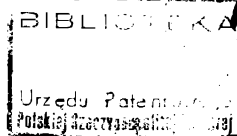


I października 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C 09 c 1/36

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 6180.

Kl. 22 f 1/36

Joseph Blumenfeld
(Londyn, Wielka Brytania).

Barwniki tytanowe.

Zgłoszono 10 stycznia 1924 r.
Udzielono 27 października 1926 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu przetwarzania środkami fizykalno-chemicznymi strąconego tlenku lub wodorotlenku tytanu w barwnik, składający się bądźto z czystego tlenku tytanu, bądź z mieszaniny tegoż z innymi ciałami, używanymi zwykle w charakterze materiałów obojętnych, w rodzaju np. siarczynu barowego, krzemu, kaolinu lub im podobnych.

Wynalazek obejmuje również barwniki, wytwarzane niniejszym sposobem. Barwnik taki wyróżnia się doskonałą miakkością, bądźto w całkowitej swej masie, bądź w części składającej się z tlenku lub wodorotlenku tytanu, która to właściwość nadaje barwnikowi szczególniejszą wartość w charakterze farby, emalii lub tym podobnego materiału.

Wśród cech, stanowiących o wartości

barwnika, podnieść zwłaszcza należy zdolność pokrywania, opór mechaniczny powłoki, tudzież zdolność jej przylegania, odporność na światło i wpływy chemiczne oraz zdolność mieszania się z olejem. Wszystkie te własności zmieniają się nader wybitnie poniżej tego stopnia rozdrobnienia, jaki można uzyskać zwyczajnem mieleniem mechanicznem. Ten właśnie stan rozdrobnienia stanowi zasadniczą cechę dobrego barwnika.

Wszystkie znane sposoby wytwarzania barwnika ze związkami tytanowymi w charakterze zasady wymagają, aby tlenek lub wodorotlenek tytanu były strącone w stanie nadającym się do użytku w charakterze barwnika, t. j. w stanie wystarczająco miakkiego rozdrobnienia. Wady materiału należy przypisać okolicznościom, które bądźto wpływają na stronę chemiczną przy

wyrobie (oddzielanie z płynu macierzystego, płókanie osadu, jego oczyszczanie i tym podobne procesy), bądź też wypływają z braków samego barwnika (niemożność uzyskania jednakowego zawsze rozdrobnienia tudzież granica, której rozdrobnienie przekroczyć nie może).

Problem określenia zasadniczych przyczyn zmienności barwniczych własności rozmaitych tlenków tytanu był już poruszany, przy czym znaleziono, że zmienność ta zależna jest od rozmiaru cząsteczek, z jakich tlenek się wytwarza. Stwierdzono, że koniecznym warunkiem uzyskania dobrego barwnika jest, aby cząsteczki były drobne, wykryto jednak jednocześnie, iż jest rzeczą niezbędną, aby cząsteczki te posiadały różne wymiary. Bardzo pomyślne wyniki osiąga się, skoro badania mikroskopowe wykaza, iż cząsteczki większe i drobniejsze znajdują się w takim ustosunkowaniu co do swej ilości i wielkości, aby przestrzenie pomiędzy nimi były wypełnione możliwie całkowicie przez ugrupowanie się cząsteczek drobniejszych o przestrzeniach między cząsteczkami grubszymi, co zapewniła ciągłość i przyleganie (kohezja) całości na podobieństwo tego, jak to ma miejsce w kruszywie.

Zastosowanie tej zasady zapewnia osiągnięcie barwnika znacznie cenniejszego, tudzież dokładną metodę wytwarzania tegoż. W barwniku tym pewna (stosunkowa) ilość tlenu posiada stan rozdrobnienia, właściwy cząsteczkom ultramikroskopowym i drobniejszym, dający z olejem lnianym lub jakimkolwiek z materiałów emulgujących roztwór koloidalny. Roztwór ten pozostawia po wyschnięciu warstewkę ściśle przylegającą, dzięki wchodzącym tu w grę siłom cząsteczkowym. Warstewka ta nosi charakter podłoża oraz materiału kleistego dla większych cząsteczek barwnika i zapewnia w ten sposób nieprzezroczystość.

