



F1000089808B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****89808****C (15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 11 1993****(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5****C 09C 1/22****SUOMI-FINLAND****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	881274
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	17.03.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	17.03.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.09.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.08.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
20.03.87 DE 3709217 P	

(71) Hakija - Sökande

1. BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ostertag, Werner, Oberer-Bergel-Weg 2, 6718 Grünstadt, BRD, (DE)
2. Mrona, Norbert, Ringstrasse 2, 6901 Dossenheim, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

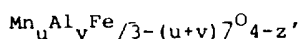
**Rautaoksidipohjaisia levymäisiä pigmenttejä sekä niiden valmistus ja käyttö
Järnoxidbaserade skivformade pigment samt deras framställning och användning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 176919 (C 01G 9/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee rautaoksidipohjaisia levymäisiä pigmenttejä, joilla on spinellirakenne, jonka koostumus on



jossa

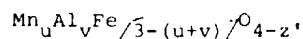
u on 0,01 - 0,09,

v on 0 - 0,3 ja

z on 0 - 1.

Näitä pigmenttejä voidaan käyttää koristepäällysteiden valmistukseen, erityisesti lakkojen, muovien, painotuotteiden ja kosmeettisten tuotteiden yhteydessä, sähkömagneettisten suojausten valmistukseen, päällysteiden alustoina ja pigmentteinä, joilla on magneettisia ominaisuuksia.

Uppfinningen avser skivformade pigment på basis av järnoxid med spinellstruktur och sammansättningen:



varvid u är 0,01-0,09, v är 0-0,3 och z är 0-1.

Dessa pigment kan användas för framställning av dekorativa skikt, speciellt i samband med lack, plast, tryckalster och i kosmetiken, för framställning av elektromagnetiska avskärmningar, som substrat för skikt och som pigment med magnetiska egenskaper.

Rautaoksidipohjaisia levymäisiä pigmenttejä sekä niiden valmistus ja käyttö

5 Tämä keksintö koskee rautaoksidipohjaisia levymäisiä tehostepigmenttejä, jotka ovat yksi- tai kaksifaasipigmenttejä, niiden valmistusta pelkistämällä hydrotermisesti valmistettuja levymäisiä $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$ -pigmenttejä sekä niiden käyttöä.

10 Tehoste- tai kiiltopigmenttien optinen vaikutus perustuu tasomaisista, samansuuntaisista, voimakkaasti valoa taittavista pigmenttihiukkasista tapahtuvaan suunnattuun heijastumiseen. Tehoste- ja kiiltopigmenttien keskimääräinen hiukkasläpimitta on paljon suurempi kuin pigmenttien, joiden vaikutus perustuu sirontaan ja absorptioon. Läpimitta määrää vaikutuksen lajin, joka on läpimitaltaan pie-
15 nehköillä levymäisillä hiukkasilla "silkkimäisen pehmeä" ja läpimitaltaan suurehkoilla levymäisillä hiukkasilla luonteenomaisella tavalla kimalteleva.

20 Tehostepigmentit voivat olla luonteeltaan metallisia tai oksidisia. Levymäiset alumiinipigmentit ovat vanhastaan tunnettuja. Oksidipohjaiset tehostepigmentit ovat nykyisin kasvavan kiinnostuksen kohteina, esimerkiksi automaalikäytössä, jossa ne edustavat optisesti houkuttelevaa vaihtoehtoa pitkään tunnetuille levymäisille alumiinipigmenteille. Oksiditehostepigmenteillä on käyttöä myös
25 muovien värjäämisessä, kirjapainoalalla ja kosmetiikkaalalla, ts. kaikilla aloilla, joilla voimakas kiilto on toivottu. Oksiditehostepigmentit ovat esimerkiksi hydrotermisesti valmistettuja rautaoksidipigmenttejä tai rautaoksidiseosfaasipigmenttejä, joissa pigmenttihiukkasella on yksittäiskideluonne. Pitkään tunnettuja oksiditehostepigmenttejä ovat myös voimakkaasti valoa taittavalla materiaaalilla päällystetyt kiillesuomupigmentit, joita kutsutaan helmiäispigmenteiksi.

35 Värillisten tehostepigmenttien rinnalla ovat kiintoisia myös heikosti värilliset tai täysin värittömät,

erityisesti mustat tai mustalta näyttävät tehostepigmentit. Tämä pätee ennen kaikkea autoalalla tapahtuvaan käyttöön, jossa värisuunnittelijat etsivät niin kutsuttua "mustaa helmiäistä", mutta myös kosmetiikkaan, keramiikka-
5 alaan, muovipigmentteihin ja koristepäällysteisiin.

On tehty runsaasti yrityksiä mustien tai tummien tehostepigmenttien valmistamiseksi.

Niinpä DE-patenttijulkaisussa 2 313 331 kuvataan monikiteisillä magnetiittikerroksilla päällystettyjä kiil-
10 lesuomupigmenttejä, jotka näyttävät kulloisenkin päällystyspaksuuden mukaan "hiirenharmailta" - mustilta. Päällysteen monikiteisen rakenteen takia ei tällaisilla tehostepigmenteillä ole kuitenkaan hydrotermisesti syntetisoitujen levymäisten pigmenttien, joiden yhteydessä optisen
15 vaikutuksen saavat aikaan oleellisilta osiltaan yksikiteisen hiukkasen sileät kidepinnat, kiiltoa ja pintaominaisuuksia.

Sama koskee DE-hakemusjulkaisussa 3 433 657 kuvattuja pelkistetyllä TiO_2 -kerroksella päällystettyjä kiil-
20 lesuomupigmenttejä.

EP-julkaisussa 14 382 kuvataan tuotteita, joilla on magnetiitti- ja maghemiittirakenne ja joita voidaan valmistaa hydrotermisesti syntetisoiduista, alkuaineiden jaksollisen järjestelmän pääryhmien IV, V ja VI ja/tai sivuryhmän II alkuaineilla seostetuista "hematiittiesiastekiteistä". Näillä esiastekiteillä on kuitenkin vain pieni keskimääräinen läpimitta, niin ettei niin kutsuttu "kimallusilmiö", jossa päällysteessä olevat yksittäishiukkaset
25 ovat paljain silmin havaittavissa, ole ilman muuta tai ylipäänsä ollenkaan saavutettavissa. Tämä pätee oleellisilta osiltaan myös DE-hakemusjulkaisussa 3 440 911 kuvattuihin, monimutkaisten siemenkiteiden muodostusmenetelmien kautta jonkin verran suurennettuihin esiastekiteisiin.

