(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 931229 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 931229

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09C 1/00
C09C 3/06
C09D 5/36

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.03.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.03.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.09.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.03.1992 DE 4209242

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **BASF Aktiengesellschaft,** 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Schmidt, Helmut,** Germany, SAKSA, (DE)
2 • **Ostertag, Werner,** BRD, SAKSA, (DE)
3 • **Mronga, Norbert,** BRD, SAKSA, (DE)
4 • **Schmid, Raimund,** Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Hohdepigmenteiksi soveltuvia seoksia
Som glanspigment lämpade blandningar

Hohdepigmenteiksi soveltuvia seoksia

Tämä keksintö koskee uusia hohdepigmenteiksi soveltuvia seoksia, jotka sisältävät olennaisina komponentteina

A) rautaoksidilla päällystettyjä alumiinihiukkasia ja

B) rautaoksidilla päällystettyjä kiillehiukkasia, joilla voi olla ensimmäinen värittömistä, voimakkaasti taittavista metallioksideista koostuva päällystekerros.

Lisäksi keksintö koskee näiden seosten valmistusta sekä niiden käyttöä kuivapigmentteinä paino- ja päällystysmenetelmissä samoin kuin yleisesti lakkojen, painovärien, muovien, ehostuskosmetiikkavalmisteiden ja keraamisten tuotteiden värjäämiseen.

Hohde- eli tehostepigmenttejä käytetään yhä enemmän monilla tekniikan aloilla, esimerkiksi automaaleissa, koristepäällystyksessä, muovien värjäyksessä, painoväreissä, maaleissa, erityisesti turva- ja varoitusmaaleissa, samoin kuin kosmetiikassa.

Niiden optinen vaikutus perustuu etupäässä tasomaisista, suunnatuista metallisista tai voimakkaasti valoa taittavista pigmenttihiukkasista tapahtuvaan suunnattuun heijastumiseen. Kyseessä olevien pigmenttihiukkasten mukaan puhutaan myös metallihohdepigmenteistä (esimerkiksi alumiini, sinkki, kupari tai niiden lejeeringit) tai helmiäishohdepigmenteistä (esimerkiksi päällystettyyn kiilteeseen, kuten muskoviittiin, flogopiittiin ja biotiittiin, talkkiin tai lasiin perustuvat pigmentit).

Hohdepigmenttejä voidaan muodostaa päällystämällä lähtöainesubtraatit useassa vaiheessa voimakkaasti taittavilla oksideilla, kuten kromi(III)oksidilla ja ennen kaikkea rautaoksidilla ja titaanioksidilla. Interferenssin ja mahdollisesti absorption vuoksi ilmenee näissä tapauksissa oksidikerroksen paksuudesta riippuen lukuisia värisävyva-

riaatioita; näitä pigmenttejä kutsutaan siksi myös interferenssipigmenteiksi.

Tulevan valon levymäisistä pigmenttihiukkasista tapahtuvan suunnatun heijastuksen vuoksi ovat esimerkiksi lakassa tietyn suuntaisesti järjestyneet päällystetyt hohdepigmentit goniokromaattisia, ts. värivaikutelma (vaaleus ja/tai värisävy ja/tai värikylläisyys) muuttuu valaistus- ja tarkastelukulman mukaan. Näiden ilmiöiden voidaan katsoa aiheutuvan tulevan valon heijastuksen ja läpäisyn monimutkaisesta yhteisvaikutuksesta, jolloin väriä voivat muuttaa pigmenttihiukkasilla syntyvät ilmiöt, kuten interferenssi ohuissa kerroksissa ja absorptio värillisissä keskiosissa.

Esimerkkejä tällaisista pigmenteistä ovat EP-hakemusjulkaisussa 33 457, EP-hakemusjulkaisussa 45 851 ja US-patenttijulkaisussa 3 087 829 kuvatut rautaoksidilla päällystetyt alumiini- ja kiillepigmentit.

Erityisesti loistavien kelta-, kulta- ja punasävyjen ja, toisin kuin kiillepigmenttien kohdalla, samalla hyvän peittokyvyn saavuttamisen kannalta ovat kiintoisia EP-hakemusjulkaisussa 33 457 kuvatut, Fe_2O_3:lla päällystetyt alumiinipigmentit.

