



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85594

C (40) **Patent** **Publicat**
Patent meddelat 11 08 1990

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

C 09C 1/00 // A 61K 7/035, C 08J 3/20

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	863218
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	06.08.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	06.08.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	08.02.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
07.08.85 DE 3528256 P	

(71) **Hakija - Sökande**

1. Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Frankfurter Strasse 250, Darmstadt, BRD, (DE)

(72) **Keksijä - Uppfinnare**

1. Franz, Klaus-Dieter, Insterburger Strasse 12, Kelkheim, BRD, (DE)
2. Ambrosius, Klaus, Waldschmidtstrasse 65, Frankfurt am Main, BRD, (DE)

(74) **Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab**

(54) **Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning**

Rautaoksidipäällysteiset helmihohdepigmentit ja menetelmä niiden valmistamiseksi
Järnoxidöverdragna pärlglanspigment och förfarande för framställning av dessa

(56) **Viitejulkaisut - Anförda publikationer**

DE A 3237264 (C 09C 1/00), GB C 1359933 (C 09C 1/00), US A 3874890 (C 09C 1/00),
US A 4146403 (C 09C 1/00)

(57) **Tiivistelmä - Sammandrag**

Helmiäispigmentti, jossa liuskemainen substraatti-
pohja, erityisesti kiille, on päällystetty metalli-
oksidoilla. Metallioksidikerros sisältää sekä titaa-
nia että rautaa ja pigmentillä on monikerrosrakenne,
jolloin ensimmäistä, rutiilimuodossa olevaa TiO₂-ker-
rosta seuraa pseudobrookiittikerros ja rautaoksi-
kerros.

Ett pärlglanspigment på basis av med metalloxider överdragna,
flisartade substrat, isynnerhet glimmer. Metalloxidskiktet inne-
håller såväl titan som järn och pigmentet har flerskiktsstruktur,
varvid på ett första skikt av TiO₂ i rutilform följer ett skikt
av pseudobrokit och ett järnoxidskikt.

Rautaoksidipäälysteiset helmihohdepigmentit ja menetelmä niiden valmistamiseksi

5 Keksintö koskee helmihohdepigmenttiä metallioksideilla päälystettyjen, liuskeenmuotoisten aineosien, erityisesti kiilteen, pohjalta, jossa metallioksidikerros sisältää sekä titaania että rautaa, sekä menetelmää sen valmistamiseksi.

10 Rautapitoisia kiillesuomupigmenttejä on jo useasti kuvattu ja niitä on myös käytetty useita vuosia menestyksellä. Tässä kuvataan sekä pigmenttejä, joissa rautaoksidi saostetaan yhdessä toisen metallioksidin, erityisesti titaanidioksidin, kanssa kiilleliuskeelle, sekä pigmenttejä, jossa saostukset tapahtuvat peräkkäin.

15 US-patentissa 3 087 828 kuvataan, että saostamalla Fe_2O_3 -kerros TiO_2 -kerrokselle saadaan kullanvärisiä pigmenttejä, jotka hehkutettaessa saavat punertavan värisävyn. Saksalaisessa patenttijulkaisussa 19 59 998 on kuvattu pigmenttejä, joissa kiilteen päällä on ensin seoskerros
20 titaani- ja rautaoksidista ja sen päällä päälyskerros titaanista ja/tai zirkoniumdioksidista.

 Saksalaisessa patenttijulkaisussa 22 44 298 kuvataan menetelmää kullanväristen helmihohdepigmenttien valmistamiseksi, jossa TiO_2 :lla ja/tai ZrO_2 :lla päälystetty
25 kiillepigmentti ensin päälystetään rauta(II)hydroksidillä, joka sitten hapetetaan Fe_2O_3 :ksi.

 Saksalaisessa kuulutusjulkaisussa 23 13 331 on kuvattu edullisia rautapitoisia pigmenttejä, joissa rautaoksidi on tiettyinä määrättyinä kidemuotoina.