EP-hakemuksessa 87 115 379.7 (EP 265 820) kuvataan
35 yleiseen kaavaan $\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_3$ perustuvia levymäisiä pig-

menttejä, jossa kaavassa x on 0,01 - 0,06 ja y on 0 - 0,2. Näillä seosfaasioksidipigmenteilla on hematiittikidehila. Niitä voidaan valmistaa yksinkertaisesti hydrotermisellä menetelmällä, jossa rauta(III)hydroksidin tai -oksidi-
5 hydraatin vesisuspensio käsitellään alkalihydroksidien tai -karbonaattien ja reaktioväliaineeseen liukenevien mangaaniyhdisteiden läsnäollessa lämpötilassa yli 120 °C, edullisesti 250 - 360 °C. Tällöin mangaani tulee yllättävästi sisällytetyksi muodostuvaan levymäiseen ternaariseen oksidiseosfaasipigmenttiin, jolla on yleinen kaava
10 $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$.

Reaktioväliaineeseen liukenevina mangaaniyhdisteinä tulevat kyseeseen mangaani(VI)- ja erityisesti mangaani(VII)yhdisteet, esimerkiksi kaliumpermanganaatti.

15 Rautahydroksidina tai -oksidihydraattina tulee hyytelöimäisen $Fe(OH)_3$:n lisäksi kyseeseen myös α -FeOOH ja γ -FeOOH. Suspension pitoisuus tai kiintoainepitoisuus on tarkoituksenmukaista valita siten, että suspensiot ovat vaikeuksitta käsiteltävissä teollisuudessa; suspensiot
20 sisältävät yleensä vedestä laskettuna 1 - 20, edullisesti 1 - 10 paino-% rautahydroksidia tai -oksidihydraattia.

Reaktioväliaineeseen liukenevien mangaaniyhdisteiden määrät valitaan siten, että atomisuhde Mn:Fe vastaa vähintään valmistettavassa pigmentissä vallitsevaa atomisuhdetta. Periaatteessa on todettavissa, että suspension
25 mangaanipitoisuuden kasvaessa - reaktio-olosuhteiden ollessa muuten ennallaan - ei pelkästään valmiin pigmentin mangaanipitoisuus kasva, vaan myös pigmentin keskimääräinen hiukkasläpimitta kasvaa läpimitan ja paksuuden suhteen
30 pysyessä suunnilleen samana. Siten pystytään mangaaniyhdistepitoisuuden valinnan kautta valmistamaan suspension pigmenttejä, joilla on kulloinkin haluttu hiukkasläpimitta, joka voi vaihdella alueella 6 - 65 μm .

Siinä tapauksessa, että pigmenttien tulee sisältää
35 myös alumiinia, käytetään suspensioita, jotka sisältävät

alkalimetallialuminaatteja. Näitä ei tietenkään tarvitse käyttää sellaisinaan, vaan voidaan käyttää myös alumiinioksidia, joka muuttuu hydrotermisissä olosuhteissa alkalimetallialuminaatiksi, samoin kuin alumiinioksidihydraatteja. Käytettävässä reaktioseoksessa vallitsevan Al:Fe-atomisuhteen tulee, samoin kuin Mn:Fe-suhteen, vastata kulloinkin vähintään valmistettavan pigmentin Al:Fe-atomisuhdetta.

Metallinkiiltoisilla pigmenteillä on hiukkasläpimitan ollessa pieni, noin 10 μm , punertavankeltainen väri, joka muuttuu läpimitan kasvaessa violetiksi.

EP-hakemusjulkaisussa 176 919 on kuvattu hienojakoisen ferriittijauheen valmistus, jolla jauheella on spinellirakenne, jonka koostumus on $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, jossa M on Mg, Mn, Co, Ni, Cu ja/tai Zn ja $0 \leq x \leq 1$, ja jonka jauheen hiukkaset ovat muodoltaan oleellisesti isotrooppisia ja jotka saadaan johtamalla happipitoista kaasua vesipitoisesta alkalihydroksidi-, M(II)-, Fe(II)- ja Fe(III)-suolaliuoksesta saatavaan sekasaostumaan.

Tämän keksinnön päämääränä oli saada aikaan tummia tai mustia voimakkaasti kiiltäviä levymäisiä tehostepigmenttejä ja menetelmä niiden valmistamiseksi, joilla pigmenteillä on suuri muotokerroin, ts. suuri läpimitan ja paksuuden välinen suhde, ja joiden keskimääräinen hiukkaskoko on 5 - 60 μm ja joiden värin intensiteettiä ja sävyä voidaan säätää valmistusolosuhteiden kautta.

Havaittiin, että tähän päämäärään päästään levymäisillä seosfaasipigmenteillä, joilla on spinellirakenne, jonka koostumus on $\text{Mn}_u\text{Al}_v\text{Fe}_{[3-(u+v)]-z}\text{O}_{4-z}$, jossa u on 0,01 - 0,09, v on 0 - 0,3 ja z on 0 - 1.

Keksinnön kohteena ovat siten rautaoksidipohjaiset levymäiset pigmentit, joilla on spinellirakenne, joille on tunnusomaista, että niiden koostumus on $\text{Mn}_u\text{Al}_v\text{Fe}_{[3-(u+v)]-z}\text{O}_{4-z}$, jossa u on 0,01 - 0,09, v on 0 - 0,3 ja z on 0 - 1, sekä levymäiset kaksifaasipigmentit, joille on

tunnusomaista, että pinnoilla on spinellirakenne, jonka koostumus on $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]-z}O_{4-z}$, jossa u on 0,01 - 0,09, v on 0 - 0,3 ja Z on 0 - 1, ja ytimellä on hematiittirakenne, jonka koostumus on $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, jossa x on 0,01 - 0,06 ja y on 0 - 0,2.

Keksinnön mukaisia pigmenttejä voidaan valmistaa pelkistämällä EP-hakemuksessa 87 115 379.7 kuvattuja pigmenttejä, joilla on yleinen kaava $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$. Keksinnön mukaiset pigmentit ovat täydellisesti pelkistyneinä rakenteellisesti yhtenäisiä, ja niillä on spinellikidehila. Keksinnön mukaiselle menetelmälle tällaisten yksifaasipigmenttien valmistamiseksi, on tunnusomaista, että levymäisiä lähtöainepigmenttejä, joilla on hematiittirakenne, jonka koostumus on $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, jossa x on 0,01 - 0,06 ja y on 0 - 0,2, käsitellään korotetussa lämpötilassa pelkistävillä kaasuilla niin pitkään, että lähtöainepigmentit pelkistyvät kokonaan.

