

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5388404号  
(P5388404)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013. 10. 18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 49/08 (2006.01)

C O 1 G 49/08

B

請求項の数 9 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2005-359403 (P2005-359403)  
 (22) 出願日 平成17年12月13日(2005. 12. 13)  
 (65) 公開番号 特開2006-169100 (P2006-169100A)  
 (43) 公開日 平成18年6月29日(2006. 6. 29)  
 審査請求日 平成20年9月4日(2008. 9. 4)  
 (31) 優先権主張番号 102004060044.9  
 (32) 優先日 平成16年12月14日(2004. 12. 14)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 505422707  
 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ  
 ーハー  
 ドイツ・50569・ケルン・ケネディプ  
 ラッツ・1  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチックおよび建材を着色するための色の濃さが濃い還元ーおよび酸化ー安定な黒色酸化鉄  
 顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・高密度ポリエチレン(HDPE)への組み込み時に、260 で0.7未満のDIN 53772およびDIN 6174による色ずれ E\*を有し、かつ、  
 ・IMCO試験による140 での酸化に対して安定であり、  
 ・DIN 53235パート1および2による色の深み特性B1/9について1.9より大きい拡大比を有し、かつ、  
 ・-3.9未満の、L64中での還元で測定される、DIN 6174によるb\*値を有する

黒色酸化鉄顔料。

【請求項 2】

HDPEへの組み込み時に、300 で1.5未満のDIN 53772およびDIN 6174による色ずれ E\*を有する、請求項1に記載の黒色酸化鉄顔料。

【請求項 3】

HDPEへの組み込み時に、300 で1.2未満のDIN 53772およびDIN 6174による色ずれ E\*を有する、請求項1または2に記載の黒色酸化鉄顔料。

【請求項 4】

-4.3未満の、L64中での還元で測定される、DIN 6174によるb\*値を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の黒色酸化鉄顔料。

【請求項 5】

10

20

H D P E への組み込み時に、260 で0.5未満のD I N 53772およびD I N 6174による色ずれ E \* を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の黑色酸化鉄顔料。

【請求項6】

黑色酸化鉄顔料の前駆体を製造し、凝集させ、そして次に加熱システムで熱処理することを含み、

前記熱処理が、循環流動床を用いて行われ、

前記循環流動床内において、前記黑色酸化鉄顔料の前駆体が、下から上の方へ導かれるガス混合物によって流動化されてガス/固体混合物の流れが形成され、この場合において、次の組成：

- スチーム含有率 30～50容量%、
- 二酸化炭素含有率 2～10容量%、
- 酸素含有率 0.5～4容量%、
- 一酸化炭素含有率 0.1～1容量%
- 残りの割合の窒素であって、SO<sub>2</sub>および/またはNO<sub>x</sub>を含むかまたは含まないもの

を有するガス混合物が用いられる、請求項1～5のいずれか一項に記載の黑色酸化鉄顔料の製造方法。

【請求項7】

前記熱処理が、300～1000 の温度で行われ、

前記加熱システムでの顔料の平均滞留時間が、3分～60分である、請求項6に記載の黑色酸化鉄顔料の製造方法。

【請求項8】

請求項6または7に記載の方法によって製造された、請求項1～5のいずれか一項に記載の黑色酸化鉄顔料。

【請求項9】

無機または有機分散系を着色するためのならびにペイントおよび仕上げ剤、コーティング剤、建材、プラスチックおよび紙工業の製品、食品および製薬工業の製品を着色するための、請求項1～5および8のいずれか一項に記載の黑色酸化鉄顔料、または請求項6または7の方法によって得られた黑色酸化鉄顔料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色の濃さが濃い還元 - および酸化 - 安定な黑色酸化鉄顔料、その製造ならびにその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

黑色酸化鉄顔料は、磁気構造を有する二価および三価の鉄の酸化物よりなる。それらは、例えば、(特許文献1)、実施例1に記載されているように、鉄(II)塩溶液から一段階または二段階沈殿法によってか、または金属鉄でニトロベンゼンを還元するラウ(Laux)法(非特許文献1)、および(特許文献2))によってかのどちらかで製造される。その処理が(特許文献3)に記載されている、鉄および酸素を実質的に含む、洗浄、濾過、固体/液体分離およびまた極めて品質の悪いバッチなどの分野での廃水から得られるペースト(以下廃水ペーストと呼ばれる)の水性処理もまた黑色酸化鉄顔料につながる。こうして得られる黒色顔料は一般に、望ましくない茶色みがかかった色調を有する。

【0003】

酸化に対する粉末の黑色酸化鉄の安定化は、(特許文献4)に記載されているような化学的後処理によって達成することができる。これは顔料を安定化するが、色特性は悪影響を受ける傾向があり、顔料のエコロジーは正の影響を受けなかった。(特許文献5)に記載されているような、不活性条件下でロータリーキルン中での黒色顔料の熱処理の方法が

