

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

798-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17. 03. 97**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 04. 99**
(Věstník č. 4/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 C 1/36
C 01 G 23/047

(71) Přihlášovatel:

PRECHEZA A. S. PŘEROV, Přerov, CZ;
VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE,
Praha, CZ;

(72) Původce:

Šrank Zlatko Ing. CSc., Praha, CZ;
Mastný Libor Ing. CSc., Praha, CZ;
Křížala Josef Ing. CSc., Napajedla, CZ;
Goebel Adolf Ing., Přerov, CZ;
Šimeček Karel Ing., Přerov, CZ;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Titanová běloba se zvýšenou odolností
proti povětrnosti**

(57) Anotace:

Titanová běloba se zvýšenou odolností vůči povětrnosti obsahuje 0,01 až 2,0 hmotn. oxidu zirkoničitého, 0,001 až 0,1 % hmotn. oxidu yttritého a/nebo 0,01 až 1,0 % hmotn. oxidu hořečnatého, 1,0 až 5,0 % hmotn. oxidu hlinitého, případně též 0,1 až 3,0 % hmotn. oxidu křemičitého, přičemž oxid zirkoničitý, yttritý a/nebo hořečnatý a/nebo část oxidu hlinitého jsou vysráženy jako směsné v krystalické a/nebo amorfnní formě. Na povrchu částic titanové běloby pokryté výše uvedenou podkladovou vrstvou směsných oxidů je nakonec vysrážena vnější vrstva oxidu hlinitého. Titanové běloba podle vynálezu vyniká vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům /zejména UV záření/, protože při tvorbě kompaktní, pevné a současně dostatečně pružné vrstvy výše uvedených směsných oxidů je využit stabilizující účinek oxidu yttritého a/nebo hořečnatého na zirkoničitý ion, dále zirkoničitého a yttritého ionu na hlinitý ion v oxidových mřížkách.

CZ 798-97 A3

~~Název vynálezu~~ Titanová běloba⁹ se zvýšenou odolností vůči povětrnosti.

~~Podstata vynálezu~~ Oblast techniky

~~Podstatou vynálezu~~ ^{V (se týká)} je zvýšení odolnosti titanové běloby vůči povětrnostním vlivům povrchovou úpravou oxidem zirkoničitým, yttritým a/nebo hořečnatým, hlinitým, případně též křemičitým.

Dosavadní stav techniky

Titanová běloba patří mezi bílé pigmenty s velmi širokým použitím. Slouží k pigmentaci nátěrových hmot, plastů, papíru, vláken a řady jiných materiálů. Její nosný materiál - oxid titaničitý je fotochemicky aktivní, což vede ke vzniku radikálů a přenosu kyslíku spojenému s následnou destrukcí pojiv, plastů a dalších přítomných organických látek ve vybarvovaném materiálu.

Proto se částice titanové běloby při její výrobě povlékají vrstvičkou fotochemicky inertních oxidů. Běžně k tomuto účelu slouží oxid křemičitý a hlinitý, pro náročnější aplikace, zejména pro použití ve venkovním prostředí se u vybraných typů titanových bělob používá i oxid zirkoničitý.

Titanové běloby se zvýšenou odolností proti povětrnostním vlivům obsahující oxid zirkoničitý jsou připravovány ve vztahu k němu tak, že jako poslední postupně vysráženou vrstvou na povrchu titanové běloby je oxid zirkoničitý, nebo předposlední postupně vysráženou vrstvou na povrchu titanové běloby je oxid zirkoničitý a poslední vrstvu tvoří oxid hlinitý.

I když takto upravená titanová běloba vykazuje zvýšenou odolnost, je její fotoaktivita stále nenulová. Pravděpodobným důvodem je nekompaktnost ochranné vrstvy oxidu zirkoničitého vytvořené na částicích titanové běloby, která je tvrdá, ale křehká, takže v ní mohou vznikat trhliny přístupné pro UV paprsky. Když jsou potom výrobky, např. nátěrové hmoty, obarvené tímto pigmentem vystaveny ultrafialovému záření, urychlí se proces degradace pojiva a objeví se křídování nátěrů, ztráta lesku a další negativní projevy menší trvanlivost nátěrů.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je titanová běloba se zvýšenou odolností vůči povětrnosti vyznačená tím, že obsahuje 0,01 až 2,0 % hmotn. oxidu zirkoničitého, 0,001 až 0,1 % hmotn. oxidu yttritického a/nebo 0,01 až 1,0 % hmotn. oxidu hořečnatého, 1,0 až 5,0 % hmotn. oxidu hlinitého, případně též 0,1 až 3,0 % hmotn. oxidu křemičitého, přičemž oxid zirkoničitý, yttritický a/nebo hořečnatý a/nebo část oxidu hlinitého jsou vysráženy jako směsné v krystalické a/nebo amorfni formě. Na povrchu částic titanové běloby pokryté výše uvedenou podkladovou vrstvou vyznačených směsných oxidů je

nakonec vysrážena vnější vrstva oxidu hlinitého. Ta zlepšuje zejména lesk a další optické charakteristiky tohoto pigmentu.

Takto povrchově upravená titanová běloba vykazuje vyšší odolnost proti povětrnosti, protože při tvorbě kompaktní, pevné a současně pružné vrstvy výše uvedených směsných oxidů je využit stabilizující účinek oxidu yttritího a/nebo hořečnatého na zirkoničitý, dále zirkoničitý a yttritího ionu na hlinitý ion v oxidových mřížkách, který je znám jak z korundové tak i zirkoniové keramiky.

Pokud se pod vrstvou výše uvedených směsných oxidů vysráží vrstva oxidu křemičitého z roztoku křemičitanu, dojde k dalšímu zvýšení trvanlivosti povrchové úpravy a odolnosti titanové běloby vůči ultrafialovému záření. Poněkud se tím však zhorší její optické vlastnosti, zejména pak lesk nátěru.

