



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5285/87

(51) Int.Cl.6

C 09 C 1/00

(22) Indleveringsdag: 09 okt 1987

C 09 C 3/08

(41) Alm. tilgængelig: 11 apr 1988

G 03 G 9/083

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 16 jan 1995

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 okt 1986 FR 8614102

(73) Patenthaver: *Rhône-Poulenc Chimie; 25, quai Paul Doumer; 92408 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Jacques *Persello; FR, Claude *Ceintrey; FR, Michel *Sutter; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Farvet pigmentpræparat, fremgangsmåde til dets fremstilling og dets anvendelse som bestanddel i et fremkalderpulver

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 256417

FI freml.skrift nr. 78924

GB off.g.skrift nr. 2114991

Andre publikationer: Chem. abstr.: Vol. 93, nr. 9623h, Vol. 96, nr. 8210w, vol. 99, nr. 72264f og Vol. 99, nr. 124156u.

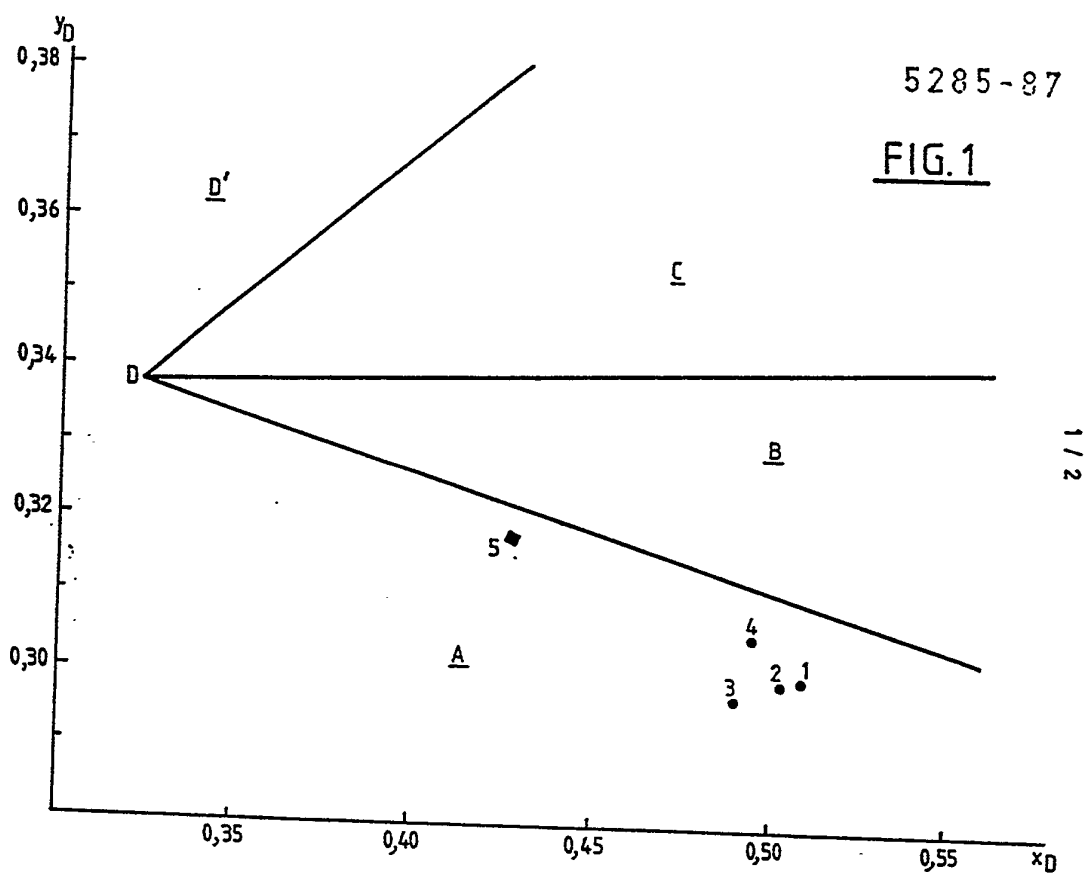
(57) Sammendrag:

5285 - 87

Farvede pigmenter, især magnetiske, omfattende et uorganisk bærestof, mindst et oxid og mindst et farvestof, har oxidet på bærestoffets overflade og farvestof(ferne) adsorberet på bærestoffet eller på oxidet og/eller inkluderet i oxidet og fremstilles ved, at man bringer sammen bærestoffet, mindst et farvestof og en præcursor for oxidet, hvorpå man samtidigt udfælder eller udkrySTALLISERER oxidet og farvestoffet og derpå separerer pigmentet fra den flydende reaktionsblandingsfase.

Ved opfindelsen opnås stabile pigmenter med høj grad af maskering af bærestoffet, og dersom dette er magnetisk, er sådanne pigmenter egnet til fremkalderpulvere (tonere) med stort udvalg af farver/nuancer med gunstige farvepunktskoordinater (område A).

fortsættes



Den foreliggende opfindelse angår et farvet pigmentpræparat, i det følgende kort betegnet pigment, især et magnetisk pigment, en fremgangsmåde til dets fremstilling og dets anvendelse som bestanddel i et fremkalderpulver.

5

Det er til talrige formål kendt at anvende uorganiske fyldstoffer for at tilføre et materiale en kombination af fastlagte egenskaber. Blandt de mest klassiske af sådanne egenskaber kan nævnes optiske egenskaber, mekaniske egenskaber og rheologiske egenskaber. Især ved fremstillingen af fremkalderpulvere udgør magnetiske pigmenter en grundbestanddel.

10

Det er ved visse anvendelser nødvendigt at anvende disse fyldstoffer i kombination med et pigment eller med et farvestof. Man opnår i almindelighed disse præparater af fyldstoffer og pigmenter ved fysisk blanding af det uorganiske fyldstof med farvestoffet.

15

En sådan fremstillings fremgangsmåde udviser dog et vist antal ulemper.

20

En første ulempe består i den kendsgerning, at det er vanskeligt for et givet uorganisk fyldstof at opnå samtlige de ønskede farver. Denne ulempe er især tydelig, når det drejer sig om fremstilling af magnetiske pigmenter til brug ved fremkalderpulvere.

25

De anvendte magnetiske partikler er baseret på jern eller på ferritter, som har meget mørke farver og som det er umuligt at maskere med farvestoffer i fuld udstrækning. Det viser sig således umuligt at opnå fremkalderpulvere med en klar strålende farve.

30

En anden ulempe ligger i forlideligheden mellem farvestoffet og det materiale, som skal modtage pigmentet. Som følge deraf vil det for et givet materiale som en funkti-

35

on af denne forligelighed kun være muligt at anvende et begrænset antal farvestoffer. Inden for det samme begrebsområde er det ligeledes nødvendigt at tage hensyn til dispergerbarheden af farvestoffet i dette samme materiale.

De således opnåede farvede præparater kan iøvrigt udvise en lav modstandsdygtighed med hensyn til fotokemisk og kemisk nedbrydning, såvel som over for afslidning.

Der kendes farvede pigmenter omfattende et uorganisk bærestof, et metaloxidlag og mindst et farvestof.

I Chemical Abstract Vol. 99, nr. 72264f, 1983 beskrives farvede pigmenter såsom micapulver dækket med et hydratiseret metaloxidlag såsom calciumdihydroxid og molybdæntrioxid indeholdende et uopløseligt organisk pigment såsom Pigment Blue 15 i et vægtforhold mellem farvepigment og micapulver på 20%.

I Chemical Abstracts Vol. 99, nr. 124156u, 1983 beskrives perleagtige pigmenter bestående af metaloxidbelagt mica dækket med hydroxider af multivalente metaller og farvet med anioniske farvestoffer. Specifikt beskrives titanoxidbelagt mica, der er dækket med aluminiumhydroxid og tilsat vand indeholdende C.I. Acid Yellow 23.