Näiden pigmenttien haittapuolena on kuitenkin niiden herkkä syttyvyys jauhemuodossa samoin kuin niiden pölyräjähdysvaarallisuus, joka vaatii niiden käyttöä esimerkiksi raskasbensiinillä kostutettujen pigmenttipastojen muodossa ja estää kaikenlaista käyttöä kuivapigmenttien muodossa. Tämä pätee erityisesti paino- ja päällystysmenetelmiin, esimerkiksi pronssipainatukseen, joissa tehdään ensin painaminen pigmentittömällä sideaineliuoksella ja sitten pronssauslaitteella pölytys kuivalla pigmentillä. Ongelmallista on myös Fe_2O_3:lla päällystettyjen alumiinipigmenttien teollinen valmistus rautaoksidipitoisuuksien ollessa korkeita.

Tämän keksinnön päämääränä oli siksi vähentää rautaoksidilla, erityisesti Fe_2O_3:lla, päällystettyjen alumiinipigmenttien syttyvyyttä samoin kuin pölyräjähdysvaaraa tai poistaa ne.

Siten on keksitty uusia seoksia, jotka koostuvat (A) rautaoksidilla päällystetyistä alumiinihiukkasista ja (B) rautaoksidilla päällystetyistä kiillehiukkasista, joilla voi olla ensimmäinen värittömistä, voimakkaasti taittavista metallioksideista koostuva päällystekerros.

Lisäksi on keksitty menetelmä näiden seosten valmistamiseksi, jolle on tunnusmerkillistä, että alumiini- ja kiillehiukkaset päällystetään yhdessä rautaoksidilla tekemällä leijukerroksessa rautakarbonyylien kaasufaasihajotus hapen ja haluttaessa vesihöyryn läsnä ollessa.

Lisäksi on keksitty näiden seosten käyttö kuivapigmentteinä paino- ja päällystysmenetelmissä samoin kuin menetelmä painettujen ja päällystettyjen tuotteiden valmistamiseksi, jolle on tunnusmerkillistä, että vielä painamattomille tai päällystämättömille tuotteille levitetään ensin tähän tarkoituksen tunnetuilla menetelmillä sideainekerros ja pölytetään tai ruiskutetaan niille sitten seoksia kuivapigmenttien muodossa.

On myös keksitty näiden seosten yleinen käyttö lakkojen, painovärien, muovien, ehostuskosmetiikkavalmisteiden ja keraamisten tuotteiden värjäämiseen.

Keksinnön mukaiset seokset sisältävät yleensä 5 - 50 paino-% komponenttia A ja 50 - 95 paino-% komponenttia B, edullisesti 15 - 40 paino-% A:ta ja 60 - 85 paino-% B:tä ja erityisen edullisesti 25 - 35 paino-% A:ta ja 65 - 75 paino-% B:tä. Seokset voivat luonnollisesti sisältää myös muita kulloisenkin käyttötarkoituksen yhteydessä tavanomaisia lisäaineita.

Helmiäispigmentin läsnäolo vähentää yllättävästi selvästi Fe_2O_3:lla päällystetyn alumiinipigmentin palonarkuutta ja pölyräjähdysvaarallisuutta. Nämä pigmenttiseok-

set eivät ole pölyräjähdysvaarallisia, ja ne ovat vaikeasti syttyviä. Niinpä keksinnön mukaisten seosten yhteydessä ei voida todeta syttymistä ilmassa niiden ollessa kosketuksessa kuumien kappaleiden kanssa lämpötilaan 500 °C asti, kun taas pelkän Fe_2O_3:lla päällystetyn alumiinipigmentin syttymislämpötila on 360 °C. Riittävän voimakkaan syttymislähteen paikallisen vaikutuksen jälkeen ei myöskään ole havaittavissa palon leviämistä, kun taas Fe_2O_3:lla päällystetyistä alumiinihiukkasista valmistetut jauheet palavat vastaavissa olosuhteissa.

Keksinnön mukaisten seosten sisältämiä rautaoksidilla päällystettyjä alumiinipigmenttejä ja niiden valmistusta kuvataan EP-hakemusjulkaisussa 33 457.

Edullisia ovat erityisesti Fe_2O_3:lla päällystetyt alumiinipigmentit, koska niillä on saatavissa aikaan ennen kaikkea loistavia ja korkeakiiltoisia kelta-, kulta- ja punasävyjä.