10

20

30

40

50

それ故開発された。不活性条件下で加熱は行われないが、わずかに酸化性条件下で行われる、この方法のさらなる改善が（特許文献6）に記載されている。

【0004】

（特許文献5）は、ニトロベンゼン還元法によって製造され、非酸化性雰囲気下で200～800で温度処理にさらされる黒色酸化鉄顔料を記載している。色の濃さが濃い黒色酸化鉄顔料をそれによって得ることができる。さらに、色質は、所望の方法で茶の色調の減少および青の色合いが増すことによって改善される。負の低い $b^*$ 値によって特徴づけられる青みがかった色調は、それが所望の深い黒色印象をもたらすので、ユーザーにとって特に興味深いものである。正の高い $b^*$ 値を有する黒色顔料は、特に原色用途で望ましくない茶色みがかった外観を有する。 $b^*$ 値の測定方法は実施例で述べられる。しかしながら、実際には、該方法は酸化に対する完全に満足できる安定性を持たない黒色酸化鉄顔料を与えることが分かった。言い換えれば、80より上の温度での比較的大量の顔料の貯蔵は、熱蓄積の結果として顔料の酸化変化が起こるかもしれないので避けなければならない。

10

【0005】

鉄（II）塩溶液から一段階または二段階沈殿法によって得られる顔料（例えば（特許文献1）、実施例1に記載される顔料を参照されたい）は、プラスチックの着色で還元に対して必要とされる安定性を示すが、安全な輸送にとっておよび取扱いに関して十分に酸化安定ではない。（特許文献7）はそれ故、ニトロベンゼン還元法によって得られる黒色酸化鉄顔料が弱酸化性雰囲気中で400～800、好ましくは600～700の温度で加熱され、場合により粉碎されるべきであると提案した。酸化性雰囲気は、空気中の酸素で0.1～3容量%、好ましくは0.3～1.0容量%の酸素レベルに最も有利に調節することができる。

20

【0006】

所望の色特性および酸化に対する良好な安定性を有する黒色酸化鉄顔料は、上記の方法で得ることができる。

【0007】

熱可塑性樹脂の着色で、通常の黒色酸化鉄顔料は望ましくない色ずれを示す。 $E^*$ 値によって特徴づけられるこの色ずれは、プラスチック溶融物で還元性環境によって引き起こされ、黒色酸化鉄顔料は還元に対して十分に安定ではない。 $E^*$ 値の測定方法は実施例で述べられる。

30

【特許文献1】独国特許出願公開第2 618 058 A1号明細書

【特許文献2】独国特許発明第518 929 C1号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第3 518 093 A1号明細書

【特許文献4】独国特許出願公開第2 625 106 A1号明細書

【特許文献5】独国特許出願公開第3 620 333 A1号明細書

【特許文献6】独国特許出願公開第3 910 783 A1号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第096 885 A1号明細書

【非特許文献1】ウルマン工業化学百科辞典（Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry]）、第4版、第18巻、バインハイム（Weinheim）、フェアラク・ヘミー（Verlag Chemie）、1979年、603ページ

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

それ故、輸送および取扱いにとって必要な酸化に対する安定性と所望の濃い色の濃さおよびできるだけ青っぽい色調とを同時に有する、還元が必要とされる良好な安定性を有する黒色酸化鉄顔料を提供することが本発明の目的である。

【0009】

50

この目的は、

- ・HDP Eへの組み込み時に、260 で0.7未満の、好ましくは0.5未満のD I N 53772およびD I N 6174による色ずれ  $E^*$ を有する、かつ、
  - ・IMCO試験による140 での酸化に対して安定である、かつ、
  - ・D I N 53235パート1および2による色の深み特性B 1 / 9について1.9より大きい拡大比( *e x t e n s i o n r a t i o* )を有する
- 黒色酸化鉄顔料の形で達成された。

【0010】

HDP Eへの組み込みのケースでの色ずれ  $E^*$ 、IMCO試験による酸化に対する安定性および色の深み特性B 1 / 9についての拡大比の測定方法は実施例で述べられる。

10

【0011】

黒色酸化鉄顔料は通常、HDP Eへの組み込み時に、300 で1.5未満の、好ましくは1.2未満のD I N 53772およびD I N 6174による色ずれ  $E^*$ を有する。

【0012】

顔料は通常、-3.9未満の、好ましくは-4.3未満の、L 64中での還元で測定される $b^*$ 値を有する。 $b^*$ 値の測定方法は実施例で述べられる。

【0013】

黒色酸化鉄顔料は通常、 $5 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の、好ましくは $7 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積(BET)を有する。比表面積(BET)の測定方法は実施例で述べられる。

20

【0014】

黒色酸化鉄顔料は通常、 $0.4 \sim 2.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ の、好ましくは $0.6 \sim 1.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ のかさ密度を有する。かさ密度の測定方法は実施例で述べられる。

【0015】

黒色酸化鉄顔料は通常、 $0.5 \sim 3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ の、好ましくは $0.8 \sim 1.6 \text{ g} / \text{cm}^3$ の重装かさ密度を有する。重装かさ密度の測定方法は実施例で述べられる。

【0016】

黒色酸化鉄顔料は通常、 $1.0 \sim 4 \mu\text{m}$ の、特に $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の容量分布に基づく平均粒径を有する。容量分布に基づく平均粒径の測定方法は実施例で述べられる。

【0017】

黒色酸化鉄顔料は通常、 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の、特に $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の表面分布に基づく平均粒径を有する。表面分布に基づく平均粒径の測定方法は実施例で述べられる。

30

【0018】

黒色酸化鉄顔料は通常、2.0～3.6の、好ましくは2.4～3.0の $\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})$ 比を有する。 $\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})$ 比の測定方法は実施例で述べられる。