Innym zasadniczym faktem jest, że żadna zwykła obróbka ani mechaniczna, ani

cieplna nie jest w stanie podzielić ostateczne cząsteczki związków tytanowych, osiągniętych metodą mokrą. Zapomocą obróbek podobnych nie można więc przetworzyć w barwnik o własnościach opisanych powyżej strąconego tlenu lub wodorotlenku tytanu nie posiadającego pożądaných własności. Przeciwnie, osad posiadający poszczególne te własności zachowuje je niezależnie od jakiegokolwiek obróbki mechanicznej lub termicznej.

Wynalazek polega na wytwarzaniu koloidalnych związków tytanowych zapomocą peptyzacji strąconych związków tytanowych odpowiedniami ilościami czynników peptyzujących dla nadania pożądaných własności chemicznych, stosownie do zamierzonego celu.

Wynalazek polega również na wytwarzaniu barwników tytanowych zapomocą peptyzacji odpowiedniami ilościami czynników peptyzujących. Polega on dalej na wytwarzaniu barwników tytanowych zapomocą peptyzacji związków tytanowych strąconych z roztworów krystaloidów.

Wynalazek obejmuje również przekształcenie w barwnik, t. j. udzielenie wskazaných powyżej własności przetworów koloidalnych wszelkim związkom tytanu, tytanianom metali i t. p., nadającym się do przekształcenia ich w stan koloidalny, a więc np. tlenkowi lub wodorotlenkowi tytanu, strąconym przez hydrolizę zapomocą operacji, dokonanej przed suszeniem i dehydratacją. Skutek ten otrzymuje się w drodze dyspersji procesami stopniowej peptyzacji tlenu lub wodorotlenku, oddzielenego od swego elektrolitu, skoro chce się otrzymać produkty czyste. Rozsianie to uzyskuje się zapomocą niewielkich ilości kwasu lub ługu, lub soli tytanu, albo jakiegokolwiek substancji, obniżającej napięcie powierzchniowe fazy płynnej. Czynność tę przedsiębiorze się przed, podczas lub po dowolnem użyciu materiałów stosowanych zazwyczaj w charakterze czynnika napętl-

niającego. Wszelki nowy dodatek czynnika peptyzującego wywiera ten skutek, że podnosi stopień rozsiania (dyspersji) żelu. W tych warunkach łatwą jest rzeczą ustalenie ilości odczynników, niezbędnej do wytwarzania potrzebnego stanu rozdrobnienia w zależności od tego, do jakiego celu ma służyć barwnik.

W zarysach ogólnych tlenki i wodorotlenki tytanu wykazują własności następujące:

1. Rozcieńczone wodą przed wysuszeniem przechodzą, a przynajmniej część ich przechodzi, w roztwór koloidalny posiadający wszystkie znamiona właściwe podobnym roztwonom, nie dają się przeto np. filtrować, opalizują, dają zwykłe światło ultramikroskopowe i scinają się pod wpływem elektrolitów, a zwłaszcza kwasów wielowartościowych.

2. Po wysuszeniu lub odwodnieniu bez spiekania nie rozpadają się na proszek, lecz tworzą bryłki, z łatwością dające się zmielić na proszek sposobami mechanicznymi.

3. Proszek ten, zmieszany z olejem lnianym, wytwarza pastę, zawierającą cząsteczki ultramikroskopowe. Dzięki cząsteczkom tym pasta posiada w świetle odbitej barwę błękitną lub inną barwę, zależnie od rozmiaru cząsteczek, a to dzięki rozsięwaniu światła przez zawieszone cząsteczki. Po wyschnięciu w cienkiej warstewce pasta stwarza dobrze przylegającą powłokę.

4. Poddane działaniu światła w zetknięciu z substancjami organicznymi, w rodzaju terpentyny, olejków eterycznych lub tym podobnych produktów, nie zmieniają one koloru.

Stołość tę zawdzięcza się tej okoliczności, że zostały usunięte wszelkie ślady rozpuszczalnych związków tytanowych. Rozpuszczalne te cząsteczki pod wpływem światła i tlenu, który czynią czynnikami owe substancje organiczne, o sile katalitycznej

dobrze znanej, przekształcają się w żółte związki nadtytanowe.