Keksinnön mukaiset pigmentit ovat epätäydellisesti pelkistyneinä kaksifaasisia, jolloin hiukkasen pinnalla on pelkistyneen faasin spinellirakenne ja pigmenttihiukkasen ytimessä lähtöainemateriaalin hematiittirakenne. Keksinnön mukaiselle menetelmälle tällaisten kaksifaasipigmenttien valmistamiseksi on tunnusomaista, että levymäisiä lähtöainepigmenttejä, joilla on hematiittirakenne, jonka koostumus on $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, jossa x on 0,01 - 0,06 ja y on 0 - 0,2, käsitellään korotetussa lämpötilassa pelkistävillä kaasuilla ja lopetetaan käsittely, ennen kuin lähtöainepigmentit ovat pelkistyneet kokonaan.

Hiukkasen ulkomuoto säilyy pelkistymiseen liittyvästä hilamuutoksesta huolimatta yllättävästi ennallaan. Keksinnön mukaisten pigmenttien hiukkaskoon ja muodon määrää lähtöaineena toimiva $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$ -pigmentti, ja niitä voidaan säätää tämän pigmentin valmistusolosuhteita säätämällä.

Valmistettaessa keksinnön mukaisia pigmenttejä käytetään lähtöaineena EP-hakemuksessa 87 115 379.7 kuvattu-

ja pigmenttejä, joilla on yleinen kaava $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, jolloin lähtöainepigmenttejä, joiden hiukkasmitat ja -muoto on säädettävissä, valmistetaan vaihtelemalla valmistusolosuhteita. Nämä pigmentit käsitellään korotetussa lämpötilassa pelkistävillä kaasuilla tai käsittelylämpötilassa höyryn muodossa olevilla yhdisteillä. Pelkistävinä kaasuina tulevat erityisesti vedyn lisäksi kyseeseen myös ammoniakki, hiilimonoksidi, metaani samoin kuin muut kaasumaiset hiilivedyt tai alkoholit. Pelkistyslämpötila ulottuu 200 °C:sta sangen korkeisiin lämpötiloihin, yli 1 200 °C:een. Lämpötilan ylärajan määrää pääasiassa vain pelkistysastian kuormitusraja. Pelkistys on tarkoituksenmukaista tehdä lämpötila-alueella 300 - 800 °C. Jotta pelkistyminen varmasti pysähtyy spinellifaasiin, jossa koostumuksen raja-arvo on $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]}O_4$, eikä johda alempiin oksideihin tai jopa metalliin asti, on tarkoituksenmukaista lisätä pelkistyskaasuun vesihöyryä, jota käytetään sitä enemmän mitä korkeampi pelkistyslämpötila on. Yleensä riittää, että käytetään esimerkiksi lämpötilassa 20 - 85 °C vesihöyryllä kyllästettyä pelkistyskaasuvirtaa. Ylipelkistymistä tulee välttää jo siitäkkin syystä, että esimerkiksi pelkistyminen metalliseen faasiin asti voi helposti johtaa pigmenttien rikkoutumiseen. Tämän välttämiseksi on lisäksi tärkeä tehdä pelkistys siten, että pigmenttiin kohdistuu mahdollisimman pieni mekaaninen kuormitus.

Käytettyjen lähtöainepigmenttien koosta ja pelkistyksen kestosta riippuvalla tavalla saadaan pigmenttejä, jotka ovat kokonaan reagoineita, ts. joilla on kokonaan spinellirakenne koostumuksen ollessa $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]}O_4$, tai jotka eivät ole täysin reagoineita, jolloin saadaan kaksifaasisia pigmenttejä, joissa on vain pinnalla koostumukseltaan mainitun kaltainen spinellirakenne, kun taas reagoimattomalla ytimellä on lähtöainepigmentin hematiittirakenne koostumuksen ollessa $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$.

Pelkistysastetta voidaan säätää pelkistyslämpötilan ja pelkistyksen keston avulla. Pelkistys etenee nopeammin korkeammassa pelkistyslämpötilassa. Valmistettaessa kaksifaasipigmenttejä, on tarkoituksenmukaista olla valitsematta liian korkeita pelkistyslämpötiloja, sillä pelkistysaste on helpommin säädettävissä matalammissa pelkistyslämpötiloissa.

Levymäisiin pigmentteihin, joilla on spinellirakenne, jonka koostumus on $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]-z}O_{4-z}$, jossa Z on yli 0 - 1, on vaikea päästä suoralla pelkistyksellä. Tämän pigmenttityypin valmistamiseksi käytetään edullisesti lähtöaineena kokonaan reagoineita pigmenttejä ja käsitellään niitä varovasti lämpötilassa 150 - 400 °C ilmalla, johon on mahdollisesti lisätty ylimäärin typpeä, niin että sen O_2 -pitoisuus on alle 20 til-%. Hapetus voidaan viedä niin pitkälle, että saadaan lopulta takaisin tuote, joka vastaa koostumukseltaan lähtöainepigmenttiä, mutta jolla on hematititirakenteen sijasta maghemiittirakenne. Maghemiitti on rakenteeltaan samoin spinelli.

Säädettävissä olevan hiukkaskoon lisäksi on keksinnön mukaisten pigmenttien etuna vaihteleva värisävy ja vaihteleva värin voimakkuus. On tunnettua, että rautaoksidipohjaisten mustien pigmenttien ollessa kyseessä Mn-lisäykset vaikuttavat väriä voimistavasti, kun taas Al-lisäyksillä on vaalentava vaikutus. Värisävy ja värin voimakkuuden vaihteluita voidaan saada tämän lisäksi aikaan muuttamalla hiukkaskokoa ja suuressa määrin erilaisien pelkistysasteiden avulla. Niinpä edellä kuvatuilla kaksifaasipigmenteillä on erilainen värisävy uloimman spinellikerroksen ollessa pienempi kuin sen ollessa suurempi. Tällaiset värisävy ja värin voimakkuuden muunnokset ovat erityisen toivottuja kaikilla koristepäällystysaloilla ja kosmetiikassa. Keksinnön mukaisia pigmenttejä voidaan käyttää näihin tarkoituksiin yksinään, päällysteiden kantajina tai sekoitettuina muihin väri- ja tehostepigment-

teihin. Erityisesti muita väri- ja tehostepigmenttejä sisältävien seosten yhteydessä on keksinnön mukaisten tehostepigmenttien värinsävyn ja värin voimakkuuden vaihtelualue toivottava, sillä niiden erilainen valonabsorptiokyky mahdollistaa optisen kokonaisvaikutelman merkittävän vaihtelun.

