



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1789341 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 22

(21) 申请号 200510131667. 6

EP 187434 , 1985. 03. 02, 说明书第 5 页第

(22) 申请日 2005. 12. 14

10 — 17 行、实施例 1.

(30) 优先权数据

审查员 刘晓静

102004060044. 9 2004. 12. 14 DE

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 H · 孔斯特曼 U · 克劳特

C · 罗森哈赫 H · J · 莫里格

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 周承泽

(51) Int. Cl.

C09C 1/24 (2006. 01)

C09D 17/00 (2006. 01)

C08J 3/20 (2006. 01)

D21H 19/38 (2006. 01)

A61K 47/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

DE 2618058 , 1977. 11. 10, 说明书第 6 页第 3

段、实施例 5.

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

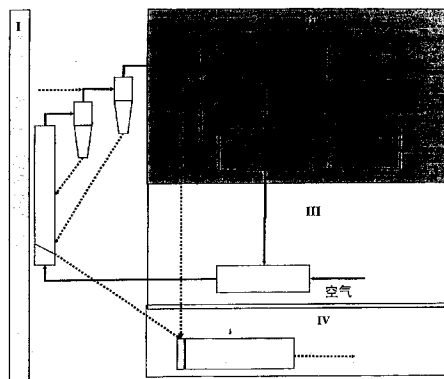
(54) 发明名称

用于对塑料和建筑材料着色的、色强度高的、
还原和氧化稳定的铁黑颜料

(57) 摘要

本发明涉及色强度高的、还原和氧化稳定的
铁黑颜料及其制备和应用。

流化床设备原理示意图



1. 一种铁黑颜料,其特征在于,
 - 所述铁黑颜料在加入到 HDPE 中时,依据 DIN 53772 和 DIN 6174 在 260℃ 下的色移 < 0.7 ,
 - 依据 IMCO 测试,所述铁黑颜料对 140℃ 下的氧化稳定,
 - 依据 DIN 53235 的第一部分和第二部分,对于色深度特性 B1/9,所述铁黑颜料的伸长比 > 1.9 ,
 - 所述颜料依据 DIN 6174,在 L64 中还原测得的 b^* 值 < -3.9 。
2. 如权利要求 1 所述的铁黑颜料,其特征在于,所述铁黑颜料在加入到 HDPE 中时,依据 DIN 53772 和 DIN 6174 在 260℃ 下的色移 < 0.5 ;和 / 或所述颜料依据 DIN 6174,在 L64 中还原测得的 b^* 值 < -4.3 。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的铁黑颜料,其特征在于,所述铁黑颜料在加入到 HDPE 中时,依据 DIN 53772 和 DIN 6174 在 300℃ 下的色移 < 1.5 。
4. 如权利要求 3 所述的铁黑颜料,其特征在于,所述铁黑颜料在加入到 HDPE 中时,依据 DIN 53772 和 DIN 6174 在 300℃ 下的色移 < 1.2 。
5. 一种制备权利要求 1-4 中任一项的铁黑颜料的方法,其特征在于:制备铁黑颜料前体、使其团聚、然后在加热系统中进行热处理,其中,所述热处理使用流化床进行,其中所述铁黑颜料前体被从下向上流动的气体混合物流态化,形成气 / 固混合物的流动;以干燥的工艺气体为基准,使用的气体混合物的氧气含量为 0.5% -3.5%,一氧化碳含量为 0.0-0.5%。
6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述热处理在 300℃ 至 1000℃ 的温度进行,颜料在加热系统中的平均停留时间为 3 分钟至 60 分钟。
7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述热处理在 600℃ 至 850℃ 的温度进行;和 / 或颜料在加热系统中的平均停留时间为 4 分钟至 40 分钟。
8. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,使用的加热系统是循环流化床。
9. 如权利要求 6 或 7 所述的方法,其特征在于,使用的加热系统是循环流化床。
10. 权利要求 1-4 中任一项的铁黑颜料在对无机或有机分散体进行着色以及对漆、涂料、建筑材料、塑料和纸工业产品进行着色、以及在食品和药物工业产品中的应用。
11. 如权利要求 10 所述的应用,其特征在于,所述药物工业产品是药片。

用于对塑料和建筑材料着色的、色强度高的、还原和氧化稳定的铁黑颜料

技术领域

[0001] 本发明涉及色强度高的、还原和氧化稳定的铁黑颜料及其制备和应用。

背景技术

[0002] 铁黑颜料由具有磁铁矿结构的二价和三价铁的氧化物组成。它们或者通过一步或多步沉淀法由铁(II)盐溶液来制备,例如在 DE 2618058 A1 的实施 1 中所描述的,或者通过 Laux 法用金属铁还原硝基苯来制备(UllmannsEncyklopädie der technischen Chemie[Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry],第 4 版,第 18 卷,第 603 页,Verlag Chemie,Weinheim1979,和 DE 518929C1)。描述在 DE3518093A1 中的、对主要包含铁和氧并由清洗、过滤、固/液分离以及劣质批料生产等领域的废水产生的浆料(下文称为废水浆料)进行水处理,也会得到铁黑颜料。由此得到的黑色颜料通常具有不利的暗棕色。