30 Lopuksi kuvataan saksalaisessa kuulutusjulkaisussa 27 23 871 kiillepigmenttejä, joissa on hyvin ohuen TiO_2 - tai Al_2O_3 -kerroksen pinnalla paksu Fe_2O_3 -kerros.

 Kaikissa kuvatuissa tapauksissa on TiO_2 käytetty anataasina. Tässä yhteydessä on todettava, että pigmenttiä
35 hehkutettaessa saostunut rautaoksidi diffundoituu hyvin

voimakkaasti TiO_2 -kerrokseen, niin että itse saostumista, joissa erilliset TiO_2 - ja Fe_2O_3 -kerrokset saostettiin, oli hehkutuksen jälkeen seoskerros, joka koostui pääasiassa pseudobrokiitista.

5 Saksalaisessa patenttijulkaisussa 25 22 572 on myös jo esitetty, että rutiilimuodossa olevalla TiO_2 :lla päällystetyt kiillepigmentit varustetaan lisäksi päällyskerroksella joka on värillistä metallioksidia, jolloin myös Fe_2O_3 on mainittu. Itse asiassa sellaiset päällystykset
10 myös suoritettiin käyttäen suhteellisen pieniä rautaoksidimääriä. Tällöin ilmenee samanlainen vaikutus, että hehkutettaessa syntyy seoskerros pseudobrokiitista rautaoksidin diffundoitumisen vuoksi perusrutiilikerrokseen.

Nyt todettiin kuitenkin yllättäen, että rutiilin ja
15 anataasin reaktio ottaen huomioon rautaoksidin diffuusion hehkutettaessa on selvästi erilainen. Kun anataasin tapauksessa myös suuret määrät rautaoksidia hehkutettaessa diffundoituu käytännössä kokonaan TiO_2 -kerrokseen, todettiin, että rutiilikerroksen tapauksessa diffuusio on niin
20 vähäistä, että rutiilikerroksen päälle muodostuu vain suhteellisen ohut pseudobrokiittikerros, kun taas rautaoksidisaostuman jäännös itse asiassa on Fe_2O_3 :n muodossa.

Itse asiassa on kiillon ja stabiilisuuden suhteen selvästi paremmissa uusissa pigmenteissä vastoin tunnettuja pigmenttejä, joissa rautaoksidikerros on saostettu
25 anataasikerrokselle, röntgendifraktiolla osoitettavissa erilliset faasit rutiili- TiO_2 :a ja Fe_2O_3 :a.

Yllättäen on sellaisen 3-kerrosrakenteen omaavilla pigmenteillä sekä selvästi parantuneet väriominaisuudet
30 (parantunut värinvahvuus ja hohtavuus ja parantunut peittokyky) että parantunut kemiallinen kestävyys (esimerkiksi mitä tulee valovaikutukseen tai sulatteissa lasitteita ja emalia varten).

Keksintö koskee siten helmihohdepigmenttejä metallioksideilla päällystettyjen, liuskeenmuotoisten aineiden,
35

erityisesti kiilteen, pohjalta, joissa metallioksidikerros sisältää sekä titaania että rautaa. Keksinnön mukaiselle helmihohdepigmenteille on tunnusomaista, että niillä on monikerrosrakenne, jossa ensimmäistä rutiilimuodossa olevaa TiO_2 -kerrosta seuraa pseudobrokiittikerros ja rautaoksidikerros.

Keksintö koskee myös menetelmää em. helmihohdepigmenttien valmistamiseksi päällystämällä liuskeenmuotoisia aineosia, erityisesti kiillettä, rautaa ja titaania sisältävällä metallioksidikerroksella. Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että ensin saostetaan titaanidioksidi-tai titaanidioksidiakvaattikerros, jolloin saostus suoritetaan sinänsä tunnetulla tavalla siten, että ennen hehkutusta TiO_2 -kerroksen paksuus on vähintään 40 nm, ja hehkutettaessa syntyy rutiilikerros, ja että ennen tai jälkeen tämän pigmentin hehkuttamista saostetaan rautaoksiditai hydroksikerros, jonka paksuus on vähintään 20 nm, ja pigmentti erotetaan, haluttaessa pestään ja hehkutetaan.