I Chemical Abstracts Vol. 93, nr. 9623h, 1980 beskrives metaloxidbelagte uorganiske pigmenter såsom aluminiumcarbonatbelagt titandioxidpulver der farves ved neddykning i en opløsning af C.I. Acid Yellow 23.

I Chemical Abstracts Vol. 96, nr. 8210w, 1982 beskrives kompositpigmenter indeholdende perler af uorganiske pigmenter og ydre lag af hydratiserede metaloxider indeholdende uopløselige organiske pigmenter. Specifikt beskrives bariumsulfat dækket med et aluminiumhydroxidlag inde-

holdende Pigment Red 5.

I GB-A-2 114 991 beskrives kompositpigmenter bestående af en binær uorganisk komponent af titandioxid og aluminiumhydroxid og en samtidigt udfældet komponent af et organisk farvestof.

I EP-A-0 256 417 beskrives et farvepigment omfattende et fint flageagtigt pulver såsom talkum, kaolin eller bariumsulfat; zinkoxid og et uorganisk farvepigment såsom micatitanoxid hæftet til overfladen deraf.

I finsk patentskrift nr. 78924 svarende til EP-A-0 325 484 beskrives perlemors-pigmentpartikler bestående af metaloxidbelagte, porøse silicaskelletter af micapartikler, hvortil mindst et farvestof er hæftet. Som metaloxidlag beskrives titanoxid og/eller zirconiumdioxid.

Ingen af disse skriftsteder hverken viser eller foreslår, at metaloxidlaget kan være et siliciumdioxidlag, hvori mindst et farvestof er inkluderet, og hvilket lag omhyller bærestoffet.

Det er et hovedformål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe farvede pigmenter, som for en givet uorganisk partikel kan udvise hele den ønskelige farveskala, som vil være forligelige med et stort antal materialer, og som endelig udviser en forbedret mekanisk og kemisk modstandsdugthighed.

Ifølge den foreliggende opfindelse opnås dette formål ved at tilvejebringe et farvet pigment af den art, der er angivet i indledningen af krav 1, og som er kendetegnet ved det, der er angivet i den kendetegnende del af krav 1.

Ifølge en første variant af fremgangsmåden er det uorganiske bærestof valgt blandt uorganiske oxider eller hydroxider, der er anvendelige som fyldstoffer; silicater, uorganiske carbonater, sulfater, sulfider og fluorider.

5

Ifølge en anden variant af opfindelsen er pigmenterne magnetiske pigmenter, i hvilke det ovenfor beskrevne uorganiske bærestof er valgt blandt magnetiske metaller, deres oxider og deres komplekser.

10

Den foreliggende opfindelse angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af et farvet pigment ifølge opfindelsen som er ejendommelig ved de foranstaltninger, der er angivet i krav 12.

15

Endelig angår den foreliggende opfindelse anvendelse af et pigment især af ovenfor nævnte magnetiske type eller et pigment fremstillet ved den ovenfor nærmere definerede fremgangsmåde som bestanddel i et fremkalderpulver.

20

Øvrige karakteristika og fordele ved opfindelsen vil bedre kunne forstås ud fra den følgende beskrivelse og vedføjede tegninger, i hvilke:

25

- fig. 1 er en grafisk afbildning, hvorpå der er vist målinger af farvepunkter for fremkalderpulvere baseret på røde pigmenter ifølge opfindelsen og på et pulver ifølge den kendte teknik,

30

- fig. 2 er en grafisk afbildning, hvorpå der er vist målinger af farvepunkter for fremkalderpulvere baseret på grønne pigmenter ifølge opfindelsen og på et pulver ifølge den kendte teknik.

35

Idet det er klart, at opfindelsen kan udøves under anvendelse af et eller flere farvestoffer, skal det bemærkes, at i hele den resterende del af beskrivelsen bør alt,

hvad der nævnes som vedrørende et enkelt farvestof, forstås som ligeledes gældende for flere farvestoffer.

5 Det væsentlige nye træk ved farvepigmenterne ifølge opfindelsen er knyttet til deres struktur.

Denne struktur kan skematisk beskrives på følgende måde.

10 Pigmentet ifølge opfindelsen omfatter et bærestof eller uorganisk partikelmateriale, der danner en kerne, samt et om denne kerne omhyllt perifert oxidlag, i hvilket farvestoffet foreligger inkluderet.

15 Pigmenterne ifølge opfindelsen udviser på grund af dette strukturelle træk visse fordele.

20 Først og fremmest kan farvestofferne i fuld udstrækning maskere farven af det uorganiske bærestof på en sådan måde, at det bliver muligt at opnå pigmenter inden for hele den mulige farveskala.

Eftersom farvestofferne er inkluderet i den afsatte oxidmasse, er problemet med uforligelighed mellem farvestoffer og de materialer, der skal behandles, således løst.

25 Endelig af den samme i det foregående nævnte grund vil pigmenter være mere modstandsdygtige, især over for kemisk indvirkning af opløsningsmidler under vaskningerne, idet farvestoffet er beskyttet af et oxidlag.

30 Deres modstandsdygtighed over for nedslidning gør det muligt for pigmenterne ifølge opfindelsen at modstå forskydningskræfter, der dannes under deres anvendelse, f.eks. under æltninger, ekstruderinger eller omrøringer.

35 I det følgende skal de forskellige bestanddele, som udgør pigmenterne ifølge opfindelsen beskrives mere præcist.

Med hensyn til det uorganiske bærestof for pigmenterne ifølge opfindelsen kan man anvende ethvert uorganisk materiale, der er i stand til at lade sig anvende som fyldstof.

5

Man kan først og fremmest nævne uorganiske oxider eller hydroxider, der er anvendelige som fyldstof, især oxider af titan, af aluminium, af zink, af antimon, af zirconium, af cerium, af bly, af magnesium samt aluminiumhydroxid.

10

Man kan ligeledes nævne sulfater og blandt disse bariumsulfat, calciumsulfat og blyulfat.

15

Inden for opfindelsens rammer, stadig som fyldstof eller som bærestof, kan man ligeledes anvende sulfider og her især zinksulfid og litopon, såvel som fluorider såsom f.eks. calciumfluorid og blandingsfluoridet af natrium og aluminium.

20

Bærestoffet kan ligeledes med fordel være valgt blandt silicater.

25

Blandt silicaterne kan man især nævne sådanne af typen kaolin eller glimmer, jordalkalimetalsilicater især silicater af calcium og af magnesium, zinksilicater, asbest, talkum og aluminiumsilicater især natriumaluminiumsilicater.

30

Med hensyn til carbonaterne kan man nævne calciumcarbonater især af typerne calcit, vaterit eller aragonit; magnesiumcarbonater af magnesit-typen og blandingscarbonater af calcium og af magnesium af dolomit-typen; bariumcarbonater og blycarbonater.

35

Opfindelsen angår ligeledes, således som det er indikeret ovenfor, magnetiske pigmenter, for hvilke den uorganiske

partikel er baseret på en bestanddel valgt blandt magnetiske metaller, deres oxider og deres komplekser. Man kan i den henseende som metaller nævne jern, chrom, cobalt og nikkel. Man vil også kunne anvende dioxiderne af disse
5 metaller, såsom Fe_3O_4 og $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, og ferritter med formelen MFe_2O_4 , hvori M betegner et divalent metal, såsom jern, mangan, nikkel eller cobalt, eller en blanding af metaller med en anden valens. Man kan endelig nævne forbindelser med formlen $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, hvori R betegner en sjælden
10 jordart eller en anden trivalent ion, såsom f.eks. lithium eller scandium, idet jern kan delvis være erstattet af andre ioner.