[0003] 粉状铁黑对氧化的稳定化可通过描述在 DE2625106A1 中的化学后处理来进行。这虽然稳定了颜料,但是对颜色性质往往产生不利的影响,并且对于颜料的生态性质也不会起到积极的作用。因此,开发了一种用来在惰性条件下、在旋转炉中对黑色颜料进行热处理的方法,如 DE3620333A1 中所描述的。此方法另一改进之处在于,热处理不是在惰性条件下进行,而是在弱氧化条件下进行,如 DE3910783A1 中所描述的。

[0004] DE3620333A1 中描述了通过硝基苯还原过程、在非氧化气氛下于 200℃至 800℃的温度进行处理而得到的铁黑颜料。色强度高的铁黑颜料可由此得到。而且,随着暗棕色的减少和淡蓝色的增加,颜色质量得到期望的改善。具有较低负 b^* 值的暗蓝色特别引起使用者的兴趣,因为它能产生所需的深黑色印象。具有较高正 b^* 值的黑色颜料表现出不利的棕色外观,特别是在全暗色用途中。用于测 b^* 的方法描述在实施例 1 中。但是,实际上,已经发现该方法得到的铁黑材料,其对氧化的稳定性不完全令人满意。换言之,必须避免在超过 800℃的温度储存相对大量的颜料,因为颜料会由于热量累积而发生氧化转变。

[0005] 由铁(II)盐溶液经一步或两步沉淀法得到的颜料(参考,例如描述在 DE2618058A1 的实施例 1 中的颜料)在塑料着色中对还原表现出所需的稳定性,但是在安全运输和操作等方面却不是足够氧化稳定的。因此,EP096885A1 提出由硝基苯还原法制得的铁黑颜料应该在 400℃至 800℃-较优的是 600℃至 700℃、在弱氧化气氛中和任选碾磨的情况下进行加热。氧化气氛最好调节到使气氛中氧的含量为 0.1 体积%至 3 体积%,较佳的为 0.3 体积%至 1.0 体积%。

[0006] 具有所需的颜色性质且对氧化具有较好的稳定性的铁黑颜料可由上述方法制得。

[0007] 在热塑性材料的着色过程中,常规的铁黑颜料表现出不利的色移。由 ΔE^* 值表征的色移是由塑料熔体中的还原氛围所引起的;铁黑颜料对于还原是不够稳定的。测量 ΔE^* 值的方法描述在实施例 1 中。

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种铁黑颜料,该铁黑颜料对还原具有所需的稳定性,

同时又在运输和操作方面对于氧化具有所需的稳定性,并且具有所需的高色强度,并尽可能染上蓝色的色调。

发明内容

[0009] 本发明的目的是通过形成一种铁黑颜料达到的,

[0010] •该铁黑颜料在加入到 HDPE 中时,依据 DIN 53772 和 DIN 6174 在 260℃下的色移 < 0.7 ,较优的是 < 0.5 ,

[0011] •依据 IMCO 测试,该铁黑颜料在 140℃对氧化稳定,

[0012] •依据 DIN 53235 的第一部分和第二部分,对于色深度特性 B1/9,该碳黑颜料的伸长比 > 1.9 。

具体实施方式

[0013] 用于在加入到 HDPE 中的情况下测量色移 ΔE^* 、依据 IMCO 测试测量其对氧化的稳定性和测量对于色深度特性 B1/9 的伸长比的方法描述在实施例 1 中。

[0014] 依据 DIN 53772 和 DIN 6714,在加入到 HDPE 的情况下,铁黑颜料通常在 300℃具有的色移 < 1.5 ,较佳的是 < 1.2 。

[0015] 在 L64 中还原测得的颜料的 b^* 值通常 < -3.9 ,较优的是 < -4.3 。测量 b^* 值的方法描述在实施例 1 中。

[0016] 铁黑颜料比表面积 (BET) 通常为 5 平方米/克至 20 平方米/克,较优的 7 平方米/克至 15 平方米/克。用于测量比表面积 (BET) 的方法描述在实施例 1 中。

[0017] 铁黑颜料的体密度通常为 0.4 克/立方厘米至 2.4 克/立方厘米,较优的是 0.6 克/立方厘米至 1.4 克/立方厘米。用于测量体密度的方法描述在实施例 1 中。

[0018] 铁黑颜料的填充密度通常为 0.5 克/平方厘米至 3.0 克/平方厘米,较优的是 0.8 克/平方厘米至 1.6 克/平方厘米。用于测量填充密度的方法描述在实施例 1 中。

[0019] 以体积分布为基准,铁黑颜料的平均粒径通常为 1.0 微米至 4.0 微米,特别是 2.0 微米至 3.0 微米。用于测量基于体积分布的平均粒径的方法描述在实施例 1 中。