Ratkaisevaa tämän keksinnön yhteydessä on se, että TiO_2 -kerros tuotetaan siten, että hehkutettaessa syntyy rutiilimuoto. Tämä voi tapahtua tunnetulla menetelmällä, jossa kerrokseen liitetään vieraita ioneja, erityisesti tina(IV). Näitä menetelmiä on kuvattu esim. saksalaisissa patenttijulkaisuissa 22 14 545 ja 25 22 572, joissa rutiilisoituminen saatetaan tapahtumaan muodostamalla titaanidioksidi kiilteen lähelle tai erillisiin kerroksiin TiO_2 :n välille. Tunnetaan myös muita menetelmiä, kuten esim. sinkkioksidin muodostaminen CS-patenttijulkaisussa 208 578 kuvatun mukaisesti tai rauta(III):n muodostaminen TiO_2 -kerroksessa DE-patenttijulkaisussa 19 59 998 kuvatulla tavalla, jotka johtavat tämän keksinnön puitteissa hyödyllisiin rutiilikerroksiin.

TiO_2 -kerroksen saostamiseen on olennaisesti kaksi tunnettua menetelmää. Niinpä saostaminen voi tapahtua,

kuten esim. US-patentissa 30 87 828 on kuvattu, lisäämällä rikkihappoista titanyylisulfaattiliuosta kiillesuspensioon ja sen hydrolysoinnilla kuumentamalla noin 100 °C:ssa, jolloin kerroksen paksuus ja siihen liittyvä interferenssiväri voidaan heti alussa käytetyn titanyylisulfaatin määrän avulla ennakoida.

Saostaminen voidaan myöskin suorittaa kuten esimerkiksi saksalaisessa patenttijulkaisussa 20 09 566 on kuvattu. Siinä noin lämpötilaan 50 - 100 °C, erityisesti 70 - 80 °C, kuumentettu kiillesuspensio lisätään hitaasti titaanisuoloan vesiliuokseen, ja samanaikaisesti lisäämällä emästä, kuten esimerkiksi ammoniakkin vesiliuosta tai alkalilipeän vesiliuosta, pidetään jatkuvasti vakio-pH-arvo 0,5 - 5, erityisesti noin 1,5 - 2,5. Kun TiO_2 -sakan toivottu kerrospaksuus on saavutettu, lopetetaan titaanisoolaliuoksen lisääminen.

Titaanidioksidikerroksen saamiseksi toivottuun rutiilimuotoon, modifioidaan saostumaa tunnetulla tavalla siten, että joko kiillesuspensiossa on mukana tinasuola, joka yhdessä titanyylisulfaatin kanssa hydrolysoidaan, tai että ohuen TiO_2 -kerroksen saostamisen jälkeen saostetaan SnO_2 -välikerros ja sitten jälleen TiO_2 -kerros, jolloin nämä vaihtelevat saostukset voidaan sopivasti toistaa useita kertoja.

Myös rautaoksidikerros voidaan saostaa tunnettujen menetelmien mukaan. Tällöin voidaan lähteä sekä rauta-(III)-suoloista, kuten esim. saksalaisessa patenttijulkaisussa 14 67 468 on kuvattu, että rauta(II)-suoloista, kuten saksalaisessa patenttijulkaisussa 22 44 298 on kuvattu, jolloin ensin muodostunut rauta(II)-hydroksidia oleva päällisy hapetetaan rauta(III)-oksidihydraatiksi.

Rautaoksidikerroksen saostus voi tapahtua sekä hehkutetulle ja samalla jo rutilisoituneelle TiO_2 -kerrokselle että myös suoraan TiO_2 -saostuksen jälkeen hehkuttamattomal-

le pigmentille. Myös jälkimmäisissä tapauksessa ilmenee lopullisessa hehkutuksessa yllättäen vain hyvin vähäistä raudan diffuusiota TiO_2 -kerrokseen, vaikka hehkutettaessa käytetään suhteellisen korkeita lämpötiloja noin 700 -
5 noin 950 °C, erityisesti noin 800 - noin 900 °C.