【0019】

黒色酸化鉄顔料は通常、10～30gの油/100gの黒色酸化鉄顔料の油量を有する。油量の測定方法は実施例で述べられる。

【0020】

黒色酸化鉄顔料は好ましくは、L 64中での還元で測定されて、バイフェロックス(Bayferrox)(登録商標)318より少なくとも15%色の濃さが濃い。黒色酸化鉄顔料は、D I N 53235パート1および2による色の深み特性B 1 / 9について1.9より大きい拡大比を有する

40

【0021】

本発明はまた、黒色酸化鉄顔料の前駆体が製造され、凝集され、次に加熱システムで熱処理されることを特徴とする、黒色酸化鉄顔料の製造方法にも関する。

【0022】

黒色酸化鉄顔料の前駆体は好ましくは、

- a)鉄塩溶液のアルカリ性化合物との反応および酸化(沈殿法)、

50

b) 金属鉄の酸化含有化合物での酸化(ペニマン(Penniman)法)、  
c) ニトロベンゼンでの酸化(ニトロベンゼン還元法)、または  
d) 鉄/鉄化合物および酸素を実質的に含む副生物または廃棄物(廃水ペースト)の単離およびワーキング・アップ  
によって製造される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

黒色酸化鉄顔料の前駆体の例としては、例えば、針鉄鉱、ヘマタイト、磁鉄鉱、レピドクロサイトおよび様々な酸化状態の(例えば廃水処理からの)特性化できない水酸化鉄ならびにそれらの混合物などのすべての酸化鉄または水酸化鉄変性物が挙げられる。

10

【0024】

黒色酸化鉄顔料の前駆体は好ましくは0.05~10mmの平均粒径に凝集される。

【0025】

凝集は好ましくは水-、P-、Si-またはリグニンスルホネート-含有バインダーまたはこれらバインダーの組合せなどのバインダーを用いて行われる。

【0026】

熱処理は好ましくは300~1000の、特に600~850の温度で行われる。

【0027】

加熱システムでの顔料の平均滞留時間は好ましくは3分~60分、特に4分~40分である。

20

【0028】

熱処理は、黒色酸化鉄顔料の前駆体の化学組成および物理的性質に応じて、好ましくはわずかに還元性の、不活性のまたはわずかに酸化性の雰囲気で行われる。熱処理は好ましくはわずかに酸化性条件下で行われる。本発明との関連で、わずかに酸化性条件は、乾燥プロセスガスを基準にして、0.0~0.5%、好ましくは0.1~0.3%の一酸化炭素含有率で、0.5~3.5%、好ましくは1.5~2.5%の酸素含有率を意味する。

【0029】

酸化は好ましくは酸化剤として酸素含有ガスを用いて行われる。

【0030】

加熱システムは好ましくは、ガス/固体混合物が形成されて第1装置を底部から最上部へ貫流するように、かつ、ガスおよび固体成分が次に、場合により第2の下流装置で、互いに分離されるように、下から上の方へ導かれるガス混合物によって前駆体が流動化される第1装置を含む。プロセスガスの連続監視によって、爆発ガス混合物が生じ得る前にプラントのスイッチが切られることが確実になる。

30

【0031】

加熱システムの廃ガス中の酸素の量は好ましくは、通過する鉄のモル当たり0.0001~0.026モルの酸素である。

【0032】

ガス/固体混合物の一部は、好ましくは、第1装置の底部で黒色酸化鉄顔料の製品として除去される。第1装置でのガス/固体比は好ましくは100~1300m<sup>3</sup>(S.T.P.) / 黒色酸化鉄顔料のトンである。

40

【0033】

第1装置での空塔ガス速度は好ましくは0.5~6m/秒である。

【0034】

第1装置は好ましくは循環流動床反応器である。

【0035】

下流装置は好ましくはサイクロンである。本発明との関連で、サイクロンは、遠心分離力または重力の助けを借りてダストまたは液体小滴を分離するための装置(遠心分離器)である。サイクロンは、その最上部中へほこりっぽい空気用の入口パイプが接線方向に突き出ており、そして清浄な空気用の出口パイプが垂直に突き出ている、円錐形に先細りす

50

る底部を有する円筒形容器の原理にある。接線方向に入るガス/ダスト流れは流動化流れを誘発し、より粗いダスト粒子は遠心分離力によってシリンダーの壁へと加速され、そこから重力の結果として底部に沈み、底部からそれらを排出することができる。ダストがなくなった循環ガス渦は、サイクロンの底部でその方向を逆転し、分離原理は $5\mu\text{m}$ 未満の粒径を有する細かいダスト不純物を除去するのに十分ではないので、任意のより細かい粒子と共に出口パイプを通して最上部でサイクロンから出る(レンプ・レキシコン・ヘミー[レンプ・ケミカル・レキシコン]-バージョン2.0、シュトゥットガルト/ニューヨーク、ゲオルグ・ティエ・フェアラーク、1999年(Roempp Lexikon Chemie [Roempp Chemical Lexicon]-Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, 1999))。

10

**【0036】**

反応を良好なガス/固体接触で実施することが有利である。これは流動床反応器、循環流動床、ロータリーキルン、吊り上げブレードを有するロータリーキルンもしくは固定床反応器でまたは当業者に既知の追加的な装置で達成することができる。用いられる装置は、好適な燃料でまたは電気で直接または間接に加熱することができる。