Keksinnön mukaiset pigmentit eivät ole kiinnostavia pelkästään optisten ominaisuuksiensa ansiosta. Niillä on myös sähköisiä ja magneettisia ominaisuuksia, jotka antavat niille käyttömahdollisuuksia lukuisilla tekniikan aloilla.

Tällaisia teknisiä käyttöalueita ovat esimerkiksi sähkömagneettinen suojaus pigmenteillä ja lisäksi aurinkoenergian talteenotto, magneettiset tiedontalletusvälineet ja magneettiset raaka-aineet, kuten plastoferriitit.

Päällystämällä keksinnön mukaisia tuotteita valoa voimakkaasti taittavilla oksideilla, kuten TiO_2 :lla tai Fe_2O_3 :lla, voidaan valmistaa lisää värien kannalta kiintoisia tehostepigmenttejä.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä yksityiskohtaisemmin. Ellei toisin mainita ovat prosentit massaprosentteja.

A) $\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_3$ -lähtöainepigmentin valmistus

Esimerkki A1

Seokseen, joka sisältää 9,37 g $\alpha\text{-FeOOH}$:a, joka on valmistettu hapettamalla FeSO_4 :a ilmalla kaksivaiheisella menettelyllä ja jonka ominaispinta-ala (BET-pinta-ala) on 42 m^2/g , 6,98 g $\text{Al}(\text{OH})_3$:a, 6,04 g NaOH :a ja 150 g H_2O :ä, lisätään hyvin sekoittaen 1,33 g/l KMnO_4 :a, ja kuumennetaan seos 300 ml:n vetoisessa sähköllä kuumennettavassa sekoittimella varustetussa autoklaavissa sekoittaen 30 min:ssa lämpötilaan 220 °C (kuumennusvaihe) ja sen jälkeen 30 min:ssa lämpötilaan 305 °C (reaktiovaihe). Sen jälkeen seos jäädytetään 10 min:n kuluessa lämpötilaan alle 100 °C. Kiinteä reaktiotuote erotetaan emäksisestä liuok-

sesta, pestään kuumalla vedellä ja kuivataan lämpökaapissa lämpötilassa 100 °C. Saatu pigmentti on väriltään tumma violetti, sillä on voimakas kiilto ja se koostuu levymäisistä kiteistä, joilla on sileät kidepinnat, kuten raste-
 5 rielelektronimikroskooppikuvista käy ilmi.

Keskimääräiseksi hiukkasläpimitaksi määritetään 18 µm Cilas-granulometrillä, joka mittaa lasersäteen taipumista. Keksimääräinen levymäisen hiukkasen paksuus määritetään pigmentin vapaasta ominaispinta-alasta (BET-arvosta), ja se on 0,2 µm. Näistä arvoista saadaan levymäisten hiukkasten läpimitan ja paksuuden suhteeksi 90.

Märkäkemialliset analyysit osoittavat, että pigmentin Mn-pitoisuus on 1,2 %, Al-pitoisuus 2,2 % ja Fe-pitoisuus 65,6 %. Näiden perusteella pigmentin koostumus
 15 vastaa kaavaa $Mn_{0,034}Al_{0,128}Fe_{1,838}O_3$. Röntgentutkimuksista käy ilmi, että tuote on yksifaasinen ja sillä on hematiittirakenne.

Esimerkki A2

Seos, joka sisältää 9,5 g α-FeOOH:a, jonka BET-pinta-ala on 45 m²/g ja joka on valmistettu FeSO₄-vesiliuoksen kaksivaiheisella hapetuksella, 8,48 g NaAlO₂:a, 4,2 g KOH:a, 0,15 g KMnO₄:a ja 150 g vettä, kuumennetaan 300 ml:n sähköllä kuumennettavassa autoklaavissa sekoittaen
 20 30 min:n aikana lämpötilaan 310 °C. Seos jäädytetään 10 minuutin odotusajan kuluttua. Levymäinen kiinteä reaktiotuote erotetaan vesiliuoksesta, pestään kuumalla vedellä ja kuivataan lämpökaapissa lämpötilassa 105 °C.

Saatu pigmentti on väriltään ruskeankeltainen, se on metallinkiiltainen ja koostuu levymäisistä kiteistä.
 30 Rasterielektronimikroskooppikuvat osoittavat yksittäiskiteen sileät, puhtaat kidetasot. Kiteisen hiukkasen keskimääräinen läpimita on 10 µm ja ominaispinta-ala (BET-arvo) 3,8 m²/g, joista saadaan hiukkasen keskimääräiseksi paksuudeksi 0,1 µm.

35 Analyysit osoittavat, että tuotteen kemiallinen koostumus vastaa kaavaa $Mn_{0,02}Al_{0,18}Fe_{1,80}O_3$. Röntgendiagram-

meista käy ilmi, että tuote on yksifaasinen ja vastaa rakenteeltaan hematiittia.

Esimerkki A3

Seos, joka sisältää 10 g α -FeOOH:a, joka on valmistettu FeSO₄-vesiliuoksen kaksivaiheisella ilmahapetuksella ja jonka BET-pinta-ala on 43 m²/g, 7,0 g Al(OH)₃:a, 6,0 g NaOH:a, 0,40 g KMnO₄:a ja 155 ml vettä, sekoitetaan hyvin ja kuumennetaan 300 ml:n autoklaavissa sekoittaen 30 min:n aikana 225 °C:seen ja sitten 30 min:n aikana 310 °C:seen. Sen jälkeen seos jäähdytetään. Reaktiotuote erotetaan suodattamalla vesiliuoksesta, pestään kuumalla vedellä ja kuivataan lämpökaapissa lämpötilassa 105 °C.

Saatu pigmentti on väriltään tummanviolettia. Jauheessa on paljain silmin havaittavia kimaltelevia yksittäiskiteitä. Rasterielektronimikroskooppikuvissa näkyy täysin kiteytyneitä levyjä, joilla on suuri läpimitan ja paksuuden välinen suhde. Cilas-mittauksissa saadaan hiukkasen keskimääräiseksi läpimitaksi 34,1 µm. BET-arvosta 0,95 m²/g saadaan hiukkasen keksimääräiseksi paksuudeksi 0,4 µm.