Koska myöskään keksinnön mukaisen, rutiili- TiO_2 -kerroksesta muodostuvan pohjan yhteydessä ei kuitenkaan kokonaan voida välttää rautaoksidin vähäistä diffuusiota TiO_2 -kerrokseen pseudobrookiitin muodostumisen yhteydessä, pitäisi TiO_2 -kerroksella olla tietty vähimmäisvahvuus noin 40
10 nm (40×10^{-9} m), jolloin syntyy kolmikerrosrakenne TiO_2 -pseudobrokiitti/ Fe_2O_3 . TiO_2 -kerroksen kerrospaksuudet ennen hehkuttamista noin 40 - noin 200 nm ($40\text{-}200 \times 10^{-9}$ m), ja erityisesti paksuudet noin 40 - noin 150 nm ($40\text{-}150 \times 10^{-9}$ m), ovat edullisia.
15

Olennaista keksinnön mukaiselle 3-kerrosrakenteelle on kuitenkin erityisesti saostuneen Fe_2O_3 -kerroksen paksuus. Tämän pitäisi joka tapauksessa olla niin suuri, että hehkutuksen yhteydessä ja siinä yhteydessä tapahtuvan pseudobrokiitti-välikerroksen muodostuessa jää jäljelle vielä puhdas Fe_2O_3 -kerros pigmenttiosan yläpinnalle. Siksi saostetaan Fe_2O_3 -kerros, jonka paksuus on vähintään noin 15
20 nm (15×10^{-9} m) ja edullisesti kerroksia, joiden paksuus on noin 15 - noin 50 nm ($15\text{-}50 \times 10^{-9}$ m), erityisesti sellaisia, joiden paksuus on noin 20 - noin 40 nm ($20\text{-}40 \times 10^{-9}$ m).
25

Sekä TiO_2 - että Fe_2O_3 -kerrokseen voidaan liittää vielä lisäaineita, erityisesti lisää väriä antavia tai värittämiä metallioksiedeja. Sellaisina tulevat kyseeseen esimerkiksi alumiini(III)-, pii(IV)-, zirkonium(IV)-, kromi(III)-, boori(III)- ja fosfori(V)-yhdisteet. Näitä lisäaineita käytetään sopivasti noin 0 - 2 paino-%:n määriä
30 kutakin. Yhteensä ei tulisi kuitenkaan ylittää määrää noin 2 - noin 5 paino-%. Jos lisäaineita on tarkoitus liittää yhteen kerrokseen tai myös kaikkiin kerroksiin, voi näitä
35

lisätä kiillesuspensioon, johonkin lisättävään suolaliuokseen tai sopivasti myös lisättyyn emäkseen vesiliukoisen suolan muodossa. Lisäaineet ovat yleensä metallioksidikeroxseen tai -kerrokseen homogeenisesti jakautuneena. On kuitenkin myös mahdollista ja toisinaan edullista suorittaa rikastus joko kiilteen läheisyyteen tai pigmentin yläpintaan.

On edelleen mahdollista päällystää pigmentit jälkipäällystyksellä tai jälkikäsitteilyllä, joka edelleen lisää valon, sään ja kemiallista kestävyyttä, tai helpottaa pigmenttien käsittelyä, erityisesti soveltumista erilaisiin väliaineisiin. Jälkipäällyksinä tai jälkikäsitteilyinä tulevat kyseeseen esimerkiksi julkaisuissa DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 tai DE-OS 33 34 598 kuvatut menetelmät. Sillä perusteella, että keksinnön mukaisilla pigmenteilla on jo ilman näitä lisätoimenpiteitä erittäin hyvät ominaisuudet, muodostavat nämä sopivasti vielä lisätyt aineet vain noin 0 - 5, erityisesti noin 0 - 3 paino-% koko pigmentistä.