Man vil bemærke, at når det drejer sig om magnetiske pigmenter er vægtforholdet mellem farvestof/partikel fortrinsvis højst lig med 10%. Det drejer sig her om et vigtigt træk for pigmenterne ifølge opfindelsen eftersom mængden af farvestoffer, når det drejer sig om pigmenter ifølge den kendte teknik, i almindelighed er klart højere,
20 i størrelsesordenen 20%.

Metaloxidlaget, som indgår i pigmenterne ifølge opfindelsen, er et periferisk oxid af siliciumdioxid.

Som det mindst ene farvestof kan man anvende enhver type farvestof. Farvestofferne kan naturligvis anvendes alene eller i kombination. Valget vil blive foretaget efter de kriterier, der er velkendte for fagmanden, som funktion af det tilstræbte resultat. I det efterfølgende er vist
30 en ikke-begrænsende liste af disse farvestoffer.

De er grupperet efter kemisk familie. Hver linie omfatter for en given familie navnet på farvestoffet og dets nummer i Color Index (CI).

Farvestof

	C.I. nr.	CI generisk navn
5	<u>Anthraquinon</u>	
	65 300	Pigment Red 177
	-	Pigment Yellow 147
	60 010	Pigment Violet 31
	60 505	Solvent Red 111
10	61 110	Solvent Blue 68
	58 840	Solvent Yellow 163
	-	Solvent Blue 132
	-	Solvent Blue 122
	-	Acid Blue 183
15	-	Solvent Blue 225

	C.I. nr.	<u>Farvestof</u>
		<u>Dioxazin</u>
20	-	Pigment Violet 37
		<u>Flaranthron</u>
	70 600	Pigment Yellow 24
25	<u>Indanthron</u>	
	69 800	Pigment Blue 60
		<u>Quinacridon</u>
	73 900	Pigment Violet 19
30		Pigment Red 202
		Pigment Red 207
		<u>Azo-kondensation</u>
		Pigment Yellow 128
		Pigment Yellow 93
35		Pigment Yellow 94
		Pigment Yellow 95
		Pigment Orange 31

5			Pigment Brown 23
			Pigment Red 166
			Pigment Red 220
			Pigment Red 144
			Pigment Red 248
			Pigment Red 221
	<u>Kobber-phthalocyamin (α)</u>		
	74 160		Pigment Blue 15
10	74 160		Pigment Blue 15:1
	74 160		Pigment Blue 15:2
	<u>Kobber-phthalocyamin (β)</u>		
	74 160		Pigment Blue 15:3
15	74 160		Pigment Blue 15:4
	<u>Kobber-phthalocyamin, halogeneret</u>		
	74 260		Pigment Green 7
	74 265		Pigment Green 36
20			
		C.I. nr.	C.I. generisk navn
	<u>Isoindolinon</u>		
	Orange 26	-	Pigment Orange 61
25		-	Pigment Yellow 109
		56 280	Pigment Yellow 110
	<u>Azomethin</u>		
	Kobberkompleks	-	Pigment Yellow 129
30	Nikkelkompleks	-	Pigment Orange 65
	<u>Perylen</u>		
		71 217	Pigment Red 224
35	<u>Arylamin</u>		
	Arylamid 106	11 710	Pigment Yellow 3
	Arylamid 6	11 680	Pigment Yellow 1

	Arylamid	11 741	Pigment Yellow 74
	<u>Diarylid</u>		
	Diarylid-anilid	21 090	Pigment Yellow 12
5	Diarylid-m-xylidiol	21 100	Pigment Yellow 13
	Diarylid-o-toluidiol	21 095	Pigment Yellow 14
	Diarylid-p-toluidiol	21 096	Pigment Yellow 55
	Diarylid-o-anisidiol	21 105	Pigment Yellow 17
	Diarylid-dimethoxy		
10	chloranilid	21 108	Pigment Yellow
	Diarylid pyrazolon	21 110	Pigment Orange 13
	Diarylid pyrazolon	21 115	Pigment Orange 34
	Diarylid pyrazolon	21 120	Pigment Red 38
15	<u>Azofarvestoffer</u>		
	Azo (Ca)	13 880	Pigment Yellow 61
		13 940	Pigment Yellow 62:1
	Azo (Ba)		
		15 602	Pigment Red 46
20	Azo 2 B (Ca)	15 865:2	Pigment Red 48:2
	Azo 2 B (Ba)	15 865:1	Pigment Red 48:1
	Azo 2 B toner (Sr)	15 865:3	Pigment Red 48:3
	Azo 2 B toner (Mg)	15 865:5	Pigment Red 48:5
	Azo 2 B toner (Mn)	15 865:4	Pigment Red 48:4
25	Azo 4 B toner (Ca)	15 850:1	Pigment Red 57:1
	Azo (Mn)	15 825:4	Pigment Red 58:4
	Azo	11 765	Pigment Yellow 49
		12 470	Pigment Orange 22
		-	Pigment Red 222
30	<u>Dinitralinin orange</u>	12 075	Pigment Orange 5
	<u>Napthol</u>		
	Naphtolrødt	12 085	Pigment Red 4
	Naphtol AS	12 310	Pigment Red 2
35	Naphtol AS	12 370	Pigment Red 112
	Naphtol AS	12 355	Pigment Red 23
	Naphtol AS	12 385	Pigment Red 12

	Naphtol AS	12 420	Pigment Red 7
	Naphtol AS	12 490	Pigment Red 5
	<u>Toluidin</u>		
5	Toluidinrødt	12 120	Pigment Red 3
	BON (Mn)	15 880:2	Pigment Red 63:2
	BON (Mn)	15 860:2	Pigment Red 52:2
	Rød lak C (Ba)	15 585:1	Pigment Red 53:1
10	<u>Basisk farvestoffer</u>	45 160:3	Pigment Red 81:1
		45 160:2	Pigment Red 169
		42 535:2	Pigment Violet 3
		42 535:3	Pigment Violet 27
		42 595:2	Pigment Blue 1
15		-	Pigment Blue 62
		-	Pigment Green 45
	Jernkompleks (Na)	10 006	Pigment Green 8
	(sulfo) blychromat	77 600/	
		77 603	Pigment Yellow 34
20	Blychromat	77 600	Pigment Yellow 34
	Blanding sulfo bly-	77 605	Pigment Red 104
	molybdæn-chromat		
	Monoazo uden metal	-	Solvent Yellow 146
	Chromkomplekser	-	Acid Yellow 118
25	"	-	Acid Orange 88
	"	-	Acid Brown 21
	"	-	Acid Red 211
	"	-	Acid Black 172
	Chromkomplekser	18 690	Solvent Yellow 21
30	"	-	Solvent Red 213
	"	-	Solvent Red 7
	"	-	Solvent Red 214
	"	-	Solvent Yellow 88
	"	-	Solvent Orange 59
35	"	-	Solvent Red 130
	Cobaltkomplekser	-	Solvent Yellow 79
	"	-	Solvent Yellow 25

"	-	Solvent Orange 11
"	-	Solvent Red 125
"	-	Solvent Violet 24

- 5 Man kan ligeledes nævne nikkelkomplekser og aminokomplekser af kobber, nikkel eller cobalt.

Man anvender ganske alment frem for alt farvestoffer af kationisk eller basisk type.

10

I det følgende skal fremgangsmåden til fremstilling af de farvede pigmenter ifølge opfindelsen beskrives mere præcist.