Analyysit osoittavat pigmentin koostumuksen vastavan kaavaa Mn_{0,05}Al_{0,15}Fe_{1,80}O₃. Röntgentutkimukset osoittavat yksifaasisen kiteisen tuotteen, jonka diffraktioviivat vastaavat hematiittia.

Esimerkit A4 - A10

Esimerkit A4 - A10 toteutetaan esimerkin 1 mukaisesti käyttämällä taulukossa 1 esitettyjä reagenssimääriä. Kaikissa esimerkeissä seos kuumennetaan 30 min:ssa huoneen lämpötilasta 220 °C:seen. Sen jälkeen seos kuumennetaan kuten esimerkissä A1 - 30 min:n aikana lämpötilaan 305 °C ja jäähdytetään heti sen jälkeen ilmalla. Esimerkeissä A9 ja A10 seosta pidetään 30 min kestäneen kuumenusajan jälkeen vielä 30 min lämpötilassa 305 °C ennen jäähdytystä. Kokeiden tulokset on koottu taulukkoon 1.

Kaikki reaktiotuotteet ovat levymäisiä, kuten REM-kuvista

käy ilmi, ja niillä on hematiittia vastaava röntgendiffraktiokäyrä.

Taulukko 1

5 Levymäisiä $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$ -pigmenttejä

10

Esi- merk- ki	M a s s a (g)					Tuotteen koostumus				Pigmenttilevyt		
	FeOOH	Al(OH) ₃	NaOH	KMnO ₄	H ₂ O					v ¹ (μm)	d ² (μm)	V/d
A4	6,25	6,98	6,0	0,08	150	Mn	Al	Fe	0	8,0	0,08	100
						0,012	0,16	1,828	3			
A5	6,03	5,32	4,1	0,18	100	Mn	Al	Fe	0	28,0	0,29	96
						0,03	0,18	1,79	3			
A6	6,25	6,98	6,0	0,50	150	Mn	Al	Fe	0	44,0	0,44	100
						0,057	0,14	1,803	3			
A7	6,25	4,31	6,0	0,12	150	Mn	Al	Fe	0	12,2	0,30	41
						0,020	0,08	1,900	3			
A8	6,25	0,20	6,0	0,11	150	Mn	Al	Fe	0	10,1	0,39	26
						0,019	0,005	1,976	3			
A9	6,25	0	6,0	0,11	150	Mn		Fe	0	10,0	0,39	26
						0,018		1,982	3			
A10	6,25	0	6,0	0,40	150	Mn		Fe	0	62,6	0,55	114
						0,053		1,947	3			

15

20 ¹ Levyjen läpimitta määritettynä mittaamalla lasersäteen taipuminen CILAS-granulometrillä.

² Levyn paksuus, laskettuna ominaispinta-alasta.

Esimerkki A11

25 Hyvin sekoitettua suspensiota, joka sisältää
55,9 g/l FeOOH:a, jonka BET-pinta-ala on 42 m²/g, 40,3 g/l
NaOH:a, 31,95 g/l γ -Al₂O₃:a ja 1,5 g/l KMnO₄:a ja vettä,
pumpataan nopeudella 44 kg/h kuumennetun paineputken läpi,
jonka sisäläpimitta on 20 mm, ja kuumennetaan se tällöin
30 45 min:n aikana lämpötilaan 330 °C. Sen jälkeen seos jääh-
dytetään. Kiinteä reaktiotuote erotetaan emäksisestä
liuoksesta, pestään kuumalla vedellä ja kuivataan lämpö-
kaapissa 110 °C:ssa.

35 Pigmentti on väriltään punertavan violettiä, ja
sillä on voimakas kiilto. Se tuntuu silkkimäisen pehmeäl-

tä ja on voimakkaasti voitelevaa ja kiillottavaa. Keskimääräinen hiukkasläpimitta on Cilas-laserdiffraktiogramulometrillä määritettynä 20,9 µm. Keskimääräinen hiukkaspaksuus on ominaispinta-alamittausten (BET) perusteella 0,25 µm.

Kemialliset analyysit osoittavat tuotteen sisältävän 64,4 % Fe:a, 3,2 % Al:a ja 0,95 % Mn:a. Röntgenmääritykset osoittavat, että tuote on yksifaasinen ja vastaa rakenteeltaan hematiittia. Tuotteen väriarvot ovat $L^* = 47,5$, $Cab = 12,4$ ja $H^o = 34,0$.

Rasterielektronimikroskooppikuvat osoittavat pigmentin levymäisen luonteen. Pigmentin koostumukseksi saadaan $Mn_{0.027}Al_{0.184}Fe_{1.789}O_3$.

B) Keksinnön mukaisten $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]-z}O_{4-z}$ -pigmenttien valmistus

Esimerkki B1

50 g esimerkin Al mukaisesti valmistettua levymäistä pigmenttiä laitetaan 2 l:n kvartsipulloon, jonka sisällä on 4 jako-olaketta. Pyörityspullo on varustettu kaasunsyöttöputkella, joka on johdettu pullon kaulan läpi ja ulottuu 10 cm:n syvyydelle pullon sisään. Kaasunpoistoputki on kaasunsyöttöputken vieressä pullon kaulan alueella. Pyörityspullo on varustettu lisäksi lämpötila-anturilla tuotteen lämpötilan mittaamiseksi.

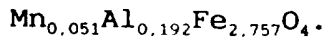
Pyörityspullo sijoitetaan avattavaan, pullon muotoiseen sähköllä kuumennettavaan manttelivuuniin ja huuhdotaan ensin N_2 :lla, samalla kun manttelivuuni kuumennetaan haluttuun pelkistyslämpötilaan. Termoelementin ohjaamalla lämpötilansäätimellä pidetään uunin lämpötila sellaisena, että tuotteen lämpötila on pelkistysvaiheen aikana 400 ± 5 °C.

Kun näyte on kuumennettu pelkistyslämpötilaan 400 °C, syötetään pulloon 20 l/h pelkistyskaasua, lämpötilassa 75 °C vesihöyryllä kyllästettyä vetyä. Kaasua syötetään pyörityspulloon jatkuvasti. N_2 -syöttö säädetään sopivaksi.