**【0037】**

反応条件、特に酸素および一酸化炭素含有率、反応温度および滞留時間の好適な変動によって、特許請求の範囲に記載される特性を具体的に達成することができる。このように、 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 比はガス雰囲気中のより高いCO含有率の結果として低下し、黒色酸化鉄顔料はより青みの強い形を有する。BET表面積は、反応温度を上げることによって減らすことができる。従って、平均粒径は大きくなる。

20

**【0038】**

好ましい実施形態では、本発明は図1により実施される。循環流動床装置は、

- ・ 反応器(A)、予備分離サイクロン(B1)、出発原料(1)が加えられる予熱ステージ(B2)、およびリサイクルサイクロン(B3)を含むコア装置(I)、
- ・ ダスト分離器(C)、廃ガス焼却炉(D)、廃ガスクラバー(F)、および煙突(G)を含む廃ガス処理装置(II)、
- ・ 例えば、中で天然ガス(2)が燃やされるガスバーナー(H)を含むプロセスガス発生器(III)、
- ・ および、製品(3)が排出される製品冷却器(I)を含む排出装置(IV)

よりなる。

30

**【0039】**

装置は以下でより詳細に説明される。

**【0040】**

反応器(A)、 $1.80\text{m}$ の直径および $18\text{m}$ の高さを有する、例えば上昇管中で $880$ の温度での、例えば、天然ガス(2)の燃焼によって得られる反応ガスはガス分配器を通過する。 $636$ の温度が反応器(A)の最上部で到達される。反応器(A)中に存在する酸化鉄マイクロ顆粒は、 $2.5\text{m/s}$ の空塔速度のプロセスガスによって加速され、予備分離サイクロン(B1)に入る。固体は、予備分離サイクロン(B1)中で熱ガスから分離され、フラップを通過して反応器(A)中へ戻る。加熱されるべき顔料が $3.5\text{t/h}$ で加えられながら、熱ガスは予備分離サイクロン(B1)から予熱ステージ(B2)へ移行する。固体は熱ガスによって加熱され、次にリサイクルサイクロン(B3)へ移行する。リサイクルサイクロン(B3)中で、固体は廃ガスから分離される。固体はリサイクルサイクロン(B3)から反応器(A)へ戻る。固体は反応器(A)から連続的に排出され、例えば、回転管状冷却器のような製品冷却器(I)中で周囲温度まで冷却され、次に排出され(3)、一時的にビンに貯蔵される。

40

**【0041】**

プロセスガスは好ましくは天然ガスの空気での燃焼によって生成され、廃ガスの一部はリサイクルサイクロン(B3)から供給され、ダスト分離器(C)で脱塵して廃ガス燃焼

50

(D)で熱交換器によって予熱した後にガスバーナー(H)に逆供給される。廃ガスそれ自体は廃ガスクラバー(F)で浄化され、煙突(G)を通して放出される。ガスバーナーでほとんど化学量論的なガス/空気比を達成することによって、0.30容量%の一酸化炭素含有率がプロセスガスで達成される。わずかに酸化加熱に必要とされる1.3容量%の酸素含有率は、上昇管でのエアランスによって達成される。

#### 【0042】

熱処理は好ましくは次の組成を有するガス雰囲気中で行われる：

- スチーム含有率 30～50容量%、
- 二酸化炭素含有率 2～10容量%、
- 酸素含有率 0～4容量%、
- 一酸化炭素含有率 0.05～1容量%。
- 残りの割合は大部分の窒素よりなる。SO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>の割合も場合により存在してもよい。

10

#### 【0043】

反応は好ましくは、少なくとも4分の滞留時間の間300～1000の温度で行われる。

#### 【0044】

熱処理の後、黒色酸化鉄顔料は、その後の使用のために、ミリング、超微粉碎、圧縮、顆粒化または当業者に既知のさらなるコンディショニング工程にかけることができる。

#### 【0045】

意図される使用に応じて、顔料表面は、有機または無機後処理によって改質することができる。

20

#### 【0046】

本発明はまた、無機もしくは有機分散系、プラスチックまたは建材を着色するための酸化鉄顔料の使用にも関する。例えば食品色、触媒、廃水处理、トナーおよび当業者に既知の黒色酸化鉄顔料のための他の用途での使用は、処理によって決して制限されない。

#### 【0047】

黒色酸化鉄顔料は、例えば、無機または有機分散系を着色するのに、ならびに、ペイントおよび仕上げ剤、コーティング剤、建材、プラスチックおよび紙工業の製品、食品、および、例えば、錠剤のような製薬工業の製品を着色するのに好適である。

30

#### 【0048】

本発明は、それによって本発明を限定するいかなる意図もなく、次の実施例を参照してより詳細に説明される。

#### 【0049】

##### [実施例]

##### I. 使用する測定方法の説明

##### I. 1. L64シックス(thix)、還元での色座標の測定

顔料を、ミューラーを用いて不乾性試験バインダー中で調製した。試験バインダー(「L64ペースト」)は2成分よりなる。

#### 【0050】

##### 成分1

サコライド(SACOLYD)(登録商標)L640(クレムス・ヘミー社、オーストラリア(Krems Chemie AG, AU)、アマニ油および無水フタル酸をベースとするアルキド樹脂バインダー)(以前はアルキダール(ALKYDAL)(登録商標)L64(バイエル社、独国(Bayer AG, Germany))。それは、着色顔料用の試験バインダーの要件として標準DIN EN ISO 787-24(1995年10月)、ISO 787-25:1993年およびDIN 55983(1983年12月)に述べられている仕様に対応する。