[0020] 以表面分布为基准,铁黑颜料的平均粒径通常为 0.5 微米至 5.0 微米,特别是 1.0 微米至 2.0 微米。用于测量基于表面分布的平均粒径的方法描述在实施例 1 中。

[0021] 铁黑颜料的 Fe(III)/Fe(II) 的比例通常为 2.0 至 2.6,较优的为 2.4 至 3.0。用于测量 Fe(III)/Fe(II) 比例的方法描述在实施例 1 中。

[0022] 铁黑颜料的吸油量通常为 10 克油/100 克铁黑颜料至 30 克油/100 克铁黑颜料。测量吸油量的方法描述在实施例 1 中。

[0023] 在 L64 中还原测量的铁黑颜料的色强度最好比 Bayferrox ® 318 的色强度至少高 15%。依据 DIN 53235 第一部分和第二部分,对于色深度特性 B1/9,铁黑颜料的伸长比 > 1.9 。

[0024] 本发明还涉及一种制备铁黑颜料的方法,该方法的特征在于制备铁黑颜料前体,使其团聚,然后在加热系统中进行热处理。

[0025] 铁黑颜料前体较佳的是通过步骤 a)、b)、c) 和 d) 来制备:

[0026] a) 铁盐溶液与碱性化合物反应并氧化(沉淀步骤),

[0027] b) 用含有氧化物的化合物对金属铁进行氧化 (Penniman 步骤),

[0028] c) 用硝基苯进行氧化反应 (硝基苯环原步骤) 或

[0029] d) 分离和处理主要包含铁 / 铁化合物和氧气的副产物或废弃物 (废水浆料)。

[0030] 铁黑颜料前体的实例为所有的氧化铁或氢氧化铁变体, 诸如针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、钎铁矿和不能检定的各种氧化态的氢氧化铁相 - 例如来自废水处理的、和它们的混合物。

[0031] 铁黑颜料前体优选团聚到平均粒径为 0.05 毫米至 10 毫米。

[0032] 团聚优选使用如含有水、P、Si 或木素磺酸盐的粘合剂或这些粘合剂的混合物来进行。

[0033] 热处理优选在 300°C 至 1000°C 的温度下进行, 特别是在 600°C 至 850°C 下进行。

[0034] 颜料在加热系统中的停留时间以 3 分钟至 60 分钟为佳, 更佳的是 4 分钟至 40 分钟。

[0035] 热处理作为影响铁黑颜料前体的化学组成和物理性质的因素之一优选在弱还原、惰性或弱氧化气氛下进行。热处理优选在弱氧化条件下进行。在本发明中, 弱氧化条件指以干燥的工艺气体为基准, 氧气含量为 0.5% - 3.5%、较优的是 1.5% - 2.5%, 一氧化碳含量为 0.0 - 0.5%、较优的为 0.1% - 0.3%。

[0036] 氧化反应优选使用含有氧气的气体作为氧化剂来进行。

[0037] 加热系统优选含有第一设备, 其中前体被从下向上流动的气体混合物流态化, 形成气 / 固混合物的流动, 并且从底部向顶部流动经过第一设备, 使气体和固体组分随后任选在第二下游设备中互相分离。通过连续监控工艺气体, 可以确保在爆炸性气体混合物形成之前, 设备已停止运行。

[0038] 加热系统废气中氧气的量, 以每有一摩尔的铁流过、有 0.0001 摩尔和 0.026 摩尔氧气为佳。

[0039] 气 / 固混合物的一部分优选以铁黑颜料产物的形式从第一设备的底部除去。第一设备中气 / 固比例较佳的为 100 至 1300 立方米 (S. T. P) / 吨铁黑颜料。

[0040] 第一设备中的表观气体流速 (superficial gas velocity) 优选在 0.5 米 / 秒至 6 米 / 秒之间。

[0041] 优选的第一设备是循环流化床反应器。

[0042] 优选的下游设备是旋风分离器。在本发明中, 旋风分离器是一种用来在离心力或重力辅助下 (离心分离器) 分离除去灰尘或液滴的设备。旋风分离器主要由具有圆锥形底部的圆柱形容器组成, 用于带有灰尘的空气的进料管沿切线方向伸入容器的顶部, 用于洁净空气的出料管垂直设置在容器的顶部。沿切线进入的气体 / 灰尘气流形成流化态的流动, 粗灰尘颗粒通过离心力被加速到圆柱体容器的壁上, 并因为重力作用从那里沉降到底部, 可以在底部出料。除去灰尘的循环气体涡流在旋风分离器的底部改变方向, 并与其它细颗粒一起通过出料管从旋风分离器的顶部离开, 因为分离原理对于粒径 < 5 微米的细灰尘杂质是不够的 (R. Ö. mpp Lexikon Chemie [R. Ö. mpp Chemical Lexicon] - 第二版, 斯图加特 / 纽约: Georg Thieme Verlag 1999)。

