mukaisissa uuttomenetelmissä ongelmana on, että uutossa liukenee myös osa metallioksidista, jolloin syntyy metallioksidikerrokseen interferenssiväriä heikentäviä paksuusvaihteluja. Lisäksi tunnetuissa menetelmissä käytetään hankalasti käsiteltäviä ja ympäristölle haitallisia uuttokemikaaleja. Nämä ongelmat on esillä olevan keksinnön avulla ratkaistu siten, että liuotukseen valitaan sellaiset hiukkaset, joiden piidioksidiosa on emäkseen oleellisesti liukoinen ja metallioksidiosa on emäkseen oleellisesti liukenematon, ja liuotus suoritetaan emäksellä. Piidioksidipohjaiset hiukkaset voidaan valita alunperin emäkseen liukoisista hiukkasiesta tai ne voidaan tehdä emäliukoiseksi uuttamalla esim. mineraalihanalla.

Emäsuutolla saatujen metallioksidihukkasten muoto vastaa fragmentaarisesti piidioksidipohjaisten hiukkasten ulkopinnan muotoa ja ne ovat yksittäisten umpinaisten levyjen tai hiutaleitten muodossa.

Uppfinningen gäller en metod för framställning av ett transparent metalloxidpigment, i vilken en väsentlig del av kiseldioxiden bortlöses från kiseldioxidbaserade partiklar, som belagts med transparent metalloxid, och ett medelst metoden framställt transparent metalloxidpigment. I extraktionsmetoder enligt teknikens ståndpunkt föreligger problemet att även en del av metalloxiden löses vid extraktionen, varvid metalloxidskiktet får tjockleksvariationer, som försvagar interferensfärgerna. Dessutom nyttjar kända metoder svårhanterliga och skadliga extraktionskemikalier. Dessa problem har i föreliggande uppfinning lösts så, att till extraktionen valts partiklar, vars kiseldioxidandel är väsentligen baslöslig och metalloxidandel väsentligen olöslig i bas, och extraktionen genomförs med bas. De kiseldioxidbaserade partiklarna kan väljas bland ursprungligen baslösliga partiklar eller så kan de göras baslösliga genom extraktion t.ex. med mineralsyra. Formen på de medelst basextraktion erhållna metalloxidpartiklarna motsvarar fragmentariskt formen på ytan av de kiseldioxidbaserade partiklarna och de föreligger i form av enskilda slutna flak eller flingor.

Menetelmä transparentin metallioksidipigmentin valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää transparentin metallioksidipigmentin valmistamiseksi, jossa transparentilla metallioksidilla päällystetyistä piidioksidipohjaisista hiukkasiesta liuotetaan pois oleellinen osa piidioksidista.

Transparenttien metallioksidien avulla on yritetty aikaansaada helmiäisvaikutusta, interferenssiväriä ja värikirkkautta kerrostamalla ne kooltaan ja muodoltaan sopivien piidioksidipohjaisten hiukkasten pinnalle. Siten helmiäispigmenttiä on valmistettu päällystämällä kerrossilikaatti-, kuten kiillehiukkasia ohuella kerroksella transparenttia metallioksidia, kuten anataasi- tai rutiilikidemuodossa olevaa titaanidioksidia. Tällöin ongelmana on kuitenkin ollut se, että useimmat kiilteen tapaiset kerrossilikaatit ovat liian tummia voidakseen toimia metallioksidipigmentin alustana. Vaaleammat kiillelajit, kuten muskoviitti, ovat tummia kiillelajeja harvinaisempia ja siten myös kalliimpia. Kerrossilikaatit myös tummenevat siinä kalsinointiprosessissa, jota käytetään metallioksidipäällysteisen kiilletuotteen valmistuksessa.