40

#### 【0051】

##### 成分2

50

ペーストをチキソトロピックにするためにそれに添加されるレオロジー添加物としてのルボシックス (LUVOTHIX) (登録商標) HT (レーマン・アンド・ボス社、独国 (Lehmann & Voss & Co., Germany)、粉末の変性された水素化ヒマシ油)。それを、成分 1 を基準にして 5.0 重量 % の濃度で使用した。

#### 【0052】

成分 2 を 75 ~ 95 で成分 1 に溶解した。冷却したコンパクトな材料を 3 ロールミルに 1 回通した。この工程で、L64 ペーストは完成した。DIN EN ISO 8780 - 5 (1995 年 4 月) に記載されているような、プレート型顔料粉碎機 (ミュラー) を使用した。24 cm の有効プレート直径を有するエンジェルスマン・ジェル (ENGELSMANN JEL) 25 / 53 ミュラーを使用した。下方プレートの速度は約 75 分<sup>-1</sup> であった。プレート間の力を、負荷ブラケットに 2.5 kg 負荷重りを吊すことによって約 0.5 kN に設定した。

10

#### 【0053】

市販の二酸化チタン顔料、トロノックス (TRONOX) (登録商標) R-KB-2 (カール・マックギー社、米国 (Kerr-McGee Corp., US) (以前はバイエルチタン (BAYER TITAN) (登録商標) R-KB-2 (バイエル社、独国) を美白剤として使用した。R-KB-2 は、その組成の点で ISO 591 - 1977 のタイプ R2 に対応する。試験すべき 0.4 g の顔料、2.0 g のトロノックス (登録商標) R-KB-2 および 3.0 g の L64 ペーストを、DIN EN ISO 8780 - 5 (1995 年 4 月)、セクション 8.1 に記載された方法によってそれぞれ 25 回転

20

#### 【0054】

顔料 / ペースト混合物を次に、その機能の点で DIN 55983 (1983 年 12 月) のペースト・フィルム・ホルダーに対応するペースト・フィルム・ホルダー中へ広げることによって導入した。滑らかな表面が形成されるようにペースト・フィルム・ホルダーに属するドクターブレードを顔料 / ペースト混合物で満たされたホルダー刻み目の上方へ引き上げる。ドクターブレードを約 3 ~ 7 cm / 秒の速度で一方向に移動させる。滑らかな表面は 2、3 分内に測定される。

#### 【0055】

比色計

30

グロストラップなしで測定ジオメトリー d / 8 を有する分光光度計 (「比色計」) を用いた。この測定ジオメトリーは ISO 7724 / 2 - 1984 (E)、セクション 4.1.1 に、DIN 5033 パート 7 (1983 年 7 月)、セクション 3.2.4 に、および DIN 53236 (1983 年 1 月)、セクション 7.1.1 に記載されている。

#### 【0056】

データフラッシュ (DATAFLASH) (登録商標) 2000 測定装置 (データカラー・インターナショナル社、米国 (Datacolor International Corp., USA)) を用いた。比色計を ISO 7724 / 2 - 1984 (E)、セクション 8.3 に記載されているように、白色セラミック実用標準に対して校正した。理想的に艶のない白色物体に対する実用標準の反射データを、白色実用標準での校正後にすべての色測定が理想的に艶のない白色物体に関係するように比色計に投入する。黒色ポイント校正を比色計の製造業者からの黒色中空物体を用いて実施した。

40

#### 【0057】

色測定

色測定の結果は反射スペクトルである。比色座標を計算するために、測定の実施に用いた光源は重要ではない (蛍光性サンプルのケースを除いて)。反射スペクトルから、任意の所望の比色座標を計算することは可能である。このケースで用いる比色座標は、DIN 6174 (CIELAB 座標) に従って計算する。とりわけ、色座標  $b^*$  は、DIN 6174 に従って計算する。次のことは色印象に適用できる: 負の  $b^*$  が大きければ

50



大きい多いほど、着色顔料の青の色合いが大きい。

【 0 0 5 8 】

存在するあらゆるグロストラップのスイッチを切る。比色計および試験検体の温度は約  $25 \pm 5$  であった。

【 0 0 5 9 】

I . 2 . 色の濃さ

色座標は、D I N 6 1 7 4 に従って上記の測定により提示する ( C I E L A B 座標 ) 。還元での測定はまた、比較顔料 ( 所与のケースでは : ベイフェロックス ( 登録商標 ) 3 1 8 、表 1 を参照されたい ) に対する測定着色顔料の相対的な色の濃さをもたらす。これらの相対データから絶対特性を特定するために、いわゆる「拡大比」を計算した。拡大比は、色の深み特性  $B 1 / 9$  について 1 9 7 4 年からの D I N 標準 5 3 2 3 5 パート 1 およびパート 2 に従って測定した。それでもって 1 9 7 4 年からの D I N 標準 5 3 2 3 5 パート 1 およびパート 2 に従って明確な色の深み ( 着色の深み ) が達成される、色付与物質対混合成分 ( 所与のケースでは :  $T i O_2$  ) の比は、例として拡大比によって示される。高い拡大比は、同じ深みの着色がより少ない顔料で達成できることを意味する。かかる顔料はそれ故実用でより色の濃さが濃い。D I N 5 3 2 3 5 パート 1 および 2 によれば 1 . 9 より大きい色の深み特性  $B 1 / 9$  についての拡大比は、ベイフェロックス ( 登録商標 ) 3 1 8 より少なくとも 1 5 % 高い色の濃さに対応する。