- 15 Denne fremgangsmåde hviler i hovedsagen på samtidig udfældning af siliciumdioxid, som danner et lag, og udfældning af et farvestof eller af et pigment med farve. Princippet i fremstillingen af pigmenterne ifølge opfindelsen består således hovedsageligt i, at man bringer den uorganiske partikel eller bærestoffet, der skal behandles, sammen med et eller flere farvestoffer og et forstadium for det siliciumdioxid, der danner laget, og at man samtidig udfælder dette siliciumdioxid og farvestoffet.
- 20

- 25 Det er vigtigt at bemærke, at opfindelsen ikke er begrænset til en særlig fremgangsmåde til udfældning eller til udkrystallisation.

- Fremgangsmåden kan i hovedsagen iværksættes i to varianter.
- 30

- Med hensyn til den første variant, består fremgangsmåden i at bringe bærestoffet, mindst det ene farvestof, et silicat og en syre sammen, sammenblande dem og lade dem reagere, hvorpå man samtidigt udfælder siliciumdioxid og farvestoffet.
- 35

Ifølge en første udførelseform for denne første variant tilsættes syren og silicatatet samtidigt til reaktionsmediet. Mere præcist danner man allerførst en vandig suspension af bærestoffet. Derpå tilsætter man samtidig syren og en vandig silicatopløsning til reaktionsblandingen.

Med hensyn til farvestoffet, kan dette i dette tilfælde indføres på flere måder.

Det kan være tilstede i suspensionen af bærestoffet, forud for indføring af syren og silicatatet. Det kan også tilsættes under reaktionen, i hvilket sidstnævnte tilfælde det kan tilføres enten separat eller i form af en opløsning i silicatatet.

Man kan ved en særlig udførelsesform indføre syren og silicatatet, idet man holder reaktionsmediets pH konstant. Dette pH er i almindelighed fikseret til en værdi mellem 8 og 9.

Reaktionstemperaturen kan variere inden for brede grænser. Denne temperatur er i almindelighed mellem 60 og 100 °C.

Når først reaktionen er afsluttet, er det muligt at sænke reaktionsblandingsens pH, f.eks. til en værdi på ca. 4. Man kan ligeledes gennemføre en modning over et tidsrum, der kan variere mellem f.eks. $\frac{1}{2}$ time og 1 time. Nedsættelsen af pH ved afslutningen af reaktionen gør det muligt at omdanne det resterende silicat til siliciumdioxid, og således at opnå en overflade på partiklerne, som ikke er alt for basisk.

En anden udførelsesform af denne første variant af fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i først at danne en suspension af bærestoffet i en vandig opløsning af silicatatet. Derpå indfører man det eller de anvendte farve-

stoffer i den således dannede suspension, og man tilsætter samtidigt eller senere syren.

5 Ved denne anden variant er temperaturforholdende identiske med dem, der er beskrevet for den første udførelsesform. Det er naturligvis muligt også her at gennemføre en modning.

10 Med hensyn til silicatet anvender man i almindelighed et alkalisk silicat, især silicater af natrium, kalium eller lithium.

15 Som syre anvender man sædvanligvis en syre valgt blandt svovlsyre, saltpetersyre, saltsyre og kulsyre. Syren anvendes i almindelighed i form af en vandig opløsning.

20 Adskillelsen af det dannede pigment og den flydende reaktionsfase, der opnås ved de beskrevne fremgangsmåder, foretages derpå på en i sig selv kendt måde. Det fraseparerede pigment tørres efterfølgende.

Den anden variant skal nu beskrives.

25 Denne variant består i hovedsagen i at fremstille siliciumdioxid ved hydrolyse af et alkylsilicat.

30 Man bringer mere præcist bærematerialet sammen med det mindst ene farvestof og et alkylsilicat, hvorpå man hydrolyserer dette alkylsilicat og separerer det derved dannede pigment og reaktionsblandings flydende fase.

35 Det drejer sig her om den fremgangsmåde, der især er beskrevet i en artikel af Stöber et al. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 26 62-69 (1968), hvis indhold ved denne henvisning er inkorporeret i den foreliggende beskrivelse.

Man foretrækker i almindelighed at gennemføre hydrolysen i nærvær af en base, der spiller rollen som katalysator.

5 Man går ud fra et reaktionsmedium, der dannes ved blanding af vand, alkohol, bærestof og, eventuelt, en base, hvorpå man indfører alkylsilicatet, idet det eller de anvendte farvestoffer enten indføres samtidigt eller allerede befinder sig i reaktionsmediet før indføringen af alkylsilicat.

10

Man kan som base anvende ammoniak. De anvendte alkoholer er i almindelighed alifatiske alkoholer. Reaktionen finder sædvanligvis sted ved omgivelsernes temperatur. Alkylsilicatet indføres fortrinsvis med en alkohol.

15

Det er ligeledes muligt at udføre en rendyrket forgæring baseret på alkohol, farvestof og alkylsilicat, hvorpå man deri tilfører vand og en blanding af vand og base.

20

Som alkylsilicat anvender man især ethylsilicat.

Som ovenfor separeres det således opnåede pigment fra reaktionsblandingen, hvorpå det vaskes i almindelighed med alkohol, hvorefter det tørres.

25

Man kan ligeledes nævne muligheden af at gennemføre en forbehandling af det uorganiske bærestof ved på dette at danne et metalkompleks baseret f.eks. på nikkel, kobber, cobalt eller mangan. Dette kompleks kan i almindelighed
30 opnås ved indvirkning af et metalsalt, f.eks. chlorid, og en amin eller et aminderivat i nærvær af bærestoffet. Man kan som eksempel nævne aminoalkoholer og alkylaminer. Det bærestof, som har undergået denne forbehandling, underkastes derpå en behandling ifølge opfindelsen, således
35 som den er beskrevet ovenfor.

På samme måde kan bærestoffet være forbehandlet ved på dette at danne et metallisk oxid af typen chromoxid, nikkeloxid eller cobaltoxid. En sådan forbehandling har til formål at maskere bærestoffet kraftigere, hvilket kan være interessant, når det drejer sig om meget kraftigt farvede bærestoffer f.eks. af typen jernoxider.

Denne forbehandling kan gennemføres ved udfældning af et metalsalt på bærestoffet eventuelt efterfulgt af en varmebehandling.

Pigmenterne ifølge opfindelsen kan finde talrige anvendelser inden for alle de områder, hvor man anvender farvede fyldstoffer. Man kan f.eks. anvende dem ved fremstilling af kosmetika, af detergentpræparater og af klæbemidler.

En særlig interessant anvendelse af pigmenterne, især de magnetiske pigmenter, er anvendelsen af disse ved fremstillingen af fremkalderpulvere (toners).

Disse pulvere omfatter i almindelighed magnetiske partikler, et eller flere bindemidler, farvestoffer og forskellige additiver, såsom fyldstoffer, koblingsmidler, ledningsevnemidler, smøremidler eller metalsæber, flydeegenskabsforbedrende midler. Eksempler på egnede bindemidler kan være polystyren, polyvinylchlorid, polyacrylater, polymethacrylater, polyesterharpikser, polyamider og epoxyharpikser, styren-acrylforbindelser, styren-butadienforbindelser, naturlige eller syntetiske voksarter. Mængden af farvestof er i almindelighed vigtig. Den kan således være i størrelsesordenen 20 vægt-% af den samlede vægt af pulveret.

Disse pulvere fremstilles ifølge forskellige fremgangsmåder, f.eks. forstøvning, indkapsling eller på tør måde.

Den mest anvendte fremstillingsfremgangsmåde arbejder på tør måde.

De forskellige trin i denne fremgangsmåde er som følger:

5

- Blanding af bestanddelene i tør tilstand,
- dispergering af oxider i det smeltede medium ved ekstruderings-
æltning ved hjælp af ekstruderingsapparater,
10 af indre blandere eller af cylinder-ælningsapparater,

- afkøling og knusning af produktet,
- grov formaling (mekanisk malerapparat),

15

- fin formaling (formalingsapparat med luftdyse),
- udvælgelse af partiklerne,

20

- eventuel behandling af overfladen,
- tilsætning af additiver.