Keksinnön mukaisia pigmenttejä voidaan käyttää kuten tähän asti tunnettujakin pigmenttejä, myös esim. muovien, värien, lakkojen, kehonhoitoaineiden ja kosmeettisten tuotteiden pigmentteinä, mutta hyvän kemiallisen kestävyysvuoksi myös sulatteissa lasitteita ja emalia varten.

Esimerkki 1

DE-PS 22 14 545:n esimerkkiä 1 vastaten päällystetään 100 g kiillettä peräkkäin 0,8 g:lla SnO_2 ja 30 g:lla TiO_2 vesisuspensiossa. Suspendoidulla, hehkuttamattomalla pigmentillä on tällöin heikko keltainen interferenssiväri. Sekoittimen poistamisen ja pigmentin laskeutumisen jälkeen poistetaan päällä oleva neste, ja lisätään 2500 ml vettä sekä 81 g vedetöntä FeCl_3 ja 16 g natriumasetaattia. Tunnin kuumennuksen jälkeen 70 - 80 °C:ssa suodatetaan, pestään kloridittomaksi, kuivataan ja kalsinoidaan 30 min

850 °C:ssa. Saadaan pigmentti, jolla on hyvin tumma, keltainen aine- ja interferenssiväri, jonka röntgendiffraktioarvot (Debye-Scherrer-diagrammi) selvittävät, että muskoviitin päällä on erilliset kerrokset rutiilia, pseudobrokiittia ja hematiittia.

Pigmentillä on hyvä kestävyys lasituksissa ja Kronos-testissä sillä ei ole valovaikutuksia.

Vertailuesimerkki 1A

Työskennellään esimerkkiä 1 vastaavalla tavalla, kuitenkin ilman SnO₂-saostusta. Saadaan pigmentti, jolla on vaaleankeltainen aine- ja interferenssiväri, jonka päällys röntgendiffraktioarvojen perusteella koostuu anataasista ja pseudobrokiitista. Pigmentin kestävyys lasitteissa on huono, ja Kronos-testissä sillä on valovaikutus.

Esimerkki 2

DE-PS 25 22 572:n esimerkkiä 2 vastaten valmistetaan kiilteestä vuorotellen TiO₂:lla, SnO₂:lla ja TiO₂:lla päällystämällä 109 g pigmenttiä, jolla on sininen interferenssiväri. Pigmentin laskeutumisen jälkeen dekantoidaan ja lisätään 2500 ml vettä. Suspensioon, joka on kuumennettu 75 °C:een ja jonka pH on säädetty arvoon 6 - 7 ammoniakilla, lisätään hitaasti samalla ilmaa puhaltamalla liuos, jossa on 120 g FeSO₄ x 7 H₂O 400 ml:ssa vettä ja 1,5 ml kons. rikkihappoa, jolloin pH-arvo edelleen pidetään vakiona ammoniakilla. Sen jälkeen pigmentti erotetaan, pestään sulfaatittomaksi, kuivataan ja hehkutetaan 850 °C:ssa 30 minuuttia. Saadaan keltainen, välkkyvä pigmentti, jolla on vihreä interferenssiväri ja hyvä peitto-kyky, jolla on röntgendiffraktioarvojen perusteella kerrokset rutiilia, pseudobrokiittia ja hematiittia. Sillä on hyvä stabiilisuus lasitteissa ja Kronos-testissä ei valovaikutusta.

Vertailuesimerkki 2 A

Toimitaan esimerkin 2 kaltaisella tavalla, jättäen kuitenkin pois SnO₂-välikerros. Saadaan pigmentti, jolla

on vaaleankeltainen aine- ja interferenssiväri, ja jolla röntgendiffraktioarvojen mukaan on päällys anataasia ja pseudobrokiittia. Sillä on huono stabiilisuus lasitteissa ja valovaikutus Kronos-testissä.