Pelkistys kestää 4 tuntia. Pulloa pyöritetään tänä aikana uunissa kierrosnopeudella 35 min^{-1} . H_2O -pitoista H_2 -kaasua syötetään pulloon 20 l/h koko pelkistyksen ajan. Sen jälkeen mantteliuuni sammutetaan. Reaktiotuote jäädytetään H_2O -pitoisessa H_2 -virrassa. Se on jäädytyksen jälkeen valmis käytettäväksi ilman jälkikäsittelyjä.

Reaktiotuote on mustaa ja selvästi kiiltävää. Rasterelektronimikroskooppikuvat osoittavat, että pelkistys ei ole vaikuttanut lähtöainepigmentin levymäiseen luonteeseen. Tuote tuntuu, samoin kuin lähtötuotekin, silkkimäisen pehmeältä ja toimii voimakkaasti voitelevasti. Cilasgranulometrimittauksilla saadaan keskimääräiseksi hiukkasläpimitaksi $17,5 \mu\text{m}$. Röntgentutkimukset osoittavat, että reaktiotuote on yhtenäisesti kiteytynyt ja sillä on spinellihiila. Pulveridiagrammi on samanlainen kuin magnetiitilla.

Analyysien mukaan tuote sisältää $1,25 \text{ paino-\% Mn:a}$, $2,3 \text{ \% Al:a}$ ja $68,5 \text{ \% Fe:a}$. Näiden arvojen ja rakennetutkimuksen perusteella saadaan tuotteelle kaava



Esimerkit B2 - E10

Esimerkit B2 - E10 toteutetaan esimerkin B1 mukaisesti vaihdellen pelkistyslämpötilaa, pelkistyskaasua ja pelkistysaikaa. Pelkistysolosuhteet ja tulokset on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2: Levymäisiä $Mn_xAl_yFe_{[3-(x+y)]-z}O_{4-z}$ -pigmenttejä

Esi- merk- ki	Pelkistävä lähtötuote	Reaktio-olosuhteet			Tuotteen ominaisuudet			
		Pelkis- tys- kaasu	H ₂ O-kyl- lästys- lämpötila	Pelkis- tysläm- pyksen kesto	Koostumus	Rakenne	V (µm)	Väri
B2	Mn _{0.02} Al _{0.18} Fe ₀ ⁰ esimerkin A2 mukainen	H ₂	85 °C	450 °C 2 h	Mn _{0.03} Al _{0.27} Fe ₀ ⁰ 2,74	Spinelli 10	10	musta
B3	Mn _{0.05} Al _{0.15} Fe ₀ ⁰ esimerkin A3 mukainen	H ₂	40 °C	250 °C 8 h	Mn _{0.075} Al _{0.2} Fe ₀ ⁰ 2,74	Spinelli 31	31	syvän- musta
B4	Mn _{0.012} Al _{0.16} Fe ₀ ⁰ esimerkin A4 mukainen	H ₂	70 °C	350 °C 5 h	Mn _{0.018} Al _{0.24} Fe ₀ ⁰ 2,7424	Spinelli 8	8	musta
B5	Mn _{0.03} Al _{0.18} Fe ₀ ⁰ esimerkin A5 mukainen	NH ₃	—	700 °C 1 h	Mn _{0.0225} Al _{0.255} Fe ₀ ⁰ 2,72254	Spinelli 27	27	harmaan- musta
B6	Mn _{0.057} Al _{0.14} Fe ₀ ⁰ esimerkin A6 mukainen	H ₂	75 °C	370 °C 4 h	Mn _{0.0855} Al _{0.21} Fe ₀ ⁰ 2,70454	Spinelli 42	42	musta
B7	Mn _{0.02} Al _{0.08} Fe ₀ ⁰ esimerkin A7 mukainen	H ₂	—	800 °C 30'	Mn _{0.03} Al _{0.12} Fe ₀ ⁰ 2,854	Spinelli 12	12	musta
B8	Mn _{0.019} Al _{0.005} Fe ₀ ⁰ esimerkin A8 mukainen	H ₂	+ 50 l/h vesihöy- ryä	850 °C 30'	Mn _{0.0285} Al _{0.0075} Fe ₀ ⁰ 2,9644	Spinelli 10	10	musta
B9	Mn _{0.018} Fe ₀ ⁰ esimerkin A9 mukainen	CH ₄	75 °C	400 °C 5 h	Mn _{0.027} Fe ₀ ⁰ 2,9734	Spinelli 10	10	musta
B10	Mn _{0.053} Fe ₀ ⁰ esimerkin A10 mukainen	H ₂	60 °C	330 °C 5 h	Mn _{0.0795} Fe ₀ ⁰ 2,92054	Spinelli 59	59	syvän- musta

¹ Keskimääräinen levyn läpimitta määritetään mittaamalla lasersäteen taipuminen Cilas-granulometrillä.

Esimerkki B11

50 g esimerkin B7 mukaisesti valmistettua tuotetta kuumennetaan esimerkissä B1 kuvatussa pyörityspullolaitteessa typen alla lämpötilaan 250 °C käyttäen pyöritysnopeutta 20 min⁻¹. Sitten syötetään pulloon 3 tunnin aikana 4 l ilmaa sekoitettuna 30 l:aan typpeä. Sen jälkeen tehdään jäähdytys.

Tuote on rasterielektronimikroskooppikuvien mukaan levymäinen. Sillä on spinelliä vastaava röntgendiagrammi, ja sen analyysitulokset vastaavat kaavaa $Mn_{0,023}Al_{0,093}Fe_{2,22}O_{3,33}$. Tuote on mustanruskea.

Esimerkki B12

50 g esimerkissä B9 valmistettua tuotetta kuumennetaan esimerkissä B1 kuvatussa pyörityspullossa typen alla lämpötilaan 270 °C. Sitten pulloon, jota pyöritetään kierrosnopeudella 30 min⁻¹, syötetään 4 tunnin aikana 30 l/h N₂:a, johon on sekoitettu 5 l ilmaa. Sitten pullo jäähdytetään.

Tuote on rasterielektronimikroskooppikuvien mukaan levymäinen. Sillä on spinelliä vastaava röntgendiagrammi, ja siitä saadut analyysitulokset vastaavat kaavaa $Mn_{0,02}Fe_{2,23}O_{3,25}$. Pigmentti on tummanruskea.

Esimerkki B13

50 g esimerkissä B8 valmistettua tuotetta kuumennetaan esimerkissä B1 kuvatussa pyörityspullolaitteessa typen alla lämpötilaan 250 °C käyttäen pyöritysnopeutta 25 min⁻¹. Sen jälkeen pulloon syötetään 6 tunnin ajan seosta, joka sisältää 20 l/h N₂:a ja 10 l/h ilmaa. Sitten tehdään jäähdytys.