Subtraattina toimivia levymäisiä alumiinihiukkasia voidaan valmistaa leikkaamalla alumiinifoliosta tai tunnetuin suihkutus- tai jauhatusmenetelmin, ja niiden keskimääräinen hiukkasläpimitta on yleensä 10 - 120 µm. Hiukkaskoko säädetään edullisesti kulloisenkin käyttötarkoituksen mukaan. Pronssipainossa ovat esimerkiksi edullisia hiukkasläpimitat 10 - 50 µm, lakkakäytössä tulisi keskimääräisen hiukkasläpimitan olla edullisesti 12 - 24 µm.

Päällystetyt alumiinipigmentit sisältävät yleensä 5 - 65, edullisesti 10 - 55 paino-% Fe_2O_3:a.

Tuloksena olevat värisävyt riippuvat tunnetulla tavalla sekä hiukkasten koosta että myös erityisesti oksidikerroksen paksuudesta. Niinpä päällystekerroksen lisääntyessä ovat toisiaan seuraavat värisävyt vaaleankeltainen, keltainen, kulta, punainen, violetti, harmaankeltainen, harmaa kulta, punainen kulta ja kirsikanpunainen.

Kuivat pigmenttijauheet, joiden ominaispinta-ala (BET) on 2,5 m^2/g, ovat esimerkiksi Fe_2O_3-pitoisuuden ol-

lessa 16 - 22 paino-% kullanvärisiä (Fe_2O_3-kerroksen paksuus noin 25 nm) ja Fe_2O_3-pitoisuuden ollessa 45 - 60 paino-% kirsikanpunaisia (kerroksen paksuus noin 115 nm).

Keksinnön mukaisissa seoksissa käytettäviä rautaoksidilla päällystettyjä kiillepigmenttejä ja niiden valmistusta kuvataan EP-hakemusjulkaisussa 45 851.

Myös niiden yhteydessä ovat edullisia erityisesti Fe_2O_3:lla päällystetyt kiillesuomut, jotka sisältävät yleensä 5 - 65, edullisesti 10 - 55 paino-% Fe_2O_3:a.

Substraattina tulevat erityisesti kyseeseen vaaleat tai valkoiset kiilteet, ja erityisen edullisia ovat edullisesti märkäjauhetut levymäiset muskoviittihiukkaset. Myös muut levymäiset silikaattihiukkaset, kuten flogopiitti, keinotekoinen kiille tai lasihiukkaset, ovat luonnollisesti soveltuvia. Kiillehiukkaset voidaan lisäksi varustaa ensimmäisellä päällystekerroksella, joka koostuu värittömistä voimakkaasti taittavista metallioksideista, erityisesti titaani- tai zirkoniumoksidista. Mainitunlaisia pigmenttejä kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 087 828.

Kiillehiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko on yleensä pääsuunnassa mitattuna 5 - 400 µm, edullisesti 10 - 100 µm ja erityisesti 30 - 70 µm, ja niiden keskimääräinen paksuus on yleensä 0,03 - 30 µm, edullisesti 0,2 - 5 µm.

Samoin kuin päällystettyjen alumiinipigmenttien kohdalla riippuu myös päällystettyjen kiillepigmenttien värisävy hiukkaskoosta samoin kuin Fe_2O_3-pitoisuudesta. Niinpä kuivat kiillepigmentit, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on 5 - 50 µm ja ominaispinta-ala (BET) noin 3 m^2/g, ovat esimerkiksi Fe_2O_3-pitoisuuden ollessa 10 - 25 paino-% keltaisia tai kullanvärisiä (Fe_2O_3-kerroksen paksuus noin 25 nm) ja Fe_2O_3-pitoisuuden ollessa 45 - 55 paino-% punaisia (kerroksen paksuus noin 120 nm).

Keksinnön mukaisessa menetelmässä uusien pigmenttiseosten valmistamiseksi päällystetään alumiini- ja kiillehiukkaset yhdessä rautaoksidilla tekemällä leijukerroksessa rautapentakarbonyylin kaasufaasihajotus.