5

Esimerkki 3

DE-PS 19 59 998:n esimerkin 1 menetelmää vastaten tuotetaan 100 g:lle kiillettä vesisuspensiossa seossaos-
tuma hydratoituneesta titaanidoksidista ja hydratoitunees-
ta rauta(III)-oksidista. Heti kun oranssinvärinen inter-
ferenssi saavutetaan, annetaan pigmentin laskeutua, dekan-
toidaan päällä oleva liuos ja täytetään vedellä 2500
ml:ksi. Lopuksi saostetaan rautaoksidi kuten esimerkissä
2 on kuvattu käyttäen 120 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Käsittelyn ja
hehkuttamisen jälkeen kuten esimerkissä 2 on kuvattu, saa-
daan kuparinvärinen pigmentti, jolla on sininen interfe-
rens-
siväri ja hyvä stabiilisuus, ja joka röntgendiffrak-
tiodiagrammissa osoittaa olevansa rutiilia, pseudobro-
kiittia ja hematiittia. Sillä on hyvä stabiilisuus lasit-
teissa eikä valovaikutusta Kronos-testissä.

10

15

Patenttivaatimukset

1. Helmihohdepigmentti metallioksidoilla päällystettyjen, liuskeenmuotoisten aineosien, erityisesti kiilteen, pohjalta, jossa metallioksidikerros sisältää sekä titaania että rautaa, t u n n e t t u siitä, että pigmentillä on monikerrosrakenne, jossa ensimmäistä, rutiilimuodossa olevaa TiO_2 -kerrosta seuraa pseudobrookittikerros ja rautaoksidikerros.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen helmihohdepigmentti, t u n n e t t u siitä, että rautapitoisuus laskettuna Fe_2O_3 :na kokonaispigmenttiin nähden käsittää noin 10 - noin 50 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen helmihohdepigmentti, t u n n e t t u siitä, että titaanipitoisuus laskettuna TiO_2 :na kokonaispigmenttiin nähden käsittää noin 20 - noin 50 paino-%.

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten helmihohdepigmenttien valmistamiseksi päällystämällä liuskeenmuotoisia aineosia, erityisesti kiillettä, rautaa ja titaania sisältävällä metallioksidikerroksella, t u n n e t t u siitä, että ensin saostetaan titaanidioksidi- tai titaanidioksidiakvaattikerros, jolloin saostus suoritetaan sinänsä tunnetulla tavalla siten, että ennen hehkutusta TiO_2 -kerroksen paksuus on vähintään 40 nm, ja hehkutettaessa syntyy rutiilikerros, ja että ennen tai jälkeen tämän pigmentin hehkuttamista saostetaan rautaoksidi- tai hydroksidikerros, jonka paksuus on vähintään 20 nm, ja pigmentti erotetaan, haluttaessa pestään ja hehkutetaan.

Patentkrav

1. Pärllglanspigment på basis av med metalloxider beläggnade flisartade substrat, i synnerhet glimmer, varvid
5 metalloxidskiktet innehåller både titan och järn, k ä n n e t e c k n a t därav, att pigmentet har en flerskiktstruktur, varvid på ett första skikt av TiO_2 i rutilform följer ett pseudobrokitskikt och ett järnoxidskikt.

10 2. Pärllglanspigment enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att järnhalten beräknad som Fe_2O_3 och baserad på totalpigmentet omfattar cirka 10 - cirka 50 vikt-%.

15 3. Pärllglanspigment enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att titanhalten beräknad som TiO_2 och baserad på totalpigmentet omfattar cirka 20 - cirka 50 vikt-%.

20 4. Förfarande för framställning av pärllglanspigment enligt patentkravet 1 genom beläggning av flisartade substrat, i synnerhet glimmer, med ett metalloxidskikt innehållande järn och titan, k ä n n e t e c k n a t därav, att först utfälls ett titandioxid- eller titandioxidakvatskikt, varvid utfällningen utförs på i och för sig känt sätt så, att TiO_2 -skiktets tjocklek före
25 glödgningen är åtminstone 40 nm och ett rutilskikt bildas vid glödgningen, och att före eller efter glödgningen av detta pigment utfälls ett järnoxid- eller hydroxidskikt, vars tjocklek är åtminstone 20 nm, och pigmentet isoleras, tvättas om så önskas och glödgas.

30