Transparentilla metallioksidilla päällystetyillä kiilteillä ja muilla kerrossilikaateilla on myös se haitta, että ne ovat liian raskaita dispergoituakseen ja orientoituakseen sopivalta tavalla pinnoitteeseen. Niillä saadut interferenssi- ja heijastusvärit ovat usein liian heikkoja hiukkasten huonon orientoinnin ja/tai liian laajan värijakautuman takia. Lisäksi kiillehiukkasia on vaikea jauhaa sopivaan helmiäispigmenttikokoon.

Kerrostettaessa transparenttia metallioksidia kvartsi- tai lasityyppisille hiukkasille alustan tuottamat väriongelmat eivät ole niin suuret. US-patenttijulkaisusta 3 331 699 ilmenee kuitenkin, ettei tarttuminen tapahdu suoraan alustaan, vaan toisen metallin, kuten tinaoksidin, välityksellä. Tämä välityskerros saattaa puolestaan tuottaa väriongelmia. Lisäksi kvartsi- ja lasityyppiset hiukkaset ovat yhtä raskaita kuin kiillehiukkaset ja aiheuttavat siten nekin yllämainittuja dispergoitumis- ja orientoitumisongelmia.

Edellä mainitut ongelmat on pyritty ratkaisemaan US-patenttijulkaisussa 4 192 691. Siinä esitetään metallioksidilla päällystettyjen muskoviittihiukkasten käsittelyä korotetussa lämpötilassa vesipitoisen happoliuoksen kanssa, joka sisältää fluorivetyhappoa ja mineraalihappoa, kunnes toivottu muskoviittikiillemäärä on uutettu pois. Oleellisesti ytimetön pigmentti on hyvin dispergoituva ja interferenssiväriiltään kirkkaampi kuin käsittelymätön pigmentti. Tällä tunnetulla menetelmällä, jossa käytetään erittäin vahvaa happoyhdistelmää, pystytään tehokkaasti uuttamaan kiillettä pois transparenttila metallioksidilla päällystetyistä kiillehiukkasista. Haittana on kuitenkin se, että vahva happoyhdistelmä myös liuottaa titaanioksidia. Tämä pätee erityisesti anataasikidemuodossa olevaan titaanioksidiin, jonka muodostama kerros ohenee niin paljon, että pigmentin interferenssiväri muuttuu käsittelyn johdosta. Tällöin on hyvin vaikeaa säätää uuttoprosessia niin tarkasti, että saadaan toivottu väri. Lisäksi prosessissa syntyy runsaasti hankalasti käsiteltävää fluoridijätettä.

FI-hakemus 871 644 esittää menetelmää metallioksidipäälysteisiin kiille- tai muihin levymäisiin silikaattihiukkasiin perustuvan helmiäispigmentin valmistamiseksi, jossa valmistetaan kiille- tai muista levymäisistä silikaattihiukkasista ja metallioksidipäälysteestä sellainen pinnoitettujen kiille- tai muiden levymäisten silikaattihiukkasten esiaste, jossa metallioksidipinnoite on happoon niukkaliukoinen tai liukenevaton, ja liuotetaan näin saatuja kiille- tai muita levymäisiä silikaattihiukkasia mineraalihapolla, mahdollisesti yhdessä jonkin hapettimen kanssa. Tällöin kiille- tai muu levymäinen silikaattihiukkassubstraatti liukenee osittain happoon siten, että jäljelle jää metallioksidipäälysteiset, oleellisesti kationittomat ja huokoiset kiille- tai muiden silikaattihiukkasten piidioksidirungot.

Tällainen, osittaiseen uuttamiseen perustuva menetelmä on keksitty siksi, että mineraalihappokäsittely poistaa tummien kiillelajien, kuten flogopiitin, väriä aiheuttavat kationit, esim. raudan. Piidioksidirungot on tahallaan jätetty uuttamatta, koska niiden uuttamiseen olisivat liittyneet edellä mainitut haitat ja lisäksi piidioksidirungolla varustetut pigmenttihiukkaset ovat vahvemmat kuin ontot metallioksidihukkaset. Kuitenkin saadut pigmentit saattavat olla joihinkin tarkoituksiin liian raskaita ja niiden interferenssivärit liian heikkoja toivotun helmiäisvaikutuksen aikaansaamiseksi. Lisäksi pigmenttihiukkasia, joissa on piidioksidirunko jäljellä, on vaikea jauhaa sopivaan helmiäispigmenttikokoon.