25

Pigmenterne ifølge opfindelsen udviser flere fordele ved fremstillingen af fremkalderpulvere.

30

Først og fremmest er fremgangsmåden til fremstilling af et fremkalderfarvepulver meget simpel, eftersom det er tilstrækkeligt at substituere det klassiske pigment med det behandlede pigment. Det skal bemærkes, at anvendelsen af pigmenterne ifølge opfindelsen ikke medfører modifikation med hensyn til resten af formuleringen af pulverne, især med hensyn til de forskellige bindemidler og additiver, der er nævnt ovenfor.

35

Man vil ligeledes bemærke, at det ifølge en særlig variant af opfindelsen er muligt at tilsætte formuleringen af

fremkalderpulverne et yderligere supplerende farvestof ud over det, der foreligger i pigmentet, der er behandlet ifølge opfindelsen. Dette farvestof, som udgør højst 5 vægt-% af fremkalderpulveret, gør det muligt at modulere
5 den opnåede farve. Man kan til dette formål anvende en vilkårlig type af egnede farvestof som beskrevet ovenfor.

Det er ligeledes muligt at indføre titanoxid i formuleringen af pulverne, hvilket gør det muligt at opnå nuan-
10 cer, der er mere lysende.

Indholdet af magnetiske partikler kan være fra 10 til 90 vægt-% af pulveret. Dette indhold afhænger af den brug, som pulveret er beregnet til.

15 Produkterne ifølge opfindelsen gør det iøvrigt muligt at anvende de sædvanlige magnetiske pigmenter. De gør det ligeledes muligt at opnå et udvalg af farver, der er mere omfangsrigt, eftersom den gennemførte behandling maskerer
20 den oprindelige farve af det magnetiske pigment.

Det skal ligeledes bemærkes, at de opnåede farver er re-
nere, mere mættede end dem, der opnås ved simpel blanding af et farvestof med et klassisk magnetisk pigment.

25 Endelig udviser fremkalderpulverne baseret på pigmenter ifølge opfindelsen en interessant pris i forhold til pigmenterne ifølge den kendte teknik, hvilket skyldes anvendelsen af en mindre mængde farvestof og en mindre kostbar
30 behandling af pigmentet.

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen nærmere.

35

Eksempel 1Fremstilling af gult titanoxid ved samtidig udfældning af SiO_2 .

5

I en 4,5 liters reaktor af rustfrit stål med dobbelt kappe foret med polypropylen og forsynet med 3 kontravinger og 1 omrører med 4 vinger med en diameter på 85 mm og dækket med silicone tilsætter man:

10

- 3000 cm³ 300 g/l opslæmning af TiO_2 , der forinden er formalet med såkaldt Ottawa-sand i nærvær af 72 cm³ 100 g/l natriumsilicat 8,4.

15

Suspensionen af TiO_2 opvarmes til 96 °C under anvendelse af den dobbelte væg og et varmelegeme på 500 W. Ved denne temperatur tilsætter man 9 g farvestof Irgalit jaune B3R fra firmaet Ciba. Omrøringen holdes ved 850 omdr./min under den efterfølgende reaktion.

20

Man udfælder siliciumdioxidet ved under anvendelse af pumper i løbet af 2 timer at indføre 4,5 cm³/min 1,57% svovlsyre og 3,85% natriumsilicat med et molforhold $\text{Rm SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ på 3,5.

25

pH går fra 10,3 til 9 ved reaktionens afslutning.

Den farvede suspension fortyndes derpå med det samme rumfang. Man gennemfører derpå følgende behandlinger:

30

- a) dekantatet genoptages i 3 l ionbyttet vand,
- b) genoptagelse af dekantatet bragt til pH 6,5 i 1000 cm³ syrnet vand,
- c) genoptagelse af dekantatet, der vaskes en sidste gang med 3 l destilleret vand.

35

Man filtrerer kagen på 1352 g og tørrer denne ved 120 °C, hvilket fører til et tørt produkt på 720 g.

Eksempel 2

5

Fremstilling af et grønt jernoxid γ -Fe₂O₃ ved samtidig udfældning med SiO₂.

10

I en 5 liters reaktor af rustfrit stål indfører man successivt:

- 3000 cm³ ionbyttet vand,
- 500 g pulverformigt γ -Fe₂O₃, og
- 1000 cm³ natriumsilicat med Rm=3,5 og 7% SiO₂.

15

Blandingen opvarmes til 75 °C under kraftigt omrøring; pH er 10,2 ved denne temperatur.

20

Derpå indfører man 25 g farvestof, Bleu G.E. fra firmaet Ciba (værdien udtrykt som tørstofindhold). Efter homogenisering af suspensionen tilsætter man ved hjælp af en pumpe med en ydelse på 30 cm³/min 5% svovlsyre for at bringe pH til 7, dvs. i løbet af 21 minutter. Temperaturen på 75 °C holdes i 30 minutter efter indføring af den samlede mængde svovlsyre.

25

Reaktionsproduktet filtreres derpå på en Büchner-tragt og filtreres på papir og vaskes med 2 gange sit rumfang af vand, der er gjort surt med H₂SO₄ til en værdi på pH 3,5.

30

Efter tørring ved 110 °C i 15 timer opnår man 560 g magnetisk pulver med gul farve.

35

Eksempel 3Fremstilling af et grønt jernoxid γ -Fe₂O₃ ved samtidig udfældning med SiO₂.

5

I en 5 liters reaktor af rustfrit stål indfører man successivt:

- 3000 cm³ ionbyttet vand, og
- 10 - 500 g pulverformigt γ -Fe₂O₃.

Blandingen opvarmes til 75 °C under kraftig omrøring; pH er 8 ved denne temperatur. Derpå tilsætter man i bunden af beholderen 25 g farvestof, Bleu G.E. fra firmaet Ciba
15 (værdien udtrykt i tørstof).

Efter dispergering i suspensionen tilsætter man med en hastighed på 50 cm³/min samtidigt 1000 cm³ natriumsilicat med Rm=3,5 og med 7% SiO₂ og 1000 cm³ 5% svovlsyre. Reguleringen af pH sker ved 8,5, hvilket svarer til 620 cm³
20 tilsat svovlsyre. pH bringes derpå til 7.

Temperaturen på 75 °C holdes i 30 minutter efter afslutningen af tilførslen af H₂SO₄.
25

Produktet filtreres derpå på en Büchner-tragt og med et hurtigt papir. Det vaskes med 2 gange sit rumfang af ionbyttet vand, der er gjort surt til pH 3,5 ved hjælp af H₂SO₄.
30

Efter tørring i ovn ved 110 °C i 15 timer opnår man 560 g magnetisk pulver med grøn farve.

35

Eksempel 4Fremstilling af et rødt jernoxid γ -Fe₂O₃ ved samtidig udfældning med SiO₂.

5

I en 4 liters reaktor af rustfrit stål, som er udstyret med et system til regulering af temperatur og pH, indfører man ved omgivelsernes temperatur og i den angivne rækkefølge:

10

- 1350 g afioniseret vand,
- 850 cm³ natriumsilicat indeholdende 780 g SiO₂ og med molforholdet SiO₂/Na₂O = 3,4, og
- 400 g γ -jernoxid (type 8200 fra firmaet Bayer).

15

Den således opnåede reaktionsblanding omrøres med 1100 omdr/min ved en mekanisk omrøring (turbine med 4 vinger) indtil opnåelse af homogenitet (ca. 1 time).