【 0 0 6 0 】

I . 3 . 色ずれ / 還元に対する安定性

還元性環境での色ずれ ( 「還元に対する安定性」 ) の測定は 1 9 8 1 年 9 月の D I N 5 3 7 7 2 に従って H D P E に 1 % 顔料を入れることによって H D P E 中で達成され、2 0 0 の最低可能試験温度と比べて組み込み温度の上昇時の試験検体の色ずれを測定する。  $E^*$  を、1 9 7 9 年 1 月の D I N 6 1 7 4 に従って、H D P E での 3 0 0 、2 6 0 および 2 0 0 ( 2 0 0 = 最低可能試験温度 = 対照 ) 組み込み温度で調製したサンプルについて測定する。

【 0 0 6 1 】

「H D P E」は、低圧下で製造される高密度のポリエチレンについての ( 英語名称「高密度ポリエチレン」から、D I N 7 7 2 8 、パート 1 、0 1 / 1 9 8 8 年に従って誘導された ) 略語である。略語 H D P E の代わりに、略語 P E - H D が今日ますます使用されている。3 0 0 , 0 0 0 g / モル未満のモル質量を有する通常の H D P E に加えて、「高分子量」H M W - H D P E (  $4 \times 10^4 < M_R < 3 \times 10^5$  ) 、 「超高分子量」 (  $5 \times 10^5 < M_R < 1.5 \times 10^6$  ) および「極超高分子量」U H M W - P E (  $M_R > 3.1 \times 10^6$  ) ( レンプ・レキシコン・ヘミー [ レンプ・ケミカル・レキシコン ] - バージョン 2 . 0 、シュトゥットガルト / ニューヨーク、ゲオルグ・ティーム・フェアラク、1 9 9 9 年 ) と呼称されるより高い分子量の高密度ポリエチレンが特殊目的のために商業的に入手可能である。

【 0 0 6 2 】

本出願との関連で還元に対する安定性は、組み込み温度を 2 0 0 から 3 0 0 に上げた時に H D P E 試験検体の色ずれ  $E^*$  が 0 . 7 単位以下であることを意味する。

【 0 0 6 3 】

I . 4 . 酸化に対する安定性

本出願との関連で酸化に対する安定性は、製品が I M C O 試験で少なくとも 1 4 0 の温度安定性を持たなければならないことを意味する。I M C O とも言われ、そして 1 9 8 2 年から国際海事機関 ( I n t e r n a t i o n a l M a r i t i m e O r g a n i z a t i o n ) ( 「 I M O 」 ) と改名された、政府間海事協議機関 ( I n t e r g o v e r n m e n t a l M a r i t i m e C o n s u l t a t i v e O r g a n i z a t i o n ) は、主に、より安全なおよびより効率的な航海ならびに船舶による海の汚染の防止を確保するために、政府間で船舶に関する問題での技術的協力を促進することを目的として 1 9 4 8 年に設けられた国際海事機関である。

## 【 0 0 6 4 】

いわゆる I M C O 試験に従って酸化に対する安定性を試験するために、1 L の製品を  $\text{cm}^2$  当たり 18,000 メッシュ (350 × 350 メッシュ) および 10 cm 辺長を有するリン青銅ガーゼの空気透過性ワイヤ網立方体中へ導入し、立方体を内部空気循環付き実験室オーブンの中心に置き、140 の試験温度まで加熱し、この温度で 24 時間保つ。200 より高い温度がサンプルの内部で発生した場合、サンプルは I M C O 試験によれば安定ではない。

## 【 0 0 6 5 】

内部空気循環と 140 ± 2 の内部温度に達するための制御の可能性とを有する実験室オーブンをを用いる。オーブン中のおよび立方体の中点での温度を測定する、および入力するために好適なシステムを温度測定のために用いる。0.27 mm 直径ワイヤのクロム - アルミニウム熱電対を用いた。

10

## 【 0 0 6 6 】

## I . 5 . B E T 表面積

B E T 表面積の測定は、D I N 66131 (1993 年)に従って、1 点法によるキャリアガス法 ( $\text{He} : \text{N}_2 = 90 : 10$ ) によって達成した。測定前に、サンプルを乾燥窒素流れ中で 140 で 1 時間加熱する。測定温度は 77 ° K である。

## 【 0 0 6 7 】

## I . 6 . かさ密度

かさ密度は、製品のさらなる処理なしの完成材料について質量対体積の比から測定する。

20

## 【 0 0 6 8 】

## I . 7 . 重装かさ密度

重装かさ密度は I S O 787 パート 11 (1995 年)によって測定する。

## 【 0 0 6 9 】

## I . 8 . 平均粒径分布

容量分布に基づく平均粒径 ( $D[4.3]$ ) および表面分布に基づく平均粒径 ( $D[3.2]$ ) の両方を、200 W で 2 分間超音波分散後に分散剤として 0.1 % のリン酸ナトリウムを使った水性懸濁液でレーザー回折によって測定する (マルヴァーン・インストラメンツ (Malvern Instruments) からの装置「マスターサイザー - S」(Mastersizer - S))。