Edellä esitettyihin, tekniikan tason mukaisiin ratkaisuihin liittyy siis paljon haittoja ja lisäksi ne ovat sovellutusalueeltaan liian suppeat. Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä transparentin metallioksidipigmentin valmistamiseksi, jonka avulla mainitut haitat voidaan poistaa. Keksinnölle on siten pääasiassa tunnusomaista se, mitä sanotaan patenttivaatimusten tunnusmerkkiosassa.

On siis oivallettu, että transparentti, oleellisesti metallioksidista muodostuva pigmentti voidaan valmistaa valitsemalla transparentilla metallioksidilla päällystetyt piidioksidipohjaiset hiukkaset siten, että piidioksidiosa on emäkseen oleellisesti liukoinen ja metallioksidiosa on emäkseen oleellisesti liukenematon, ja liuottamalla sitten pois oleellinen osa piidioksidista emäksellä. Keksintö siis tarkoittaa sitä, että valitsemalla sopiva piidioksidipohjainen alusta tai käsittelemällä sitä sopivalla tavalla emäsluukoisuuden aikaansaamiseksi, voidaan piidioksidi liuottaa pois yksinkertaisella emäsuutolla. Keksinnön mukaisella menetelmällä päästään siis eroon tekniikan tason mukaisesta fluorivetyhappoliuotuksesta ja sen mukanaan tuomista haitoista.

Esillä olevan keksinnön erään suoritusmuodon mukaan menetelmässä käytettävät piidioksidipohjaiset hiukkaset ovat alunperin emäsluukoista materiaalia. Tällaisia yhdisteitä ovat puhtas piidioksidi ja sellaiset silikaattirakenteet, joissa on vähän kationeja. Materiaalit saatetaan sulasta tilasta tai liuoksesta toivottuun hiukkaskokoon ja -muotoon, jonka jälkeen ne päällystetään emäkseen liukenemattomalla metallioksidikerroksella esim. saostamalla ja kalsinoimalla, jolloin ne voidaan esillä olevan keksinnön mukaisesti uuttaa emäksellä.

Esillä olevan keksinnön erään toisen suoritusmuodon mukaan menetelmässä käytettävät piidioksidipohjaiset hiukkaset ovat alussa emäkseen liukenemattomia. Ne päällystetään ensin metallioksidipinnoitteella siten, että metallioksidipinnoite on happoon ja emäkseen oleellisesti liukenematon. Sitten metallioksidipäällysteiset hiukkaset liuotetaan hapolla, edullisesti mineraalihakolla, mahdollisesti yhdessä jonkin hapettimen kanssa. Liuotuksen seurauksena piidioksidipohjaiset hiukkaset muuttuvat emäsluukoisiksi ja piidioksidi voidaan uuttaa pois emäksen avulla.

Tämäntapaista päällystystä ja happouuttoa on käytetty FI-hakemuksessa 871 644 parantamaan pigmenttiä, mutta se, että piidioksidi sen jälkeen olisi poistettavissa yksinkertaisella emäsuutolla, ei ollut silloin vielä tiedossa tai ennakoitavissa. Voidaan siis sanoa, että tämän keksinnön kohteena on myös menetelmä mainitun FI-hakemuksen mukaisten pinnoitettujen silikaattiosasten käsittelymiseksi emäksellä, jolloin päällystys- ja happouuttovaiheet voidaan suorittaa sanotun FI-hakemuksen suojapiiriin kuuluvan suoritusmuodon mukaisesti.