Menettelyteknisesti on tällöin tarkoituksenmukaista menetellä seuraavasti: pigmenttihiukkasseos, jossa massasuhde on haluttu, saatetaan ensin leijutilaan kuumennettavissa olevassa leijukerrosreaktorissa, jollaista kuvataan esimerkiksi EP-hakemusjulkaisussa 33 457, leijutuskaasulla, jota syötetään useiden reaktorin alaosassa sivuilla olevien suuttimien kautta ja joka saisi sisältää korkeintaan 5 tilavuus-% happea, siis edullisesti sopivalla typpi-ilmaseoksella, ja kuumennetaan sitten yleensä lämpötilaan 100 - 400 °C, edullisesti 180 - 250 °C.

Staattisia sähkövarauksia voidaan edullisesti välttää johtamalla reaktoriin samanaikaisesti vesihöyryä. Tämä voidaan tehdä yksinkertaisesti johtamalla leijutuskaasu tai osa siitä lämmitetyn veden läpi, jolloin se kuormittuu vesihöyryllä, tai syöttämällä vesihöyryä sivulla olevan ylimääräisen suuttimen kautta.

Kun on saavutettu reaktiolämpötila, syötetään höyrystettyä rautakarbonyyliä, erityisesti rautapentakarbonyyliä, edullisesti seoksena inerttikaasun, kuten typen tai argonin, kanssa suuttimen kautta ja hapetetaan se kontrolloidusti reaktorissa. Jotta saataisiin aikaan pigmenttihiukkasten yhtenäinen päällystys rautaoksidilla, tulisi rautapentakarbonyylihöyrypitoisuuden, reaktoriin johdettujen kaasujen kokonaismäärästä laskettuna, yleensä olla korkeintaan 5 tilavuus-%, edullisesti korkeintaan 1 tilavuus-%.

Käsittelyn keston, kaasumaisen karbonyylin pitoisuuden ja syötetyn rautapentakarbonyylin ja ennalta panostettujen pigmenttihiukkasten välisen suhteen mukaan onnistutaan valmistamaan pigmenttejä, joiden värisävy voidaan

halutulla tavalla ja toistettavasti säätää vaalean kullankeltaisesta tummaan violettiin.

Kun saavutetaan haluttu värisävy, mikä voidaan päätellä otetusta näytteestä, reaktori jäähdytetään ja poistetaan jäähtynyt tuote.

Erityisen edullista on, että keksinnön mukaisen valmistusmenetelmän avulla on saatavissa myös alumiinipigmenttejä, joiden Fe_2O_3-pitoisuus on yli 20 paino-%, erityisesti kiintoisia punaisia pigmenttejä, joiden Fe_2O_3-pitoisuus on noin 45 - 60 paino-%, ongelmitta myös teollisessa mitassa, koska kiillehiukkasten läsnäolo estää reaktorin sisällön termiittireaktion ($2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$).

Keksinnön mukaisia, erityisesti Fe_2O_3-pitoisuuksiltaan melko alhaisia, seoksia voidaan luonnollisesti valmistaa myös sekoittamalla jo päällystetyt komponentit jälkikäteen juoksevassa väliaineessa, kuten etanolissa tai asetonissa, ja kuivaamalla ne sitten, tai kuivina suojakaasussa, kuten typessä tai argonissa, edullisesti suoraan leijukerroksessa alumiinihiukkasten päällystyksen jälkeen. Tässä tapauksessa on lisäksi mahdollista saada aikaan kiintoisia väriefektejä sekoittamalla erivärisiä komponentteja, esimerkiksi kullanväristä alumiinipigmenttiä keltaisen - punavioletin kiillepigmentin kanssa.

Keksinnön mukaisia seoksia voidaan periaatteessa käyttää kaikilla hohdepigmenttien yhteydessä tavanomaisilla tekniikan alueilla. Erityisen edullista on, että niitä voidaan käsitellä vaaratta myös kuivassa muodossa ja käyttää siten esimerkiksi paino- ja päällystysmenetelmissä, joissa käytetään kuivaa pigmenttiä.

Yksi esimerkki tällaisista menetelmistä on pronssipaino, jossa, kuten jo mainittiin, tehdään ensin painatus sideaineliuoksella ja pölytetään kostutetut kohdat sitten kuivalla pigmentillä. Menettelytapa vastaa tällöin täysin yleisesti tunnettuja menetelmiä. Sideaineina tulevat ky-

seeseen tavallisesti käytettävät aineet, kuten pellavaöljyvernissa ja fenolimuunnetut kolofonihartsiesterit.