30

## 【 0 0 7 0 】

「 $D[4.3]$ 」は容量分布に基づく粒径の平均値である (「ハーダン (Herdan) 直径」)。

## 【 0 0 7 1 】

「 $D[3.2]$ 」は表面分布に基づく粒径の平均値である (「ソーター (Sauter) 直径」)。

## 【 0 0 7 2 】

I . 9 .  $\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})$  比

$\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})$  比は、サンプルの酸性温浸後の電位差滴定によって測定する。

40

## 【 0 0 7 3 】

## I . 10 . 油量

「油量」は、顔料または充填試料によって指定条件下で吸収されるワニスアマニ油の量を意味するものとして理解される。油量は、顔料および充填剤の油要件を特徴づける慣習的な特性であり、単位  $\text{mg} / 100 \text{ g}$  または  $\text{g} / 100 \text{ g}$  で提示される。油量は I S O 787 パート 5 (1983 年)に従って測定する。

## 【 0 0 7 4 】

## I I . 実施例 1

鉄および酸素を実質的に含む、洗浄、濾過、固体 / 液体分離およびまた極めて品質の悪

50

いバッチの分野での廃水から得られた、 $1.25 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する  $25 \text{ m}^3$  のペースト（以下廃水ペーストと呼ぶ）と  $1.4 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する  $10 \text{ m}^3$  の廃水ペーストとを攪拌容器中へ最初に導入し、 $4000 \text{ L}$  の  $32\%$  濃度の水酸化ナトリウム溶液を加えた。直接スチームをブローイングすることによって、反応混合物を  $90^\circ\text{C}$  に加熱した。他の生産区域での硫酸鉄溶液の浄化で得られた  $20 \text{ m}^3$  の硫酸鉄スラッジを加えた後、攪拌を  $90$  分間行い、バッチに  $100 \text{ m}^3$  / 時の空気を供給した。さらなる  $250 \text{ L}$  の水酸化ナトリウム溶液を加えた後、攪拌を再び  $90$  分間行った。 $20 \text{ t}$  の黒色酸化鉄顔料を得た。水で  $1.1 \text{ g/cm}^3$  の密度に希釈した後、粗い部分をハイドロサイクロン装置で除去した。

【0075】

10

沈降による濃縮および真空ドラムフィルターを用いた濾過の後、ペーストを、ディスク噴霧乾燥機を用いて  $600^\circ\text{C}$  の加熱ガス入口温度で  $2\%$  の残留含水率まで乾燥した。

【0076】

こうして得られた、 $100 \mu\text{m}$  の平均粒径を有するマイクロ顆粒を循環流動床中で加熱した。しかしながら、次のプロセスパラメーターに到達した。

空塔速度： $2.5 \text{ m/s}$

プロセスガスの温度： $880^\circ\text{C}$

上昇管の最上部での温度： $636^\circ\text{C}$

生成物フィード： $3.5 \text{ t/h}$

プロセスガス中の  $\text{CO}$  含有率： $0.30$  容量%

プロセスガス中の  $\text{O}_2$  含有率： $1.3$  容量%

20

【0077】

$15 \text{ L}$  の  $1, 2$  - プロピレングリコールを、このように製造した  $10 \text{ t}$  の黒色顔料にリボンミキサー中で加え、混合物を、振子ローラミルを用いて  $45 \mu\text{m}$  メッシュサイズで  $0.05\%$  未満の篩残留まで粉碎した。本発明による生じた黒色顔料のデータを表 1 および 2 にリストする。

【0078】

III. 実施例 2

鉄および酸素を実質的に含む、洗浄、濾過、固体/液体分離およびまた極めて品質の悪いバッチの分野での廃水から得られた、 $1.33 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する  $25 \text{ m}^3$  のペースト（以下廃水ペーストと呼ぶ）と  $1.2 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する  $30 \text{ m}^3$  の廃水ペーストとを攪拌容器中へ最初に導入し、 $4500 \text{ L}$  の  $32\%$  濃度の水酸化ナトリウム溶液を加えた。直接スチームをブローイングすることによって、反応混合物を  $90^\circ\text{C}$  に加熱した。他の生産区域での硫酸鉄溶液の浄化で得られた  $20 \text{ m}^3$  の硫酸鉄スラッジを加えた後、攪拌を  $90$  分間行い、バッチに  $100 \text{ m}^3$  / 時の空気を供給した。攪拌を次にさらに  $90$  分間行った。 $27 \text{ t}$  の黒色酸化鉄顔料を得る。水で  $1.03 \text{ g/cm}^3$  の密度に希釈した後、粗い部分をハイドロサイクロン装置で除去した。

30

【0079】

沈降による濃縮および真空ドラムフィルターを用いた濾過の後、ペーストを、ディスク噴霧乾燥機を用いて  $475^\circ\text{C}$  の加熱ガス入口温度で  $2.5\%$  の残留含水率まで乾燥した。

40

【0080】

$100 \mu\text{m}$  の平均粒径を有する結果として生じるマイクロ顆粒を、実施例 1 に記載した循環流動床中で加熱した。しかしながら、次のプロセスパラメーターに到達した。