Keksinnön mukainen transparentti metallioksidipigmentti voi olla mitä tahansa sopivaa metallioksidia, kuten anataasi- tai rutiilikidemuodossa olevaa titaanidioksidia, kolmiarvoisen raudan oksidia, zirkoniumoksidia, tinadioksidia, antimonioksidia, kromioksidia, kobolttioksidia, jne. Se voi myös olla oksidien seos, kuten tina/antimonioksidi, antimoni/kromi/titaanidioksidi, titaani/antimonioksidi, koboltti/aluminaatti, yms. Koska tekniikan tason mukainen menetelmä on erityisen haitallinen anataasikidemuodossa olevalle titaanidioksidille, esillä oleva keksintö sopii erityisen hyvin anataasipigmentin valmistukseen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät piidioksidipohjaiset hiukkaset ovat edullisesti levymäisiä tai hiutalemaisiksi piidioksidi-, lasi- tai silikaattihiukkasiksi. Helmiäispigmenttien valmistukseen sopivat erityisen hyvin kiilteen tapaisen kerrossilikaattien hiukkaset tai lasihiukkaset. Tämmäntyyppiset hiukkaset edellyttävät kuitenkin uuttamista hapolla kationien poistamiseksi niistä. Vasta kun oleellinen osa kationeista on poistettu, ne muuttuvat emäliukoisiksi ja ne voidaan poistaa. Koska vaaleiden kiillelajien rakenne ei suosi kationien selektiivistä uuttamista hapolla, keksintöä on edullista soveltaa ns. tummiin kiillelajeihin, kuten flogopiittiin tai biotiittiin. Käytettyjen kiillehiukkasten edullinen leveys on n. 1-300,um ja edullinen paksuus n. 0,1-5,um.

Piidioksidipohjaiset hiukkaset päällystetään metallioksidilla, joka on uuteneesteisiin oleellisesti liukenematon. Oleellisesti liukenemattomalla tarkoitetaan, että metallioksidista liukenee alle n. 30 paino-%, edullisesti alle n. 10 paino-%. Päällystys suoritetaan edullisesti siten, että saostetaan metallioksidin esiaste, esim. hydroksidi, oksihydraatti tai hydroaatti, hiukkasten pinnalle ja kalsinoidaan siten saadut hiukkaset. Kalsinointi voi tummentaa joidenkin hiukkaslajien piidioksidirunkoa jonkin verran, mutta koska esillä olevassa keksinnössä piidioksidi liuotetaan pois, kalsinointivaihe ei aiheuta pigmentille värihaittaa.

Keksinnön siinä suoritussuodossa, jossa emäksen alussa liukenemattomat hiukkaset käsitellään hapolla emäsluokoisuuden aikaansaamiseksi, on edullista käyttää liuotukseen mineraalihappoa, kuten rikkihappoa, suolahappoa tai typpihappoa. Happoliuotus on myös edullista suorittaa yhdessä jonkin hapettimen, kuten typpihapon tai vetyperoksidin kanssa. Hapon konsentraatio on mielellään n. 0,7-70 paino-%, edullisesti n. 1-50 paino-%. Liuotus happoon suoritetaan alle n. 100 C:ssa, edullisesti välillä 20-100 C, ja liuotusaika on edullisesti n. 2-30 tuntia.

Lopullinen keksinnön mukainen transparentti metallioksidipigmentti valmistetaan liuottamalla emäksellä pois oleellinen osa metallioksidipäällysteisten piidioksidipohjaisten hiukkasten piidioksidista. Oleellisella osalla tarkoitetaan vähintään n. 50 paino-% ja edullisesti n. 80 paino-%. Se tapahtuu siten, että ensin valitaan emäsluotukseen sellaiset metallioksidipäällysteiset hiukkaset, joiden piidioksidiytimet ovat emäkseen liukoisia, tai käsitellään metallioksidipäällysteiset hiukkaset niiden ytimen emäsluokoisuuden aikaansaamiseksi. Varsinaiseen emäsluotukseen kelpaa mikä tahansa liuotusvaihtuksen aikaansaava emäs, kuten natriumhydroksidi tai kaliumhydroksidi. Emäksen konsentraatio on mielellään n. 1-30 paino-%, edullisesti n. 5-20 paino-% ja on edullista käyttää