[0043] 反应在气 / 固接触良好的情况下进行是有利的。可以在流化床反应器、循环流化床、旋转炉、具有提升叶片的旋转炉或固定床反应器或在其它本领域技术人员已知的设备

中进行反应。使用的设备可直接或间接地用合适的燃料或用电来加热。

[0044] 通过适当地调整反应条件,特别是调节氧气和一氧化碳的含量、反应温度和停留时间,权利要求中描述的性质可以在具体的方式中达到。因此,气体气氛中 CO 含量升高,会导致 Fe(III)/Fe(II) 的比例下降,具有更强蓝色调 (bluetinge form) 的铁黑颜料得以形成。可以通过升高反应温度来减小 BET 表面积。因此,平均粒径增大。

[0045] 在一优选的实施方式中,本发明依据图 1 进行。循环流化床设备由核心单元 (I)、废气净化部分 (II)、工艺气体发生器 (III) 和出料口 (IV) 组成,其中,

[0046] 核心单元 (I) 包含一反应器 (A)、一预分离旋风分离器 (B1)、一原料 (1) 在此加入的预热台 (B2) 和一循环旋风分离器 (B3),

[0047] 废气净化单元 (II) 包含一灰尘分离器 (C)、一废气焚烧炉 (D)、一废气洗涤器 (F) 和一烟道 (G),

[0048] 工艺气体发生器 (III) 包含一气体燃烧室 (H),例如天然气 (2) 在其中燃烧,

[0049] 出料口 (IV) 包含一产物冷却器 (I),产物 (3) 从此处排出。

[0050] 下文中对设备进行更详细的描述。

[0051] 例如由天然气 (2) 在 880°C、在反应器 (A) 中燃烧得到的反应气,流动通过气体分配器,其中反应器 (A) 例如为直径为 1.8 米、高 18 米的提升管。反应器 (A) 顶部的温度定在 636°C。用表观速度为 2.5 米/秒的工艺气体对存在于反应器 (A) 中的氧化铁微颗粒进行加速,使其进入预分离旋风分离器 (B1)。固体在预分离旋风分离器中从热气体中分离,并通过挡板回到反应器 (A) 中。热气体通过预分离旋风分离器 (B1) 中进入到预热台 (B2) 中,此时要加热的颜料以 3.5t/h 的速率加入。固体被热气体加热,然后进入循环旋风分离器 (B3) 中。在循环旋风分离器 (B3) 中,固体从废气中分离。固体从循环旋风分离器 (B3) 中回到反应器 (A) 中。固体连续从反应器 (A) 中出料,在产物冷却器 (I) 如转筒式冷却器中冷却到大气温度,然后从出料口 (3) 出料,临时储存在料仓中。

[0052] 工艺气体优选由带有空气的天然气燃烧产生,部分废气在灰尘分离器 I (C) 中除尘和通过热交换器在废气燃烧室 (D) 中预热后,由循环旋风分离器 (B3) 回到气体燃烧器 (H) 中。废气本身在废气洗涤器 (F) 中被清洗,并通过烟囱 (G) 排出。通过确立在气体燃烧器中的气体/空气的化学计量比,工艺气体中的一氧化碳的含量确定为 0.30 体积%。通过提升管中的空气喷枪使用于弱氧化加热所需的氧气含量为 1.3 体积%。

[0053] 热处理优选在具有下列组成的气体气氛下进行:

[0054] - 蒸汽含量为 30 体积%至 50 体积%。

[0055] - 二氧化碳含量为 2 体积%至 10 体积%,

[0056] - 氧气含量为 0 至 4 体积%,

[0057] - 一氧化碳含量为 0.05 体积%至 1 体积%,

[0058] - 其余比例的组分绝大部分为氮气。SO₂ 和 NO_x 也可任选存在。

[0059] 反应优选在 300°C 至 1000°C 之间进行,停留时间至少为 4 分钟。

[0060] 在热处理之后,为了以后的应用,可对铁黑颜料进行本领域技术人员已知的碾磨、微粉末化、压制、造粒或其它的调节步骤。

[0061] 取决使用的目的,颜料表面可以用有机或无机后处理来进行调整。

[0062] 本发明还涉及铁黑颜料在对无机或有机分散体、塑料或建筑材料着色方面的应

用。铁黑使用在例如食品着色剂、催化剂、废水处理、调色剂和其它本领域技术人员所知的应用中,并不仅限于处理。

[0063] 例如,铁黑颜料适用于无机或有机分散体的着色、适用于对漆和末道漆、涂层、建筑材料、塑料和造纸工业的产物进行着色、适用于食品和药物工业的产品如药片中。

[0064] 参考以下实施例对本发明进行更详细地阐述,这些实施例并不旨在限制本发明范围。

[0065] 实施例

[0066] I. 使用的测量方法的阐述

[0067] I. 1L64thix 中还原的色坐标 (colour coordinate) 的测量

[0068] 颜料通过使用碾磨机在非干燥性的测试用粘合剂中来制备。测试用粘合剂 (“L64 浆料”) 由以下两组分组成:

[0069] 组分 1

[0070] SACOLYD[®] L640 (Krems Chemie AG, AU, 基于蓖麻油和邻苯二甲酸酐的醇酸树脂粘合剂) (以前称为 ALKYDAL[®] L64 (Bayer AG, 德国))。它符合标准 DIN EN ISO 787-24 (1995 年 10 月)、ISO 787-25:1993 年和 DIN 55983 (1983 年 12 月) 中提及的用作有色颜料的测试用粘合剂所需要的规格。

[0071] 组分 2

[0072] LUVOTHIX[®] HT (Lehmann&Voss&Co., 德国, 粉末状改性过的氢化蓖麻油) 作为流变添加剂加入到浆料中, 使其具有触变性。该组分的使用浓度以组分 1 为基准计为 5.0 重量%。

[0073] 将组分 2 在 75°C -95°C 溶解在组分 1 中。将冷却的紧密的材料一次通过一个三辊碾磨机。通过此步骤, L64 浆料制备完成。使用描述在 DIN EN ISO 8780-5 (1995 年 4 月) 中的平板型颜色磨碎机 (碾磨机)。使用有效平板直径为 24 厘米的 ENGELSMANN JEL25/23 碾磨机。底板速度约为 75 分钟⁻¹。板间的力通过在负载架上悬挂 2.5 千克的负载设定为约 0.5 千牛顿。

[0074] 二氧化钛颜料商品, TRONOX[®] R-KB-2 (Kerr-McGee Corp., 美国) (以前称为 BAYERTITAN[®] R-KB-2 (Bayer AG, 德国)) 用作发光剂 (lightening agent)。R-KB-2 的组成对应于 ISO 591 (测试 1977.04 克颜料) 中的类型 R2, 将 2.0 克 TRONOX[®] R-KB-2 和 3.0 克 L64 浆料依据 DIN EN ISO 8780-5 (1995 年 8 月) 的第 8.1 节中所描述的方法、以每级旋转 25 周进行 5 级分散 (dispersed in fivestage of 25 revolutions)。

[0075] 然后通过将其分布到一浆料膜支持器中, 引入颜料 / 浆料混合物, 浆料膜支持器的功能相当于 DIN 55983 (1983 年 12 月) 中所描述的浆料膜支持器。将属于浆料膜支持器的医用刀片在填充了颜料 / 浆料混合物的支持器凹陷上面刮过, 从而形成光滑的表面。医用刀片沿着一个方向以约 3-7 厘米 / 秒的速度移动。光滑的表面在几分中之内进行测试。

[0076] 色度计

[0077] 使用具有测量几何 d/8 而没有光泽带的分光光度计 (“色度仪”)。此测量几何描述在 ISO 7724/2-1984 (E) 的第 4.1.1 节、DIN 5033 第 7 部分 (1983 年 7 月) 的第 3.2.4 节

和 DIN 53236(1983 年 1 月)的第 7.1.1 节中。

[0078] 使用 DATAFLASH® 2000 测量设备(Datacolor International Corp.,美国)。色度计以白色、陶瓷的工作标准进行校准,如 ISO 7724/2-1984(E),第 8.3 章所描述的。相对于理想无光泽白色体的工作基准的反射数据记录在色度仪中,使得在用白色工作基准进行校准之后,所有颜色的测量值都相对于理想的无光白色体。黑点校准由色度计的制造商用黑洞体进行。

[0079] 颜色测量

[0080] 颜色测量的结果是一反射光谱。为了计算比色坐标(colorimetric coordinate),用于进行测量的光源是不重要的(除非是荧光样品)。从反射光谱中,可以计算任何所需的比色坐标。在此情况下使用的比色坐标依据 DIN 6174(CIELAB 坐标)计算。其中,色坐标“b*”依据 DIN 6174 计算。以下可用作颜色印象(colour impression):b* 值越负,着色色颜料带有的蓝色越多。

[0081] 任何光泽挡板(gloss trap)都可以除掉(switch off)。色度计和测试样的温度约为 25°C ± 5°C。

[0082] 1.2 色强度

[0083] 色坐标根据上述依据 DIN 6174(CIELAB 坐标)的测量表示。在还原中的测量也得到测量着色颜料对对比颜料(在给定的情况中:Bayferrox®,参考表 1)的相对色强度。为了从这些相对数值中得到绝对的特性,计算所谓的“伸长比”。伸长比依据 1974 年的 DIN 标准 53235 的用于色深度特性 B1/9 第一部分和第二部分来确定(The extension ratio was determined according to DIN standard 53235 Part 1 and Part 2 from the 1974 for the colour depth characteristic B 1/9)。用来达到依据 1974 年的 DIN 标准 53235 的第一部分和第二部分定义的色深度(着色的深度)的着色物质对混合组分(在给定的情况中为 TiO₂)的比例由伸长比来标示,举例而言。伸长比高意味着使用较少的颜料可以得到相同深度的着色。因此,此类颜料在实际应用中具有较高的色强度。对于依据 DIN 53235 的第一部分和第二部分的色深度特性 B1/9 的伸长比若超过 1.9,则对应于色强度比 Bayferrox® 318 至少高 15%。