Keksinnön mukaisille seoksille on ominaista erityisen edulliset väriominaisuudet, peittokyky, korkea tuotantokyky ja käytön taloudellisuus. Ne eivät ole kuivassakaan muodossa palo- eivätkä pölyräjähdysvaarallisia. Niiden avulla voidaan saavuttaa ennenkaikkea loistavia punaisen - keltaisen ja kullan sävyjä. Tällöin on erityisesti lakan mukana levitetyillä punaisilla pigmenteillä voimakkaan punaisen sävyn ohella myös alumiinisubstraatin metallinhohde, mikä tekee niistä erityisen kiintoisia hohdepigmenttejä.

Esimerkit

A. Keksinnön mukaisten seosten valmistus

A.1. Valmistus alumiini- ja kiillehiukkasten yhteispäällystyksellä

Esimerkki 1

60 g alumiiniseosta, joka koostui 30 g:sta alumiinijauhetta (keskimääräinen hiukkasläpimitta 20 µm, BET-pinta-ala 4,5 m^2/g) ja 30 g:sta karkeampaa alumiinijauhetta (keskimääräinen hiukkasläpimitta 60 µm, BET-pinta-ala 1,5 m^2/g), ja 140 g jauhettua kiillettä (keskimääräinen hiukkasläpimitta <100 µm) kuumennettiin lämpötilaan 180 °C ulkoapäin kuumennettavissa olevassa lasisessa leijukerrosreaktorissa, jonka läpimitta oli 8 cm ja korkeus 80 cm ja joka oli varustettu lasisintteripohjalla, ylhäälle ripustetuilla typpisuihkulla puhdistuvilla suodatussukilla ja sivulle sintteripohjan yläpuolelle asennetulla kaasunsyöttösuuttimella. Syötettiin yhteensä 1 000 l/h leijutuskaasua, josta 400 l/h oli typpeä, 400 l/h huoneenlämpötilassa pidetyn rautapentakarbonyyliä sisältävän esiastian läpi syötettyä typpeä ja 200 l/h lämpötilaan 40 °C säädetyn vesiastian läpi syötettyä ilmaa. Reaktoriin siirrettiin 20 tunnin aikana annoksittain yhteensä 840 g rautapentakarbonyyliä ja saostettiin se rautaoksidikalvoksi levymäi-

sille subtraattihiukkasille. Tuote poistettiin jäähdytyksen jälkeen.

Saadun punaisen pigmentin Fe_2O_3-pitoisuus oli 51,5 paino-%, ja sillä oli korkea kiilto, voimakas väri ja hyvä peittokyky. Sitä ei pystytty sytyttämään kipinällä eikä liekillä.

Esimerkki 2

Päällystettiin esimerkin 1 mukaisesti seos, joka koostui 60 g:sta alumiinia (keskimääräinen hiukkasläpimitta 60 µm, BET-pinta-ala 1,5 m^2/g) ja 140 g:sta kiillepigmenttiä Flonac®ME 11 (Kemira Oy, Pori, Suomi) Fe_2O_3:lla, syöttämällä 10 tunnin aikana annoksittain 145,3 g rautapentakarbonyyliä.

Saadun kullanvärisen pigmentin Fe_2O_3-pitoisuus oli 12,0 paino-%, ja sillä oli voimakas kiilto.

Esimerkki 3

Päällystettiin esimerkin 1 mukaisesti, mutta hieman suuremmassa leijukerrosreaktorissa, rautaoksidilla seos, joka koostui 260 g:sta alumiinia (keskimääräinen hiukkasläpimitta 20 µm, BET-pinta-ala 4,5 m^2/g) ja 600 g:sta jauhettua kiillettä (keskimääräinen hiukkasläpimitta <100 µm), tehden leijutus käyttämällä yhteensä 2 300 l/h leijutuskaasua (1500 l/h typpeä, 400 l/h rautapentakarbonyylillä kuormitettua typpeä ja 400 l/h vesihöyryllä kuormitettua ilmaa) ja syöttämällä annoksittain 1 670 g rautapentakarbonyyliä 30 tunnin kuluessa.

Saadun kullanvärisen pigmentin Fe_2O_3-pitoisuus oli 44,3 paino-%, ja sillä oli voimakas kiilto.