Tuotteella on spinelliä vastaava röntgendiagrammi, ja siitä saadut analyysitulokset vastaavat koostumusta $Mn_{0,019}Al_{0,0052}Fe_{2,066}O_{3,09}$. Tuote on ruskeaa.

Esimerkki B14

50 g esimerkissä A11 valmistettua tuotetta pelkistetään esimerkissä B1 kuvatussa pelkistyslaitteessa esi-

merkin B1 mukaisesti reaktiolämpötilan ollessa 360 °C ja reaktion keston ollessa 2,5 tuntia. Pelkistyskaasuna on lämpötilassa 70 °C H₂O-höyryllä kyllästetty vety.

Saatu musta tuote on rasterielektronimikroskooppikuvien mukaan levymäinen. Cilas-granulometrimittaukset antavat keskimääräiseksi hiukkasläpimitaksi 21,0 µm. Röntgendiagrammissa näkyvät megnetiitin ja hematitiin piikit. Tuotteen väriarvot ovat $L^* = 34,8$, $Cab = 0,3$ ja $H^{\circ} = 31,7$. Näytteen magneettiarvot ovat $H_c = 39,8$ KA/m, $M_m/\varphi = 56$ nTm³/g ja $M_r/\varphi = 19,7$ nTm³/g.

Esimerkki B15

50 g esimerkissä A11 valmistettua tuotetta pelkistetään esimerkissä B1 kuvatussa pelkistyslaitteessa esimerkin B1 mukaisesti pelkistyslämpötilan ollessa 340 °C ja pelkistyksen kestäessä 1 tunnin. Pelkistyskaasuna käytettävä vety kyllästetään ennalta lämpötilassa 65 °C H₂O-höyryllä.

Saatu tuote on rasterielektronimikroskooppikuvien mukaan levymäinen. Cilas-granulometrimittauksen mukaan keskimääräinen hiukkasläpimita 21,2 µm. Röntgendiagrammissa näkyvät magnetiitin ja hematitiin viivat. Tuotteen väriarvot ovat $L^* = 39,2$, $Cab = 1,6$ ja $H^{\circ} = 43,9$.

Näytteen magneettiarvot ovat $H_c = 43,3$ KA/m, $M_m/\varphi = 23$ nTm³/g ja $M_r/\varphi = 9,1$ nTm³/g. Sähkönjohtokyky on $1,0 \cdot 10^{-2}$ S/cm.

Esimerkki B16

50 g esimerkissä A11 valmistettua tuotetta pelkistetään esimerkissä B1 kuvatussa pelkistyslaitteessa esimerkin B1 mukaisesti pelkistyslämpötilan ollessa 250 °C ja pelkistyksen kestäessä 2 tuntia. Pelkistyskaasuna käytettävä vety kyllästetään ennalta lämpötilassa 40 °C H₂O-höyryllä.

Saatu tuote on levymäinen rasterielektromikroskooppikuvien mukaan. Cilas-granulometrimittauksissa saadaan keskimääräiseksi hiukkasläpimitaksi 21,2 µm. Röntgendi-

grammissa näkyvät magnetiitin ja hematitiin piikit. Tuotteen väriarvot ovat $L^* = 46,3$, $Cab = 10,9$ ja $H^\circ = 31,1$.

5 Tuotteen magneettiarvot ovat: koersitiivikenttävoimakkuus $H_c = 23$ KA/m ja kyllästymismagnetoituminen $M_m/\gamma = 2$ nTm³/g. Levymäiset hiukkaset suuntautuvat melamiini-lakkamatriisissa ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta.

Esimerkki B17

10 50 g esimerkissä A11 valmistettua tuotetta pelkistetään esimerkissä B1 kuvatussa pelkistyslaitteessa esimerkin B1 mukaisesti pelkistyslämpötilan ollessa 400 °C ja pelkistyksen kestäessä 2 tuntia. Pelkistyskaasuna käytetty vety kyllästetään ennalta lämpötilassa 75 °C vesihöyryllä.

15 Saatu tuote on levymäinen rasterielektronimikroskooppikuvien mukaan. Cilas-granulometrimittaukset antavat keskimääräiseksi hiukkasläpimitaksi 25,1 µm. Röntgendiagrammissa näkyvät selvien magnetiittipiikkien lisäksi heikot metallisen raudan piikit. Tuotteen väriarvot ovat $L^* = 36,2$, $Cab = 0,5$ ja $H^\circ = 75,5$.

20 Tuotteen magneettiarvot ovat $H_c = 35,4$ KA/m, $M_m/\gamma = 61$ nTm³/g ja $M_r/\gamma = 19,8$ nTm³/g. Sähkönjohtokyky on $4,0 \cdot 10^{-1}$ S/cm.

Esimerkki B18

25 30 g kokeessa B17 valmistettua pigmenttiä laitetetaan 103,8 g:aan titanyylisulfaatin vesiliuosta, joka sisältää 5,2 % titaania ja 49,7 % H₂SO₄:a. Tähän suspensioon lisätään huoneen lämpötilassa pisaroittain soodaliuosta, joka sisältää 23,34 g Na₂CO₃:a ja 500 ml vettä. Kuumennetaan sekoittaen kiehumispisteeseen ja keitetään sitten 2 tuntia. Sen jälkeen lisätään 500 ml vettä, jonka lämpötila on 95 °C, 1 tunnin aikana, ja pidetään sitten vielä 30 1 tunti kiehumispisteessä. Sen jälkeen seos jäähdytetään. Saostuneella titaanioksidihydraatilla päällystetyiksi tulleet pigmenttilevyt erotetaan suodattamalla, pestään ja kuivataan lämpötilassa 20 °C.

35 Muodostunut tuote on väriltään violetti ja kiiltää, ja sen titaanipitoisuus on 11,3 %.

Esimerkki B19

20 g kokeessa B17 valmistettua pigmenttiä sekoitetaan 100 ml:aan tislattua vettä, jonka lämpötila on 75 °C. Sen jälkeen lisätään 13 ml 10-%:ista $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -vesiliuosta, johon on lisätty niin paljon 10-%:ista NaOH-liuosta, että pH on 5,0, 1 tunnin aikana. Sen jälkeen lisätään 7 tunnin aikana 35 ml 40-%:sta FeCl_3 -vesiliuosta. pH pidetään tänä aikana arvossa 3,5 lisäämällä natriumkarbonaattia. Sen jälkeen levymäiset pigmenttihiukkaset erotetaan suodattamalla, pestään, kuivataan ja kalsinoidaan 10 min lämpötilassa 850 °C.