20

Derpå tilsætter man under omrøring og progressivt 67 g farvestof (Irgalit 4 BP rouge fra firmaet Ciba Geigy) (tilsætningen varer ca. 5 min.).

25

Den således opnåede blanding opvarmes til 70 °C, og i de efterfølgende forsøg reguleres temperaturen til 70 °C $\pm$ 5 °C og omrøringen holdes på 1100 omdr/min.

30

Man fortsætter derpå (ved hjælp af en peristaltikpumpe af fabrikatet Watson-Marlow type 501) med en konstant hastighed lig med 1,24 ml/min en progressiv tilsætning af 56 ml vandig svovlsyreopløsning med et masseindhold på 9% (tilsætningen varer 45 min.). Under tilsætningen af syren formindskes blandingens pH fra 11,3 til 7,5.

35

Blandingen får lov at modne i 30 minutter ved pH = 7,5 og ved 75 °C samt under omrøring.

Efter afkøling filtreres produktet på Büchner-tragt og med et filter Whatmann nr. 4, hvorpå der vaskes med afioniseret vand indtil opnåelse af et vaskevand med en ledningsevne lig med ledningsevnen for det afioniserede vand.

Det indvundne faste stof tørres i ovn ved 130 °C i 12 timer.

Det således opnåede faste stof er et rødt γ -jernoxid dækket med siliciumdioxid. Farvestoffet er indesluttet i den afsatte masse af siliciumdioxid og absorberes ikke ved vask med vand eller med acetone.

Kemisk analyse af det opnåede faste stof:

SiO_2 : 40% efter masse
Farvestof: 8% efter masse.

Eksempel 5

Fremstilling af et rødt jernoxid $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ved samtidig udfældning med SiO_2 .

Man går frem på samme måde som i eksempel 4, idet man dog anvender 67 g rødt farvestof (Bayplast fra firmaet Bayer) opløst i 100 ml propanol. Det opnåede produkt er identisk med produktet fra eksempel 4.

Eksempel 6

Fremstilling af et ceriumoxid-pigment ved samtidig udfældning med SiO_2 .

I en 1 liters reaktor af rustfrit stål indfører man 650 cm^3 ionbyttet H_2O og 130 g CeO_2 .

Under omrøring med en omrører med 4 vinger og 800 omdr/min opvarmes blandingen til 95 °C.

5 Ved denne temperatur indfører man samtidigt 1,5 g Bleu GE, natriumsilicat Rm=3,4 og med 7% i SiO₂ og 5% H₂SO₄ i en mængde på 1,5 cm³/min (silicat), idet man ved regulering opretholder pH på 8,5.

10 Efter 1 times forløb bringes mediets pH til 7 ved hjælp af 5% H₂SO₄. Blandingen filtreres i varm tilstand over et hurtigt filterpapir og på en Büchner-tragt.

Man vasker med ionbyttet vand.

15 Reaktionsproduktet anbringes i en ovn ved 130 °C i 15 timer. Derpå formales det.

Eksempel 7

20 Fremstilling af et blåt TiO₂-pigment ved hydrolyse af et ethylsilicat.

25 I en 250 cm³ reaktor af rustfrit stål indfører man under kraftig omrøring (900 omdr/min med en omrører med 4 vinger):

	- ethylalkohol	165 g,
	- NH ₄ OH (244 g/l NH ₃)	9,3 g,
	- H ₂ O ionbyttet	4,85 g,
30	- TiO ₂ , rutilform	12 g, og
	- farvestof Bleu GE	0,24 g.

35 Derpå tilfører man med en hastighed på 1,8 cm³/min 68 g blanding af ethylsilicat og ethanol med et indhold på 14,7% SiO₂. Tilførslen varer 35 minutter ved omgivelsernes temperatur. Filtrering gennemføres med et hurtigt papir og Büchner-tragt.

Vasken foretages først med ethanol og derpå med ionbyttet vand. Filterkagen tørres ved 120 °C i 15 timer i en ovn med ventilation. Produktet formales derpå.

5 Eksempel 8

Fremstilling af et calciumcarbonat-pigment ved samtidig udfældning med SiO₂.

- 10 Man fremstiller en suspension af calciumcarbonat ved hjælp af et dispergeringsapparat af typen Ultra Turax, der kører med middelhøj hastighed i 5 minutter.

Man indfører:

15

- 120 cm³ ionbyttet H₂O,
- 20 cm³ natriumsilicat med Rm=3,4 og med 7% SiO₂, og
- 16 g calciumcarbonat i pulverform.

- 20 Til blandingen i en 250 cm³ reaktor af rustfrit stål tilsætter man under omrøring 0,7 g Vert GE unisperse fra firmaet Ciba Geigy, og blandingen opvarmes til 75 °C, pH = 9,9. Man tilsætter progressivt 5% H₂SO₄ med en hastighed på 1,3 cm³/min i 9 minutter og 20 sekunder indtil pH = 6.
- 25

- Man lader blandingen stå under omrøring ved 75 °C i 30 minutter for at sikre stabiliseringen. På det tidspunkt har man et pH på 7,4. Derpå filtrerer man på Büchner-tragt og med et hurtigt papir. Filterkagen vaskes med ionbyttet vand. Produktet tørres i ovn ved 110 °C i 15 timer. Efter formaling opnår man et grønt pulver.
- 30

35

Eksempel 9Fremstilling af et talkum-pigment ved samtidig udfældning af SiO_2 .

5

Man fremstiller en suspension af talkum ved hjælp af et dispergeringsapparat af typen Ultra Turax ved middelhøj hastighed.

10

I en 250 cm³ reaktor af rustfrit stål indfører man successivt:

15

- 120 cm³ ionbyttet vand,
- 20 cm³ natriumsilicat Rm 3,4-7% SiO_2 , og
- 16 g talkum.

20

Blandingen omrøres ved 1100 omdr/min i en reaktor af rustfrit stål med en omrører med 4 vinger og opvarmes til 75 °C. Derpå tilsætter man 0,6 g Vert GE unisperse fra firmaet Ciba Geigy. pH ændrer sig til 10,2. Progressivt danner man siliciumdioxid ved tilsætning af 5% H_2SO_4 i 15 minutter indtil pH 6. Man lader blandingen stabiliserer sig ved 75 °C i 30 minutter, slut pH = 7,4.

25

Filtreringen gennemføres over en Büchner-tragt og med et hurtigt papir.

30

Vaskningen foregår med ionbyttet vand og derpå med vand, der er gjort surt (H_2SO_4 - pH 3,5).

35

Produktet tørres ved 110 °C i en ovn i 15 timer. I formålet tilstand udviser det en smuk grøn farve.

Eksempel 10Fremstilling af et kaolinit-pigment ved samtidig udfældning af SiO_2 .

5

Man fremstiller en suspension af kaolinit ved hjælp af dispergeringsapparat af fabrikatet Ultra Turax med middelhøj hastighed.

10

Man indfører:

- 240 cm³ ionbyttet H_2O ,
- 40 cm³ natriumsilicat Rm 3,4-7% SiO_2 , og
- 32 g kaolinit (Translink).

15

Blandingen i en 500 cm³ reaktor af rustfrit stål tilsættes 0,6 g Vert GE unisperse fra firmaet Ciba Geigy. Under omrøring med en omrører med 4 vinger opvarmes blandingen til 75 °C, hvilket fører til pH = 9,8.

20

Man gennemfører ved progressiv tilsætning af 5% H_2SO_4 med en hastighed på 2,7 cm³/min neutralisationen og dannelsen af SiO_2 i løbet af 13 minutter; man opnår pH 6,5. Blandingen stabiliseres i 30 minutter ved 75 °C.