Esimerkki 4

Tehtiin esimerkin 3 mukaisesti päällystys käyttämällä 1 960 g rautapentakarbonyyliä, joka syötettiin 40 tunnin kuluessa annoksittain.

Saadun oranssinpunaisen pigmentin Fe_2O_3-pitoisuus oli 48,6 paino-%, ja sillä oli voimakas kiilto.

A.2. Valmistus sekoittamalla valmiiksi päällystettyjä alumiini- ja kiillehiukkasia

Esimerkki 5

Seosta, joka koostui 1 kg:sta rautaoksidilla päällystettyä, kullanväristä alumiinipigmenttiä (78 paino-% Al:a, 22 paino-% Fe_2O_3:a, hiukkasläpimitta 10 - 48 µm) ja 2 kg:sta rautaoksidilla päällystettyä, kullanväristä kiillepigmenttiä (77 paino-% muskoviittia, 23 paino-% Fe_2O_3:a, hiukkasläpimitta 10 - 48 µm), sekoitettiin typen alla sekoitusastiassa 10 l:ssa asetonia 10 min, suodatettiin seos ja kuivattiin se lämpötilassa 105 °C.

Esimerkki 6

Valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti, mutta lisäämättä kiillettä, 40 g rautaoksidilla päällystettyä kullanväristä alumiinipigmenttiä (88 paino-% Al:a, 12 paino-% Fe_2O_3:a, hiukkasläpimitta 10 - 65 µm). Jäähdytyksen jälkeen lisättiin 60 g rautaoksidilla päällystettyä, kullanväristä kiillepigmenttiä (75 paino-% muskoviittia, 2 paino-% TiO_2:a, 23 paino-% Fe_2O_3:a, hiukkasläpimitta 10 - 65 µm). Tätä seosta leijutettiin 15 min käyttämällä 350 l typpeä ja poistettiin seos reaktorista.

Vertailuesimerkki V

Päällystettiin esimerkin 1 mukaisesti levymäisiä alumiinihiukkasia Fe_2O_3:lla lisäämättä kiillettä. Saatu kullanvärinen pigmentti sisälsi 22 paino-% Fe_2O_3:a.

B. Syttyvyyden, syttymislämpötilan ja pölyräjähdysvaarallisuuden määrittäminen

Pigmenttijauheen syttyvyys ilmassa määritettiin ohjeen 84/449/EWG, liite A 10, mukaisesti. Sytytyslähteinä käytettiin 2 cm:n metaanikaasuliekkiä, ceriumrautakipinää ja mustaruutisytytyssuihkua. Mitattiin 100 mm:n pituisen irtomassanäytteen lyhin palamisaika. Aineet, joiden lyhyimmät palamisajat ovat alle 45 s, ovat helposti syttyviä.

Syttymislämpötilan määrittämiseksi saatettiin pigmenttijauheet ilmassa kosketukseen kuumennuslevyn kanssa, jonka lämpötila vaihteli alueella 100 - 800 °C. Syttymislämpötila on kuuman pinnan alin lämpötila, jossa koostumukseltaan optimaalinen näyte-ilmaseos vielä juuri ja juuri syttyy määrätyissä olosuhteissa.

Pigmenttijauheen pölyräjähdysvaarallisuus mitattiin avoimessa Hartmann-putkessa. Määrityksessä leijutettiin pystysuorassa asennossa seisovassa, pohjasta suljetussa ja putken päällä löysästi olevalla kääntökannella varustetussa lasiputkessa (tilavuus 1,2 l) ilmalla pölynäytteitä, joita oli läsnä pitoisuuksina 30 - 1 000 g/m^3, ja yritettiin sytyttää näytteet käyttämällä sytytyslähteinä sähkökestokipinää (energia noin 4 J) ja hehkulankakierukkaa (noin 1 200 °C).

Tutkimusten tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Taulukko

Esimerkki	**Syttyvyys**	**Syttymislämpötila (°C)**	**Pölyräjähdysvaara**
5	vaikeasti syttyvä	>500	ei vaaraa
6	vaikeasti syttyvä	>500	ei vaaraa
V	helposti syttyvä	360	suuri vaara

Esimerkkien 1 - 3 mukaiset pigmenttiseokset eivät ole, toisin kuin sekoittamattomat Fe_2O_3-päällystetyt alumiinipigmentit, ollenkaan pölyräjähdysvaarallisia, ja ne ovat myös vaikeasti syttyviä.