[0084] 1.3 对还原的色移/稳定性

[0085] 还原氛围下的色移(“对还原的稳定性”)的测量是在 HDPE 中依据 1981 年 9 月的 DIN 53772 来进行,此时在 HDPE 中有 1%的颜料,比较最低可能的测试温度 200°C,对提高结合温度所得的测试样的色移进行了测试。色移色移对于在温度为 300°C、260°C 和 200°C (200°C = 最低可能测试温度 = 参考)制备的样品,在 HDPE 中加入颜料,依据 1979 年 1 月的 DIN 6174 来测定了 ΔE*。

[0086] “HDPE”是在低压下生产的高密度聚乙烯的缩写(依据 DIN 7728,第一部分,01/1988,来自英文命名“High density polyethylene)。除了缩写 HDPE 外,现在也越来越多地使用缩写 PE-HD。除常规的分子量小于 300000 克/摩尔的 HDPE 之外,称为“高分子量”HMW-HDPE ($4 \cdot 10^4 < M_R < 3 \cdot 10^5$)、“特高分子量”($5 \cdot 10^5 < M_R < 1.5 \cdot 10^6$)和“超高分子量”UHMW-PE ($M_R > 3.1 \cdot 10^6$)的高分子量高密度聚乙烯(R. Ö mpp Lexikon Chemie[R. Ö mpp Chemical Lexicon]-第二版,斯图加特/纽约:Georg Verlag)可从市场上购得用于专

门的需要。

[0087] 在本发明中,对于还原的稳定性是指 HDPE 测试样中的色移 ΔE^* 在结合温度从 200℃ 升至 300℃ 时,其值都不超过 0.7 个单位。

[0088] I. 4 对于氧化的稳定性

[0089] 本发明中,对于氧化的稳定性是指产物在 IMCO 测试中至少在 140℃ 保持温度的稳定性。Intergovernmental Maritime Consultative Organization,也称为 IMCO,并从 1982 年起更名为 International Maritime Organization (“IMO”),是成立于 1948 年的国际海事组织,该组织旨在促进政府之间在海运事务中的技术合作,主要用来确保安全、更有效的航行以及对船只途径水域污染的控制。

[0090] 为了根据所谓的 IMCO 测试进行对于氧化的稳定性的测试,将 1 升产物加入到可透空气的磷青铜金属网立方体中,该立方体的规格为每平方厘米 18000 目 (350×350 目),边长为 10 厘米;将该立方体放置在实验室烘箱中的中心,并保持内部空气的流通,升温到测试温度 140℃,并在此温度保持 24 小时。如果样品内部产生超过 200℃ 的温度,则根据 IMCO 测试样品不稳定。

[0091] 使用内部有空气流通并且内部温度可控制达到 140℃ $\pm$ 2℃ 的实验室烘箱。用来测量和记录烘箱内温度并且处于立方体中心点的合适体系用来进行温度测量。使用线直径为 0.27 毫米的铬-铝热电偶对。

[0092] I. 5 BET 表面积

[0093] BET 表面积的确 定依据 DIN 66131 (1993) 由一点法通过载气法 (He : N₂ = 90 : 1) 来实现。在测量之前,将样品在干燥氮气流中在 140℃ 加热 1 小时。测量温度为 77K。

[0094] I. 6. 体密度

[0095] 体密度由不再进行处理的产物的最终材料的质量对体积的比率来确定。

[0096] I. 7. 填充密度

[0097] 填充密度 (tamped density) 依据 ISO 787 第 11 部分 (1995) 来确定。

[0098] I. 8. 平均粒度分布

[0099] 基于体积分布的平均粒度 (D[4. 3]) 和基于表面分布的平均粒度 (D[3. 2]) 都是通 过在水悬浮液中用 0.1% 的磷酸钠作为分散剂、用 200W 超声分散 2 分钟后、用激光衍射来确 定。

[0100] “D[4. 3]”是基于体积分布的平均粒径值 (“Herdan 直径”)。

[0101] “D[3. 2]”是基于表面分布的平均粒径值 (“Sauter 直径”)。

[0102] I. 9. Fe(III)/Fe(II) 的比例

[0103] Fe(III)/Fe(II) 的比例通过样品在经酸消化处理后进行电位滴定来确定。

[0104] I. 10. 吸油量

[0105] “吸油量”应理解为是指在特定的条件下被颜料或填料样品所吸收的清漆亚麻油 的量。吸油量是通常用来表征颜料和填料对油需求的特性参数,以毫克/克或克/100 克为 单位。吸油量依据 ISO 787 第五部分 (1983) 来确定。