25

Man filterer over et hurtigt papir. Vaskningen foregår med ionbyttet vand.

30

Man tørrer i en ovn ved 110 °C i 15 timer. Det formalede produkt er lysegrønt.

35

Eksempel 11Fremstilling af et Al_2O_3 -pigment ved samtidig udfældning af SiO_2 .

5

I et bæreglas på 400 cm³ indfører man successivt:

- 120 cm³ ionbyttet H_2O ,
- 20 cm³ natriumsilicat med $R_m=3,4$ og med 7% SiO_2 , og
- 10 - 24 g trihydratiseret Al_2O_3 .

Blandingen omrøres i 5 minutter ved hjælp af et Ultra Turax-apparat.

- 15 Den homogene blanding overføres til en 250 cm³ reaktor af rustfrit stål og med omrøring af turbinetypen med 4 vinger med en diameter på 30 mm. Under omrøring på 1100 omdr/min indfører man farvestoffet Vert GE unisperse fra firmaet Ciba Geigy, dvs. 0,6 g. Til blandingen opvarmet
- 20 til 75 °C (pH = 10,2) tilsætter man 5% H_2SO_4 med en hastighed på 1,35 cm³/min i 12 minutter og 15 sekunder. pH er 6. Man gennemfører en stabilisering på 30 minutter ved 75 °C.

- 25 Produktet filtreres i varm tilstand over en Büchner-tragt og med hurtigt papir. Vaskningen gennemføres med vand, der er gjort surt (H_2SO_4 - pH 3,5).

- 30 Produktet filtreres og tørres i ovn ved 110 °C i 15 timer, hvorpå der formales. Det udviser så en smuk gul farvetone.

Eksempel 12

- 35 Dette eksempel har til formål at påvise farvningens modstandsdygtighed over for opløsningsmidler for de farvede pigmenter ifølge opfindelsen.

Man anvender et reagensglas på 50 cm³, der er hermetisk tilproppet, og hvori man har anbragt 1 g pigment, der skal afprøves, og 20 g opløsningsmiddel, som kan være vand H₂O, methanol (MeOH) eller heptan (C₇).

5

Man homogeniserer mediet ved at lade reagensglasset køre igennem et omrøringsapparat af typen Turbula i 2 timer.

Derpå iagttager man sedimenteringen efter 1 times forløb.

10

De opnåede resultater er vist i efterfølgende tabel 1. Med hensyn til pigmenter er der henvist til sådanne, der er blevet beskrevet i ovennævnte eksempler.

15

Det fremgår af tabellen, at pigmentfarvestofferne ifølge opfindelsen i begge tilfælde ikke fjernes ved vask med vand, med methanol eller med heptan.

TABEL 1

20

		Opløsningsmiddel		
		H ₂ O	MeOH	C ₇
Pigment				
25	Eksempel 8	Farveløst	Farveløst	Farveløst
	" 10	"	"	"

Sammenligningseksempel 13

30

Man fremstiller to pigmenter ved en fremgangsmåde ifølge den kendte teknik, dvs. ved simpel fysisk sammenblanding af bestanddelene.

35

Pigmentet A er opnået ved efter vægt at sammenblende 80% γ -Fe₂O₃, 10% siliciumdioxid og 10% farvestof Bleu GE.

Pigmenter B er opnået ved efter vægt at sammenblande 55% γ - Fe_2O_3 , 20% TiO_2 og 25% farvestof Bleu GE.

5 Man gennemfører derpå den afprøvning, der er beskrevet i eksempel 12. I samtlige tilfælde uafhængigt af sedimentationstiden og selv efter centrifugering iagttager man for hvert opløsningsmiddel en kraftig farvning.

Eksempel 14

10

Dette eksempel angår fremstillingen af magnetiske fremkalderpulvere ud fra pigmenter ifølge opfindelsen.

15

Det anvendte basispigment er det behandlede magnetiske oxid, som har en rød farve, og som er beskrevet i eksempel 4.

20

Man fremstiller forskellige eksempler på pulvere, idet man varierer mængdeandelene inden for den almene formel:

behandlet magnetisk oxid	:	45%,
acrylharpiks	:	55-40%,
yderligere farvestof	:	0-5%, og
titanoxid	:	0-10%.

25

Den almene fremgangsmåde er som følger:

De forskellige udgangsmaterialer blandes i tør tilstand.

30

Blandingen ekstruderes derpå i varm tilstand, hvorpå den afkøles og knuses.

35

Produktet fintformales derpå med en luftstråleformalingsanordning, hvorpå det udvælges med henblik på at bevare et pulver med middeldiameter på ca. 20 μm .

Man fremstiller billeder på en fotokopieringsmaskine med aftryk i plan tilstand, hvor man måler farvepunkterne ved hjælp af et reflektionskolorimeter af typen Elrepho.

5 De opnåede resultater er vist i efterfølgende tabel 2.

TABEL 2

10	Pulver nr.	Sammensætning	Udseende	Farvepunkt
15	1	45% magnetisk oxid 0% farvestof 0% titanoxid 55% harpiks	Murstens- rød	$X_D = 0,51$ $Y_D = 0,30$ $Z_D = 0,19$
20	2	45% magnetisk oxid 0% farvestof 10% titanoxid 45% harpiks	skinnende murstens- rød	$X_D = 0,505$ $Y_D = 0,300$ $Z_D = 0,195$
25	3	45% magnetisk oxid 5% rødt farvestof Irgalite 10% titanoxid 40% harpiks	skinnende karmin- rød	$X_D = 0,49$ $Y_D = 0,30$ $Z_D = 0,21$
30	4	45% magnetisk oxid 2,5% rødt farvestof Bayplast 10% titanoxid 42,5% harpiks	skinnende cinnober- rød	$X_D = 0,495$ $Y_D = 0,305$ $Z_D = 0,2$

35

Man vil bemærke, at den anvendte mængde af yderligere farvestof er meget lille og gør det muligt at modificere

den opnåede farve ved hjælp af den maskerende virkning af behandlingen af overfladen af det som udgangsmateriale anvendte magnetiske pigment.

- 5 På den anden side gør tilsætningen af titanoxid det muligt at opnå mere lysende nuancer, hvilket resultat muligvis ligeledes skyldes overfladebehandlingen af det magnetiske pigment.

10 Sammenligningseksempel 15

Man fremstiller på samme måde som ovenfor beskrevet et pulver med følgende sammensætning (pulver nr. 5):

- 15 - magnetisk oxid γ -Fe₂O₃ (Bayer AC 8200) = 30%,
 - rødt farvestof (Irgalite Ciba) = 20%,
 - titanoxid RL 11 A (Thann og Mulhouse) = 20%, og
 - acrylharpiks (Néocryl A Polyvinyl Chemie) = 30%.

- 20 Udseendet er mørkt vinfarverødt, og farvepunktet har følgende koordinater:

$$\begin{aligned} X_D &= 0,43 \\ Y_D &= 0,318 \\ 25 \quad Z_D &= 0,252. \end{aligned}$$

- 30 På fig. 1 er vist farvepunkterne for de forskellige røde toners, hvorved det gøres muligt at holde regnskab ved fordelingen ved fremgangsmåden til fremstilling baseret på magnetiske pigmenter, der er behandlet på overfladen ifølge opfindelsen. De markerede zoner A, B, C og D' svarer henholdsvis til carminrød, rød, cinnoberrød og orange nuancer.

Eksempel 16

Det anvendte behandlede magnetiske pigment er resultatet fra eksempel 2.

5

Fremgangsmåden er identisk med den i eksempel 14 beskrevne. De opnåede produkter og resultaterne er anført i efterfølgende tabel 3.