C. Keksinnön mukaisten seosten käyttö

Esimerkki 1C

Arkkioffsetkoneessa, jossa oli kiinteästi asennettu pronssipainokanava, painettiin viinipullojen etiketteihin tarkoitettuja paperiarkkeja (Chromolux®, valmistaja Teraset) ensin pigmentoimattomalla liimavernissalla (pronssausvernissa), joka koostui 95 paino-%:sta pellavaöljyvernissaa ja 5 paino-%:sta polyvinyylitolueenia, ja siirrettiin arkit heti pronssausasemalle, jossa ne pölytettiin esimerkin 5 mukaisella pigmenttiseoksella. Ylimääräinen pigmenttijauhe poistettiin samettiraakelilla.

Painonopeus oli 2 600 arkkia/h. Kulutus oli vain 0,9 kg pigmenttiä, kun taas tavanomaista metallipigmenttiä (kullanvärinen kupari-sinkkipigmentti) kului samanlaisissa olosuhteissa 2,7 kg.

Painetuilla viinietiketeillä oli voimakkaasti hohtava kullanvärinen painojälki, jolla oli hyvä peittokyky. Tarttuvan ylimääräisen pigmenttijauheen aiheuttamaa painamattomien paperin osien likaantumista ei havaittu.

Esimerkki 2C

Esimerkin 6 mukaista pigmenttiseosta käytettiin esimerkin 1C mukaisesti viinietikettien painamiseen.

Painonopeus oli 2 500 arkkia/h, ja pigmentin kulutus oli 1,9 kg käytettäessä samaa kuva-aihetta kuin esimerkissä 1C.

Painetuilla viinietiketeillä oli voimakkaasti hohtava vaalean kullan värinen painojälki, jolla oli hyvä peittokyky.

Esimerkki 3C

Esimerkin 2 mukaista pigmenttiseosta käytettiin esimerkin 1C mukaisesti viinietikettien painamiseen.

Painonopeus oli 2 300 arkkia/h ja pigmentin kulutus 2,0 kg.

Painetuilla viinietiketeillä oli voimakkaasti hohtava punainen painojälki, jossa värisävy ja heijastuvan valon määrä riippuivat huomattavassa määrin kulmasta.

Patenttivaatimukset:

1. Hohdepigmenteiksi soveltuvia seoksia, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät olennaisina komponentteina

A) rautaoksidilla päällystettyjä alumiinihiukkasia ja

B) rautaoksidilla päällystettyjä kiillehiukkasia, joilla voi olla ensimmäinen värittömistä, voimakkaasti taittavista metallioksideista koostuva päällystekerros.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia seoksia, t u n n e t u t siitä, että ne koostuvat olennaisilta osiltaan

A) 5 - 50 paino-% :sta alumiinihiukkasia ja

B) 50 - 95 paino-% :sta kiillehiukkasia.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisten seosten valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että alumiini- ja kiillehiukkaset päällystetään yhdessä rautaoksidilla tekemällä leijukerroksessa rautakarbonyylien kaasufaasihajotus hapen ja haluttaessa vesihöyryn läsnä ollessa.

4. Menetelmä painettujen tai päällystettyjen tuotteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että vielä painamattomille tai päällystämättömille tuotteille levitetään tunnetuilla menetelmillä ensin sideainekerros ja pölytetään tai suihkutetaan niille sitten patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia seoksia kuivapigmenttien muodossa.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisten seosten käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään kuivapigmentteinä paino- ja päällystysmenetelmissä noudattamalla niiden yhteydessä tunnettuja menetelmiä.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisten seosten käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään lakkojen, painovärien, muovien, ehostuskosmetiikkavalmisteiden ja keraamisten tuotteiden värjäämiseen.



Missing part

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS **TUTKIMUSRAPORTTI**
Patentti- ja innovaatiolinja

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
931229	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO

Patenttivirastojen julkaisut
FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US:

☐ jatkuu kääntöpuolella

Muu aineisto

☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	US 4328 042 (C09C 1/22)	
	US 4978 394 (C09C 1/14)	
	US 4146 403 (C09C 1/00)	
	US 4 344 987 (C04B 31/26)	
	JP 54081337	

☐ jatkuu kääntöpuolella

*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	Tutkija
22.10.94	HKL