[0106] II. 实施例 1

[0107] 将 25 立方米密度为 1.25 克/平方厘米、主要包含铁和氧、从清洗、过滤、固/液分 离以及劣质批料生产领域中产生的废水中得到的浆料(下文中称为废水浆料)和 10 立方

米密度为 1.4 克 / 平方厘米的废水浆料先引入到一搅拌容器中,然后向其中加入 4000 升浓度为 32% 的氢氧化钠溶液。通入直接蒸汽,将反应混合物加热到 90℃。在加入 20 立方米由其它生产领域中澄清硫酸铁溶液所得到的硫酸铁淤浆后,搅拌 90 分钟,以 100 立方米 / 小时的流量向批料中通入空气。在又加入 250 升的氢氧化钠溶液后,再搅拌 90 分钟。得到 20 吨铁黑颜料。在用水将密度稀释到 1.1 克 / 立方厘米后,粗颗粒在旋液分离器中除去。

[0108] 在使用真空转鼓式过滤器装置沉淀和过滤浆料,从而使浆料增稠后,浆料用园盘形喷雾干燥器在热气体进口温度为 600℃ 的情况下进行干燥,直到剩余的湿气含量为 2%。

[0109] 将由此得到的平均粒径为 100 微米的细微颗粒在一循环流化床中加热。但是,下列操作参数是已经确立的。

[0110] - 表面速率 :2.5 米 / 秒

[0111] - 工艺气体温度 :880℃

[0112] - 提升管顶部温度 :636℃

[0113] - 产物进料 :3.5 吨 / 小时

[0114] - 工艺气体中 CO 的含量 :0.3 体积 %

[0115] - 工艺气体中 O₂ 的含量 :1.3 体积 %。

[0116] 在一螺条混合器中,将 15 升 1,2- 丙二醇加入到 10 吨如此制得的铁黑颜料中,用摆锤辊子碾磨装置碾磨混合物,直到 45 微米目大小的筛网残渣 < 0.05%。依据本发明得到的铁黑颜料的数据列于表 1 和表 2 中。

[0117] III. 实施例 2

[0118] 将 25 立方米密度为 1.33 克 / 平方厘米、主要包含铁和氧、从清洗、过滤、固 / 液分离以及劣质批料生产领域中产生的废水中得到的浆料(下文中称为废水浆料)和 30 立方米密度为 1.2 克 / 平方厘米的废水浆料首先引入到一搅拌容器中,然后向其中加入 4500 升浓度为 32% 的氢氧化钠溶液。通入直接蒸汽,将反应混合物加热到 90℃。在加入 20 立方米由净化其它生产领域中的硫酸铁溶液所得到的硫酸铁淤浆后,搅拌 90 分钟,以 100 立方米 / 小时的流量向批料中通入空气。再搅拌 90 分钟。得到 27 吨铁黑颜料。在用水将密度稀释到 1.03 克 / 立方厘米后,粗颗粒在旋液分离器中除去。

[0119] 在使用真空转鼓式过滤器装置沉淀和过滤浆料,从而使浆料增稠后,浆料用园盘形喷雾干燥器在热气体进口温度为 475℃ 的情况下进行干燥,直到剩余的湿气含量为 2.5%。

[0120] 将由此得到的平均粒径为 100 微米的细微颗粒在如实施例 1 中所述的循环流化床中加热。但是,下列操作参数是已经确立的。

[0121] - 表面速率 :2.2 米 / 秒

[0122] - 工艺气体温度 :900℃

[0123] - 提升管顶部温度 :698℃

[0124] - 产物进料 :3.4 吨 / 小时

[0125] - 工艺气体中 CO 的含量 :0.12 体积 %

[0126] - 工艺气体中 O₂ 的含量 :1.8 体积 %。

[0127] 在一螺条混合器中,将 15 升 1,2- 丙二醇加入到 10 吨如此制得的铁黑颜料中,用摆锤辊子碾磨装置碾磨混合物,直到 45 微米目大小的筛网残渣 < 0.003%。依据本发明得

到的铁黑颜料的数据列于表 1 和表 2 中。

[0128] 对比例

[0129] 对比颜料是从市场上购得的、来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 Bayferrox® 318、Bayferrox® 318M 和 Bayferrox® 306, 还有两个对比例。第一对比例依据 EP 187434 中的实施例 1 制备, 第二实施例是由沉淀法制得的常规沉淀黑色颜料。此类颜料可例如依据 DE 2618058 A1 中的实施例 5 来制备。

[0130] 表 1

[0131]