空塔速度： $2.2 \text{ m/s}$

プロセスガスの温度： $900^\circ\text{C}$

上昇管の最上部での温度： $698^\circ\text{C}$

生成物フィード： $3.4 \text{ t/h}$

プロセスガス中の  $\text{CO}$  含有率： $0.12$  容量%

プロセスガス中の  $\text{O}_2$  含有率： $1.8$  容量%

【0081】

50

15 Lの1, 2-プロピレングリコールを、このように製造した10 tの黒色顔料にリボンミキサー中で加え、混合物を、振子ローラーミルを用いて45 μmメッシュサイズで0.003%未満の篩残留まで粉碎した。本発明により結果として生じた黒色顔料のデータを表1および2にリストする。

【0082】

比較例

比較顔料は、ランクセス・ドイツ有限責任会社(Lanxess Deutschland GmbH)製の商業的に入手可能なバイフェロックス(登録商標)318、バイフェロックス(登録商標)318Mおよびバイフェロックス(登録商標)306、ならびに2つのさらなる比較例である。その第1は、欧州特許第187434号明細書、実施例1に従って製造したものであり、第2は、沈殿法によって製造した通常の沈殿黒色顔料である。かかる顔料は、例えば、独国特許出願公開第2618058 A1号明細書、実施例5に従って製造することができる。

【0083】

【表1】

表1

	HDPE中 260℃での ΔE*	HDPE中 300℃での ΔE*	L64中での 還元b* (青の色合い)	L64中での 還元バイ フェロックス® 318に対する 色の濃さ	色の深み 特性B1/9 についての 拡大比	140℃での IMCO 安定性
実施例1	0.5	1.2	-4.5	118%	2.23	あり
実施例2	0.5	1.1	-4.0	130%	2.43	あり
バイフェロックス® 318	1.1	2.7	-3.7	100%	1.88	あり
バイフェロックス® 318M	1.4	3.2	-2.6	134%	2.53	あり
バイフェロックス® 306	0.6	1.4	-4.8	90%	1.70	あり
EP 特許 187434 実施例1	0.5	0.9	-4.6	220%	4.16	なし
DE 2618058 A1 実施例5	0.2	0.6	-6.1	110%	2.08	なし



= 特性は要件を満たしていない

【0084】

【表 2】

表 2

	Fe(III)/Fe(II)	BET m <sup>2</sup> /g	重装かさ g/cm <sup>3</sup>	かさ密度 g/cm <sup>3</sup>	油量 g/100g
実施例 1	2.77	9.7	1.03	0.70	19.0
実施例 2	2.83	9.6	1.05	0.64	19.2
ベィフェロックス® 318	3.51	10.2	1.23	0.75	19
ベィフェロックス® 306	3.20	12.6	1.43	0.9	20
ベィフェロックス® 318M	3.30	10.7	1.4	0.9	18
EP 特許 187434 実施例 1	2.38	7.9	1.51	0.94	16
DE 2618058 A1 実施例 5	2.36	4.2	0.75	0.37	25.6

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 5 】

【図 1】循環流動床装置の原理を示す線図である。

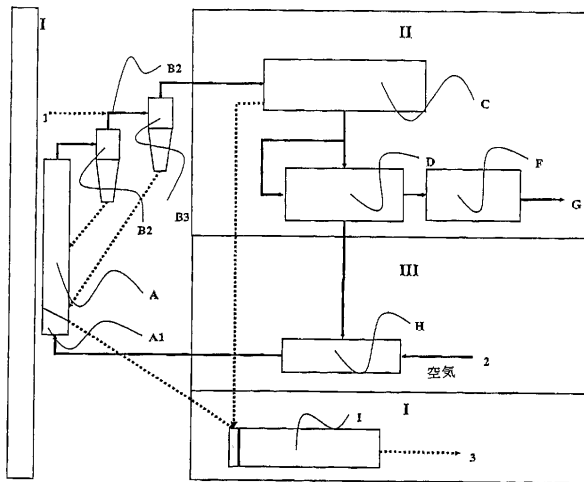
【符号の説明】

【 0 0 8 6 】

- I コア装置
- I I 廃ガス処理装置
- I I I プロセスガス発生器
- I V 排出装置
- A 反応器
- B 1 予備分離サイクロン
- B 2 予熱ステージ
- B 3 リサイクルサイクロン
- C ダスト分離器
- D 廃ガス焼却炉
- F 廃ガスクラバー
- G 煙突
- H ガスバーナー
- I 製品冷却器
- 1 出発原料
- 2 天然ガス
- 3 製品

## 【図 1】

図 1：循環流動床装置の原理を示す線図である。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヘルベルト・クンストマン  
ドイツ・D - 4 7 8 0 2・クレフェルド・ケンマーホーフシュトラッセ・2 0 6
- (72)発明者 ウド・クロイター  
ドイツ・D - 5 1 3 7 5・レヴァークーゼン・フェルクリンガー・シュトラッセ・2 4
- (72)発明者 カールステン・ローゼンハーン  
ドイツ・D - 4 7 7 9 9・クレフェルド・シラーシュトラッセ・9 1
- (72)発明者 ハンス・ヨセフ・モーリングゲン  
ドイツ・D - 4 7 8 0 3・クレフェルド・ホルストディク・6 4

審査官 武石 卓

- (56)参考文献 特開平02 - 2 8 6 7 5 4 ( J P , A )  
米国特許第0 5 7 1 8 7 5 5 ( U S , A )  
特開平0 8 - 2 6 8 7 2 1 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)  
C 0 1 G 4 9 / 0 0 - 4 9 / 0 8