Tuotteeksi saadaan rautaoksidilla päällystettyjä levymäisiä pigmenttihiukkasia. Väri on kullansävyinen.

Esimerkki B20

15 Esimerkissä B17 valmistettu pigmentti vaivataan Brabender-laboratoriosekoittimella butadieenikautsulla muunnettuun styreeniakryylinitriilikopolymeraattiin lämpötilassa 210 °C sekoitusajan ollessa 15 min. Pigmentin ja kopolymeraatin sekoitussuhde on 1:1.

20 Homogeenisestä seoksesta puristetaan levyjä, joiden paksuus on 2,5 mm. Levyistä valmistetaan näytekoteloita EMI-mittauksia varten.

Mittaukset osoittavat, että pigmentillä on selvä suojausvaikutus.

Patenttivaatimukset

1. Rautaoksidipohjaisia levymäisiä pigmenttejä, joilla on spinellirakenne, t u n n e t t u siitä, että
 5 niiden koostumus on $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]-z}O_{4-z}$, jossa u on 0,01 - 0,09,

v on 0 - 0,3 ja

z on 0 - 1.

2. Levymäinen kaksifaasipigmentti, t u n n e t t u siitä, että pinnoilla on spinellirakenne, jonka koostumus
 10 on $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]-z}O_{4-z}$, jossa u on 0,01 - 0,09,

v on 0 - 0,3 ja

z on 0 - 1,

ja ytimellä on hematiittirakenne, jonka koostumus on
 15 $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, jossa

x on 0,01 - 0,06 ja

y on 0 - 0,2.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten pigmenttien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
 20 levymäisiä lähtöainepigmenttejä, joilla on hematiittirakenne, jonka koostumus on $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, jossa x on 0,01 - 0,06 ja y on 0 - 0,2, käsitellään korotetussa lämpötilassa pelkistävillä kaasuilla niin pitkään, että lähtöainepigmentit pelkistyvät kokonaan.

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 2 mukaisten pigmenttien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
 25 levymäisiä lähtöainepigmenttejä, joilla on hematiittirakenne, jonka koostumus on $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, jossa x on 0,01 - 0,06 ja y on 0 - 0,2, käsitellään korotetussa lämpötilassa pelkistävillä kaasuilla ja lopetetaan käsittely,
 30 ennen kuin lähtöainepigmentit ovat pelkistyneet kokonaan.

5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistävinä kaasuina käytetään vetyä, ammoniakkaa, hiilimonoksidia ja/tai metaania.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 3 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistävä kaasu sisältää vesihöyryä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pelkistävä kaasu sisältää vesihöyryä määrän, joka vastaa kyllästyspistettä lämpötilassa 20 - 85 °C.

5 8. Jonkin patenttivaatimuksista 3 - 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsittely pelkistävällä kaasulla tehdään lämpötilassa 200 - 1 200 °C.

10 9. Jonkin patenttivaatimuksista 3 - 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saatu tuote, jolla on spinellirakenne, jonka koostumus on $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]}O_4$, hapetetaan pelkistyksen jälkeen happipitoisilla kaasuilla.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happipitoinen kaasu sisältää happea alle 20 til-%.

15 11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hapetus tehdään lämpötilassa 150 - 400 °C.

20 12. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukaisten levymäisten pigmenttien käyttö, tunnettu siitä, että niitä käytetään koristepäällysteiden valmistukseen, erityisesti lakkojen, muovien, painotuotteiden ja kosmeettisten tuotteiden yhteydessä, sähkömagneettisten suojausten valmistukseen, päällysteiden alustoina ja pigmentteinä, joilla on magneettisia ominaisuuksia.

Patentkrav

1. Järnoxidbaserade skivformade pigment med spinellstruktur, k ä n n e t e c k n a t därav, att de har
5 sammansättningen $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]-z}O_{4-z}$, vari
u är 0,01 - 0,09,
v är 0 - 0,3 och
z är 0 - 1.

2. Skivformat tvåfaspigment, k ä n n e t e c k -
10 n a t därav, att ytorna har spinellstruktur med samman-
sättningen $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]-z}O_{4-z}$, vari
u är 0,01 - 0,09,
v är 0 - 0,3 och
z är 0 - 1,
15 och kärnan har hematitstruktur med sammansättningen
 $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, vari
x är 0,01 - 0,06 och
y är 0 - 0,2.

3. Förfarande för framställning av pigment enligt
20 patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man
behandlar skivformade utgångspigment, som har hematit-
struktur med sammansättningen $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, vari x är
0,01 - 0,06 och y är 0 - 0,2, vid en förhöjd temperatur
med reducerande gaser så länge, att utgångspigmenten redu-
25 ceras totalt.

4. Förfarande för framställning av pigment enligt
patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man
behandlar skivformade utgångspigment, som har hematit-
struktur med sammansättningen $Mn_xAl_yFe_{2-(x+y)}O_3$, vari x är
30 0,01 - 0,06 och y är 0 - 0,2, vid en förhöjd temperatur
med reducerande gaser och slutar behandlingen innan ut-
gångspigmenten reducerats totalt.

5. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 4,
k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder väte, am-
35 moniak, kolmonoxid och/eller metan som reducerande gaser.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 3 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den reducerande gasen innehåller vattenånga.

5 t e c k n a t därav, att den reducerande gasen innehåller vattenånga i en mängd som motsvarar mättningspunkten vid en temperatur av 20 - 85 °C.

10 8. Förfarande enligt något av patentkraven 3 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför behandlingen med den reducerande gasen vid en temperatur av 200 - 1200 °C.

15 9. Förfarande enligt något av patentkraven 3 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att man oxiderar den erhållna produkten med spinellstruktur med sammansättningen $Mn_uAl_vFe_{[3-(u+v)]}O_4$ efter reduceringen med syrehaltiga gaser.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att den syrehaltiga gasen innehåller mindre än 20 vol-% syre.

20 11. Förfarande enligt patentkravet 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför oxideringen vid en temperatur av 150 - 400 °C.

25 12. Användning av skivformade pigment enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder dem för framställning av dekorativa beläggningar, speciellt i samband med lack, plast, tryckalster och kosmetiska produkter, för framställning av elektromagnetiska avskärmningar, som substrat för beläggningar och som pigment med magnetiska egenskaper.