	ΔE^* 260°C HDPE 中	ΔE^* 300°C HDPE 中	b* (带蓝色) 在 L64 中还原	色强度 在 L64 中还原, 相对于 Bayferrox®318	用来衡量 色深度特 性 B 1/9 的伸长比	IMCO 稳 定性 在 140°C
实施例 1	0.5	1.2	-4.5	118%	2.23	是
实施例 2	0.5	1.1	-4.0	130%	2.43	是
Bayferrox®318	1.1	2.7	-3.7	100%	1.38	是
Bayferrox®318M	1.4	3.2	-2.6	134%	2.53	是
Bayferrox®306	0.6	1.4	-4.8	90%	1.70	是
EP 187434 实施例 1	0.5	0.9	-4.6	220%	4.16	否
DE 2618058 A1 实施例 5	0.2	0.6	-6.1	110%	2.08	否

[0132]

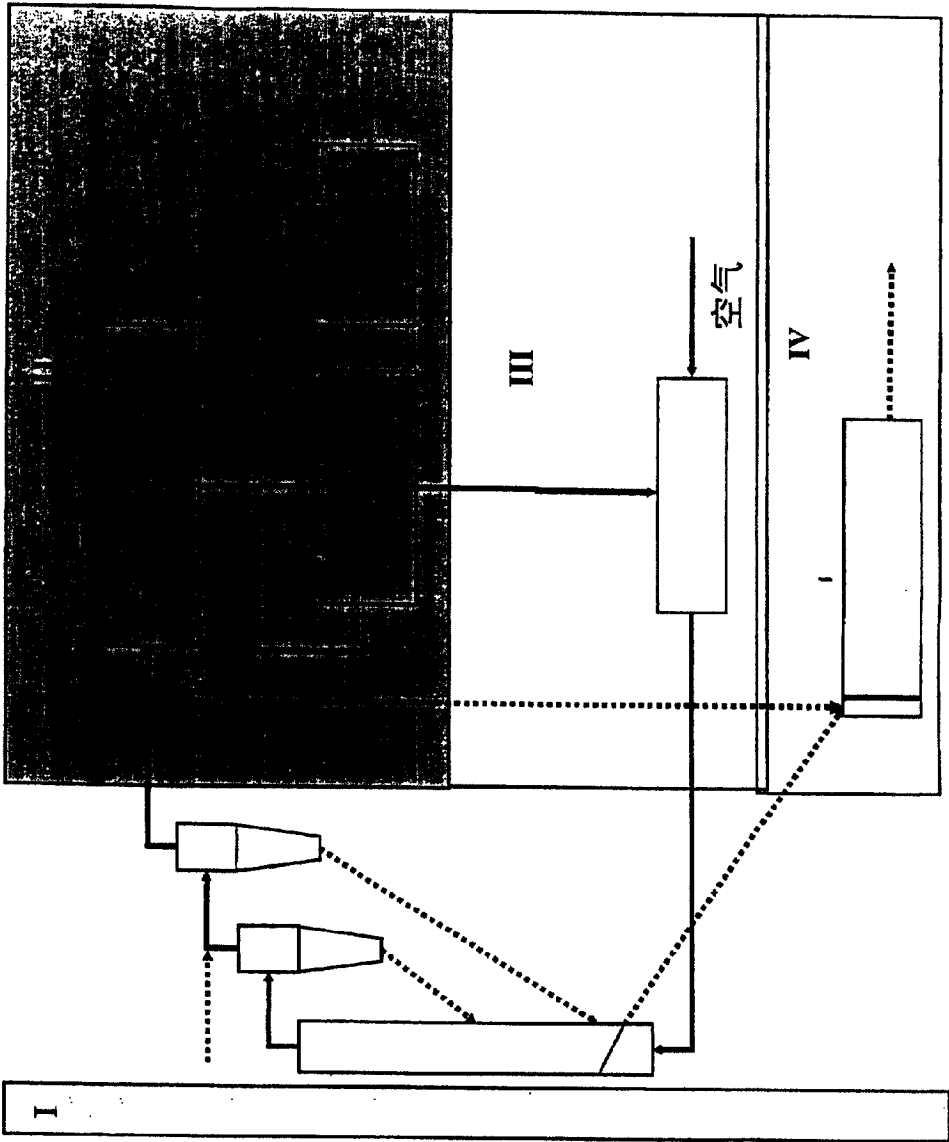


= 不符合要求的性质。

[0133] 表 2

	Fe(III)/Fe(II)	BET 平方米 / 克	填充密度 克 / 立方厘米	体密度 克 / 立方厘米	吸油量 克 / 100 克
实施例 1	2.77	9.7	1.03	0.70	19.0
实施例 2	2.83	9.6	1.05	0.64	19.2
Bayferrox® 318	3.51	10.2	1.23	0.75	19
Bayferrox® 306	3.20	12.6	1.43	0.9	20
Bayferrox® 318M	3.30	10.7	1.4	0.9	18
EP 187434 实施例 1	2.38	7.9	1.51	0.94	16
DE 2618058 A1 实施例 5	2.36	4.2	0.75	0.37	25.6

流化床设备原理示意图



1