vesiliuosta. Emäsuuton lämpötila voi olla mikä tahansa lämpötila, jossa piidioksidi ja emäs ovat kosketuksessa toistensa kanssa. Edullinen lämpötila on välillä 20-110 °C ja vielä edullisempi välillä 70-90 °C. Uuttoaika on edullisesti välillä 1-16 h, edullisimmin välillä 6-9 h.

Kun tekniikan tason mukaisilla liuotusmenetelmillä saadaan onttoja tai huokoisia pigmenttihiukkasia, esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan transparentti metallioksidipigmentti, jonka hiukkasten muoto vain fragmentaarisesti vastaa piidioksidipohjaisten hiukkasten muotoa niin, että pigmentti on yksittäisten umpinaisten levyjen tai hiutaleiden muodossa. Fragmentaarisuus voi johtua siitä, että liuotus (hapolla ja) emäksellä irrottaa alkuperäisen hiukkasen metallioksidikuoren eri pinnat, jolloin tuloksena on joukko irtonaisia, umpinaisia ja hyvin ohuita levyjä. Kuvassa 1 on esitetty elektronimikroskooppikuvia eri suurennuksilla keksinnön mukaisista titaanidioksidipigmenttihiukkasista, jotka on valmistettu liuottamalla kationit ja piidioksidirunko pois titaanidioksidilla päällystetyistä kiillehiukkasista.

Koska keksinnöllä aikaansaadaan uudenlaisia metallioksidihiuksia, haettu suoja kohdistuu myös niihin. Näitten erillisten umpinaisten levyjen muodossa olevien pigmenttihiukkasten suurin dimensio on edullisesti n. 1-300 μm ja paksuus on mielellään n. 0,001-0,3 μm, edullisesti n. 0,01-0,2 μm. Muuttamalla metallioksidisaostuksen olosuhteita paksuus voidaan säätää määrättyä värisävyä heijastavaksi alle 0,001 μm:n tarkkuudella aina 0,3 μm:n paksuuteen asti.

Keksinnön mukainen transparentti metallioksidipigmentti sisältää edullisesti korkeintaan 10 paino-% piidioksidia. Se sisältää vähintään 60 paino-% ja edullisesti vähintään n. 90 paino-% metallioksidia, joka on esim. titaanidioksidia tai rautaoksidia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä pigmenttahiukkasissa olevien kiteiden koon ja muodon hallinta on myös mahdollista varsin suurella tarkkuudella, jolloin saadaan tuote, joka hyvin selektiivisesti heijastaa määrättyä aallonpituusaluetta. Tällöin myös dekoratiivinen efekti on sovellutuksissa esim. maaleissa tai painoväreissä, toistettavasti helpommin hallittavissa kuin esim. vaikeasti dispergoituvalla mikrokiteisellä titaanidioksidilla.

Verrattuna US-patenttijulkaisun 4 192 691 mukaiseen menetelmään, jossa sivutuotteena syntyy haitallisia fluoriyhdisteitä, esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä synnyttää sivutuotteena vesilasia, joka on harmiton tai jopa hyödyllinen materiaali. Lisäksi tunnetussa menetelmässä metallioksidi syöpyy, jolloin syntyy eripaksuisia, sattumanvaraisia interferenssivärejä heijastavia pigmenttahiukkasia. Esillä olevassa keksinnössä saadaan hiukkasten paksuus tarkoin säädetyksi. Lisäksi tunnetut pigmenttahiukkaset ovat aina onttoja tai huokoisia, kun taas esillä olevan keksinnön mukaiset hiukkaset ovat haluttaessa kompakteja ja tasaisenvärisiä hiutaleita.