Przykład I. 1 kg TiO_2 w postaci kwasu metatytanowego, strąconego zapomocą hydrolizy i odsączonego, traktuje się amoniakiem w ilości dostatecznej do zobojętnienia kwasu siarkowego, zawartego w osadzie. Otrzymany siarczan amonowy usuwa się przez płókanie. Dodaje się 20 g stężonego HCl . Masa staje się zupełnie płynna i zachodzi zjawisko peptyzacji. Otrzymane ciało następnie suszy się, odwadnia i zariabia na farbę z jakimkolwiek odpowiednim ośrodkiem.

Przykład II. 1 kg kwaśnego wodorotlenku tytanu, t. j. kwasu metatytanowego, obrabia się chlorkiem barowym w ilości równoważnej do kwasu siarkowego, zawartego w wodorotlenku. HCl zostaje uwolniony. Skoro kwas siarkowy zostanie przekształcony w postać nierozpuszczalną, rozpoczyna się peptyzacja. Stopień rozsiania można obniżać w stopniu dowolnym, częściowo zastępując chlorek barowy węglanem, siarczkiem lub krzemianem barowym albo innym podobnym czynnikiem, wykazującym zdolność: a) zobojętniania kwasu siarkowego, b) zmniejszania ilości kwasu chlorowodorowego, wyzwalanego dla peptyzacji odczynnika i c) dawania produktów nie oddziaływujących szkodliwie na otrzymany barwnik. Uzyskana odwodniona masa nie stanowi czystego barwnika tytanowego, lecz barwnik złożony.

Przykład III. Kwas siarkowy zawarty w 1 kg kwasu metatytanowego (wodorotlenku tytanu) zobojętnia się węglanem sodowym i uzyskany siarczan sodowy przemywa wodą. Wodorotlenek tytanu rozsięwa się następnie do stopnia pożądanego dodatkiem chlorku tytanowego lub chlorku krzemowego i otrzymaną substancję suszy oraz odwadnia. Stopień uzyskanej dyspersji zależy od ilości użytego dodatku.

Przykład IV. Do jakiegokolwiek barwnika o własnościach poprzedniejszych, a któ-

ry chce się uszlachetnić, dodaje się 10 — 20% wodorotlenku tytanowego uprzednio speptyzowanego, jak to opisano powyżej. Dodatek ten wywiera ten skutek, iż podnosi w stopniu bardzo wysokim zdolności barwnicze barwnika pierwotnego.

Przykład V. 1 kg kwaśnego żelu obrabia się na sączku próżniowym nasyconym roztworem węgla sodowego: zachodzi burzenie, i powstaje koloidalny roztwór, który przechodzi przez sączek.

Niniejszy sposób otrzymywania barwników o podstawie tytanowej wykazuje zalety następujące.

1) Uwalnia wytwarzanie tlenku lub wodorotlenku tytanu od trudnego oczyszczenia, jakiego wymaga wyrób barwnika, i ogranicza przeróbkę chemiczną do czynności wyłączone chemicznych.

2) Pozwala uzyskiwać bez jakichkolwiek ograniczeń stan podziału materiału najbardziej odpowiedni dla barwnika, jaki zamierza się wytworzyć.

3) Pozwala ustalić ilościowo stan rozdrobnienia, a więc uzyskać najpomyślniejszy skutek i dostosować stan rozdrobnienia do każdej poszczególnej potrzeby.

4) Pozwala zamieniać dowolnie w barwniku opisanym powyżej jakikolwiek element składowy jego budowy innym elementem o tej samej budowie fizycznej, lecz innym składzie chemicznym, jak np. siar-

czanem barowym, krzemianem lub innym napełnieniem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Wytwarzanie koloidalnych związków tytanowych o określonych własnościach i pożądanym stopniu rozproszenia, znamienne peptyzacją kwasu tytanowego, uzyskanego na drodze hydrolizy.

2. Wytwarzanie barwników tytanowych według zastrz. 1, znamienne peptyzacją strąconych związków tytanowych.

3. Wytwarzanie barwników tytanowych według zastrz. 1 — 3, znamienne peptyzacją związków tytanowych, strąconych z roztworu krystaloidu.

4. Wytwarzanie barwników o zasadzie tytanowej według zastrz. 1—3, znamienne peptyzacją związków tytanowych przed, podczas lub po dodaniu jednej lub kilku substancyj, nadających się w charakterze napełnienia.

5. Wytwarzanie koloidalnych roztworów związków tytanowych według zastrz. 1—4, znamienne peptyzacją związków tytanowych strąconych z roztworów krystaloidów.

Joseph Blumenfeld.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