10

TABEL 3

	Pulver nr.	Sammensætning	Udseende	Farvepunkt
15	6	45% magnetisk oxid 0% ekstra farvestof 0% titanoxid 55% harpiks	strålende mørkegrøn	$x_D = 0,31$ $y_D = 0,37$ $z_D = 0,32$
20	7	45% magnetisk oxid 5% grønt farvestof Bayer H 206 50% harpiks	strålende grønt	$x_D = 0,30$ $y_D = 0,42$ $z_D = 0,28$
25	8	45% magnetisk oxid 5% grønt farvestof Bayer 10% titanoxid 40% harpiks	strålende lystgrønt mere mættet	$x_D = 0,29$ $y_D = 0,38$ $z_D = 0,33$
30				

Sammenligningseksempel 17

35

Man fremstiller som tidligere et pulver med følgende sammensætning (pulver nr. 9):

- magnetisk oxid γ -Fe₂O₃ Bayer 8200 = 40%,
- grønt farvestof Bayer H 206 = 10%, og
- acrylharpiks = 50%.

5 Udseendet er glansløst grønligt, og farvepunktet har følgende koordinater:

$$\begin{aligned} X_D &= 0,33 \\ Y_D &= 0,36 \\ 10 \quad Z_D &= 0,31. \end{aligned}$$

Farvepunkterne for de forskellige grønne toners er vist på fig. nr. 2, i hvilket de markerede zoner E, F, G og H henholdsvis svarer til gule, mosfarvede, grønblå og grønne nuancer.

Eksempel 18

20 Dette eksempel beskriver en forbehandling af det uorganiske bærestof.

I en reaktor af stål udstyret med et omrørersystem af typen Ultra Turax indfører man successivt:

- 25
- 400 g vand, og
 - 50 g magnetisk jernoxid (γ -Fe₂O₃).

30 Blandingens pH reguleres til værdien 9 ved tilsætning af natriumhydroxid, hvorpå jernoxidet dispergeres ved mekanisk omrøring i 30 minutter under 2000 omdr/min.

Man tilsætter derpå i rækkefølge:

- 35
- 4,75 g NiCl₂ · 6 H₂O, og
 - 15 g triethanolamin.

Den således opnåede blanding omrøres i 30 minutter med 1000 omdr/min.

5 Blandingen filtreres derpå over en Büchner-tragt og vaskes med vand.

Det indvundne produkt tørres i 24 timer ved 120 °C.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v:

1. Farvet pigmentpræparat bestående af et uorganisk bærestof, et lag af et mineralsk oxid og mindst et farvestof, k e n d e t e g n e t ved, at oxidet er siliciumdioxid, der er afsat på og som omhyller det uorganiske bærestof, og at mindst det ene farvestof er inkluderet i siliciumdioxidlaget under fremstillingen heraf med højst 10 vægt-% baseret på det uorganiske bærestof.
2. Pigment ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske bærestof er valgt blandt uorganiske oxider eller hydroxider, der er anvendelige som fyldstoffer; silicater, uorganiske carbonater, sulfater, sulfider og fluorider.
3. Pigment ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at de uorganiske oxider eller hydroxider er valgt blandt oxiderne af titan, aluminium, zink, antimon, zirconium, cerium, bly, magnesium og aluminiumhydroxid.
4. Pigment ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske bærestof er valgt blandt silicater af typen kaolin eller glimmer, jordalkaliske silicater, zinksilicater, asbest, talkum og silicoaluminater.
5. Pigment ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at bærestoffet er baseret på en bestanddel valgt blandt calciumcarbonat og/eller magnesiumcarbonat, bari-umcarbonat og blycarbonat.
6. Pigment ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at de indgående sulfaterne er valgt blandt sulfater af bari-um, calcium og bly.

7. Pigment ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at sulfiderne er valgt blandt zinksulfid og litopon.
8. Pigment ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at
5 fluoriderne er valgt blandt calciumfluorid og blandingsfluoridet af natrium og aluminium.
9. Magnetisk pigment ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske bærestof er valgt blandt magnetiske
10 metaller, deres oxider og deres komplekser.
10. Pigment ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at det magnetiske metal er jern, chrom, cobalt eller nikkel.
11. Pigment ifølge krav 9 eller 10, k e n d e t e g n e t ved, at oxidet er en ferrit eller γ -Fe₂O₃.
12. Fremgangsmåde til fremstilling af pigmenter ifølge ethvert af kravene 1-11, k e n d e t e g n e t ved, at
20 den omfatter følgende trin:
- man bringer bærestoffet sammen med mindst det ene farvestof og et forstadium for siliciumdioxid af typen silicat eller alkylsilicat,
 - 25 - man udfælder eller udkrystalliserer siliciumdioxid ved tilsætning af en syre eller ved hydrolyse, og
 - man separerer det dannede pigment og den flydende fase
30 af reaktionsmediet.
13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at man først danner en vandig suspension af bærestoffet, og at man derpå samtidigt indfører dels syren, og dels silicatet, idet farvestoffet enten foreligger i
35 ovennævnte vandige suspension eller tilføres separat under reaktionens forløb eller i form af en opløsning i si-

licatet.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t
ved, at man indfører syren og silicatet, idet man holder
5 reaktionsmediets pH konstant.

15. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-14,
k e n d e t e g n e t ved, at man først danner en suspen-
sion af bærestoffet i en opløsning af silicatet, og man
10 derpå indfører dels farvestoffet og dels syren.

16. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-15,
k e n d e t e g n e t ved, at man anvender et alkalime-
talsilicat.

15 17. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-16,
k e n d e t e g n e t ved, at man anvender en syre valgt
blandt svovlsyre, saltpetersyre, saltsyre og kulsyre.

20 18. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-17,
k e n d e t e g n e t ved, at man efter reaktionens af-
slutning lader det dannede pigment modne.

25 19. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t
ved, at hydrolysen finder sted i nærvær af en base.

20. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t
ved, at man danner et reaktionsmedium ved blanding af
vand, alkohol og eventuelt en base, og at man derpå ind-
30 fører alkylsilicatet deri, idet farvestoffet enten indfø-
res samtidigt eller forefindes i reaktionsmediet før ind-
føringen af alkylsilicatet.

21. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-20,
35 k e n d e t e g n e t ved, at pigmentet efter separerin-
gen fra reaktionsmediet vaskes og tørres.

22. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-21, k e n d e t e g n e t ved, at man lader det uorganiske bærestof undergå en forbehandling, idet der på bærestof-fet dannes et metalkompleks.
- 5
23. Fremgangsmåde ifølge krav 22, k e n d e t e g n e t ved, at man danner et kompleks af nikkel, kobber, cobalt eller mangan.
- 10
24. Fremgangsmåde ifølge krav 22 eller 23, k e n d e - t e g n e t ved, at man danner komplekserne ved indvirkning af et metalsalt på en amin eller på et aminderivat.
- 15
25. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-21, k e n d e t e g n e t ved, at man lader det uorganiske bærestof undergå en forbehandling, idet der på bærestof-fet dannes et metaloxid, især af typen chromoxid, nikkel-oxid eller cobaltoxid.
- 20
26. Pigment, k e n d e t e g n e t ved, at det er opnået ved en fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 12-25.
- 25
27. Anvendelse af et pigment af typen ifølge kravene 1-11 eller et pigment fremstillet ved fremgangsmåde ifølge kravene 12-25 som bestanddel i et fremkalderpulver.
- 30
28. Anvendelse ifølge krav 27, k e n d e t e g n e t ved, at fremkalderpulveret yderligere omfatter titanoxid.
- 35
29. Anvendelse ifølge krav 27 eller 28, k e n d e t e g - n e t ved, at fremkalderpulveret omfatter et supplerende farvestof udover det, der er inkluderet i siliciumdioxid-laget.