Liitteenä olevien esimerkkien mukaisesti voidaan levymäistä metallioksidia valmistaa käyttäen raaka-aineena FI-patenttihakemuksen 871 644 tai esillä olevan hakemuksen patenttiväätömuksen 2 mukaisesti valmistettua levymäistä metallioksidipiidioksidirunkopigmenttiä.

Esimerkki 1

Lietetään 40 g vihreää väriä heijastavaa, titaanidioksidipäällystettyä kiillettä olevaa helmiäispigmenttiä, joka on happokäsitelty, 250 g:aan ionivaihdettua vettä. Lietteeseen lisätään 45 g natriumhydroksidirakeita. Seos lämmitetään 80 C:n lämpötilaan. Lietettä sekoitetaan 5 tunnin ajan em. lämpötilassa. Tämän jälkeen kiintoaine erotetaan suodattamalla ja pestään. Pesty tuote kuivataan 120 C lämpötilassa 16 tuntia. Kemiallinen analyysi paljastaa, että on saatu aikaan hel-

helmiäispigmentti, joka sisältää 93 % TiO_2 ja 4 % SiO_2 . Helmiäisväri on erittäin voimakas ja sävyltään puhdas.

Esimerkki 2

Lietetään 40 g sinistä heijastavaa, happokäsiteltyä titaanidioksidipäällystettyä kiillettä olevaa helmiäispigmenttiä 250 ml:aan natriumhydroksidiliuosta, joka sisältää 180 g/l natriumhydroksidia. Liete lämmitetään 75 °C lämpötilaan. Seosta sekoitetaan 8 tunnin ajan tässä lämpötilassa. Tämän jälkeen pigmentti erotetaan lietteestä suodattamalla ja pestään. Pesty pigmentti kuivataan 110 °C lämpötilassa 20 tuntia. Kemiallisen analyysin mukaan pigmentti sisältää 91 % TiO_2 ja 6 % SiO_2 .

Esimerkki 3

Lietetään 80 g punaista väriä heijastavaa, titaanidioksidipäällystettyä kiillettä olevaa helmiäispigmenttiä 1 000 ml:aan 7,5-%:sta kaliumhydroksidiliuosta. Liete kuumennetaan 85 °C lämpötilaan. Lietettä sekoitetaan 10 tunnin ajan, jonka jälkeen pigmentti erotetaan suodattamalla ja pestään. Tuote kuivataan 20 tuntia 130 °C lämpötilassa. Valmis pigmentti sisältää 89 % TiO_2 ja 6 % SiO_2 . Pigmentin punainen helmiäisväri on hyvin puhdas.

Esimerkki 4

Lietetään 10 g violettiä väriä heijastavaa happokäsiteltyä, titaanidioksidilla päällystettyä kiillettä olevaa helmiäispigmenttiä 250 ml:aan 15-%:ta natriumhydroksidiliuosta. Kuumennetaan seos 70 °C lämpötilaan 5 tunnin ajaksi. Pigmentti erotetaan suodattamalla emäliuoksesta ja pestään suolattomaksi. Kuivaus suoritetaan 110 °C lämpötilassa 20 tuntia. Saatu helmiäispigmentti sisältää 91 % TiO_2 ja 5 % SiO_2 ja heijastaa violettiä helmiäisväriä.

Esimerkki 5

Lietetään 15 g happokäsiteltyä rautaoksidilla pinnoitettua kiillepigmenttiä 500 g:aan ionivaihdettua vettä. Lietteeseen

lisätään 15 g natriumhydroksidirakeita. Liette^on lämpötila kohotetaan 80 C:een. Pigmentti erotetaan 19 h:n kuluttua lietteesta ja pestään. Saatu tuote sisältää 90 % rautaoksidia.

Esimerkki 6

Hopean väriä heijastavaa happokäsiteltyä, titaanidioksidilla päällystettyä kiillepigmenttiä lietetään 15 g 500 g:aan vettä. Lisätään 30 g natriumhydroksidirakeita. Seosta kuumennetaan 80 C:ssä 5 h:n ajan. Pigmentti pestään ja kuivataan. Tuotteen titaanidioksidipitoisuus on yli 90 %. Titaanidioksidi on rutiilimuodossa. Analyysi antoi:

| | TiO ₂ , % |
|------------------------------|----------------------|
| Alkuperäinen kiillepigmentti | 20 - 50 |
| Happouutettu pigmentti | 30 - 60 |
| Emäsuutettu pigmentti | yli 90 |

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä transparentin metallioksidipigmentin valmistamiseksi, jossa transparentilla metallioksidilla päällystetyistä piidioksidipohjaisista hiukkasista liuotetaan pois oleellinen osa piidioksidista, tunnettu siitä, että liuotukseen valitaan sellaiset hiukkaset, joiden piidioksidiosa on emäkseen liukoinen ja metallioksidiosa on emäkseen niukka-liukoinen tai liukenematon, ja liuotus suoritetaan emäksellä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hiukkaset ovat levymäisiä, metallioksidilla päällystettyjä silikaatti- tai lasihiukkasia, jotka on esikäsitelty ytimen emäsluokoisuuden aikaansaamiseksi uuttamalla mineraalihapolla, kuten rikki-, suola- tai typpihapolla, edullisesti yhdessä hapettimen, kuten typpihapon tai vetyperoksidin kanssa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että silikaattihiukkaset ovat kerrossilikaattia, kuten flogopiittia tai biotiittia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hiukkaset ovat metallioksidilla päällystettyjä piidioksidihiukkasia tai metallioksidilla päällystettyjä, oleellisesti kationittomia silikaattihiukkasia.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että transparentti metallioksidi on titaanidioksidi.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että transparentti metallioksidi on rautaoksidi.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että transparentilla metallioksidilla päällystetyt piidioksidipohjaiset hiukkaset on valmistettu saostamalla metalli hydroksidina tai oksihydraattina piidioksidipohjaisten hiukkasten pinnalle ja kalsinoimalla siten saadut hiukkaset.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuotus emäksellä suoritetaan natriumhydroksidilla tai kaliumhydroksidilla.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuotus emäksellä suoritetaan vesiliuoksella, jonka emäksen pitoisuus on 1-30 paino-%, edullisesti 5-20 paino-%.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett transparent metalloxidpigment, i vilket en väsentlig del av kiseldioxiden bortlöses från kiseldioxidbaserade partiklar, som belagts med transparent metalloxid, **kännetecknat** av att sådana partiklar valts till extraktionen, vars kiseldioxiddel är baslöslig och metalloxiddel svåröslig eller olöslig i bas, och extraktionen genomförs med bas.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att partiklarna är skivformiga, metalloxidbelagda silikat- eller glaspartiklar, som förbehandlats för åstadkommande av baslöslighet hos kärnan genom extraktion med mineralsyra såsom svavel-, salt- eller salpetersyra, företrädesvis tillsammans med ett oxidationsmedel såsom salpetersyra eller väteperoxid.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, **kännetecknat** av att silikatpartiklarna är skiktsilikat såsom flogopit eller biotit.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att partiklarna är metalloxidbelagda kiseldioxidpartiklar eller metalloxidbelagda, väsentligen katjonfria silikatpartiklar.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att den transparenta metalloxiden är titandioxid.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att den transparenta metalloxiden är järnoxid.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att de med den transparenta metalloxiden belagda kiseldioxidbaserade partiklarna har framställts genom utfällning av metallen som hydroxid eller oxihydrat på ytan av de kiseldioxidbaserade partiklarna och genom efterföljande kalcinering av de erhållna partiklarna.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att lösningen med bas genomförs medelst natriumhydroxid eller kaliumhydroxid.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att lösningen med bas genomförs med hjälp av en vattenlöening, vare bashalt är mellan 1 och 30 vikt-%, företrädesvis mellan 5 och 20 vikt-%.