Titanovou bělobu podle vynálezu lze připravit tak, že se na částice pigmentu ve vodné suspenzi působí rozpustnými solemi titanylu, zirkonylu nebo zirkoničitými, yttritými a/nebo hořečnatými, hlinitanovými a hlinitými, případně též křemičitanovými za teploty 50 až 70 °C při hodnotách pH 6,5 až 10,5.

Rozpustnou sloučeninou titanu je síran titanylu, rozpustnou sloučeninou zirkonia může být kterákoli zirkoničitá nebo zirkonylová rozpustná sloučenina se síranovým aniontem, rozpustnými sloučeninami yttria a hořčíku jsou dusičnan a/nebo chlorid a/nebo síran yttritý, resp. hořečnatý. Jako rozpustné sloučeniny hliníku je možno použít hlinitan sodný a/nebo síran hlinitý. Pro případnou povrchovou úpravu titanové běloby oxidem křemičitým je nejvhodnější rozpustný křemičitan, např. sodný.

Vymezené pH se udržuje současným nebo střídavým přidáváním kyselých a zásaditých složek. Kyselými složkami se rozumí vodné roztoky síranů titanylu a zirkonylu nebo zirkoničitýho, roztok síranu hlinitýho a roztoky yttritých a/nebo hořečnatých solí, zásaditými složkami se rozumí roztok hlinitanu sodného, případně křemičitanu. V případě nemožnosti udržet výše uvedeným postupem vymezené pH suspenze se provede potřebná korekce pomocí roztoku kyseliny sírové a/nebo hydroxidu sodného. Po provedené anorganické povrchové úpravě se povrchově upravený pigment odfiltruje, promyje a poté se povrchová struktura částic vytvrdí a stabilizuje vystavením teplotě vyšší než 150 °C.

Titanová běloba podle vynálezu vyniká vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům, zejména vůči ultrafialovému záření. Je to dáno tím, že vytvořený ochranný obal kolem částic titanové běloby je kompaktní a mimořádně pevný, ale současně pružný, takže se v něm netvoří praskliny.

Vlivem úzkého pH při srážení činidel dochází k dokonalému pokrytí částic a zamezuje se i následnému rozpouštění povrchové úpravy a jejímu zpětnému vysrážení mezi pigmentové částice. Dokladem toho je především nulová fotoaktivita a delší trvanlivost nátěrů pigmentovaných touto titanovou bělobou.

Dále popsané příklady provedení ilustrují, avšak nikterak neomezují rozsah předmětu vynálezu. Odborníkům pracujícím v této oblasti techniky budou výhody předloženého řešení zřejmé a jistě by našli i další možnosti provedení vynálezu v rámci vymezených patentových nároků.

Příklady provedení

Příklad 1

Nejprve se připraví vodná suspenze pomletého kalcinátu titanové běloby o koncentraci 350 g TiO_2 /l obsahující 0,2 % hmotn. hexametafosforečnanu sodného jako dispergačního činidla o hodnotě pH 9,0. Potom se připravená suspenze vyhřeje na 60 °C. Po dosažení uvedené teploty se do suspenze za stálého intenzivního míchání začne přidávat směs roztoků síranů zirkonylu, titanylu a yttritého. Současně se dává roztok hydroxidu sodného o koncentraci 10 % hmotn. tak, aby se pH reakční směsi pohybovalo kolem 8,5 a nepřekročilo rozmezí 6,5 až 10,5. Množství činidel se volí tak, aby výsledný produkt obsahoval 0,5 % hmotn. ZrO_2 , 1,0 % hmotn. TiO_2 pocházejícího ze síranu titanylu a 0,02 % hmotn. Y_2O_3 . Po vydávkování činidel se pH sníží na 6,5 až 7,0 přidávkem zředěné kyseliny sírové a následuje 60 min. prodleva, aby se dokončily probíhající reakce. Poté se do reakční směsi současně dává roztok hlinitanu sodného a síranu hlinitého v takovém množství, aby výsledný produkt obsahoval 3,0 % hmotn. Al_2O_3 . Přitom se pH stále udržuje kolem hodnoty 8,5. Po vydávkování obou činidel se pH reakční směsi upraví na 6,5 a následuje 60 min. prodleva pro dokončení probíhajících reakcí. Poté se přidávkem roztoku hydroxidu sodného pH zvýší na 7,0 až 7,4 a reakční směs se nechá ještě 120 min. stát. Povrchově upravená titanová běloba se pak zfiltruje, dokonale promyje demineralizovanou vodou, vysuší a pomele v parním tryskovém mlýnu.

Vyrobený produkt obsahoval 0,482 % hmotn. ZrO_2 , 2,89 % hmotn. Al_2O_3 a 0,018 % hmotn. Y_2O_3 .

Příklad 2

Postupem popsaným v příkladu 1 se provede povrchová úprava titanové běloby s tím rozdílem, že síran yttritý se ve směsi nahradí síranem hořečnatým v takovém množství, aby obsah MgO v konečném produktu byl 0,2 % hmotn.

Získaný produkt obsahoval 0,491 % hmotn. ZrO_2 , 2,92 % hmotn. Al_2O_3 a 0,205 % hmotn. MgO .

Příklad 3

Do připravené a vyhlátné suspenze podle příkladu 1 se za stálého intenzivního míchání začne přidávat roztok síranu titanylu. Dávkování síranu titanylu se přeruší, jakmile pH reakční směsi dosáhne hodnoty 6,5 a začne se přidávat zásaditý roztok křemičitanu sodného tak dlouho, až pH vystoupí na hodnotu 10,5. V tom okamžiku se dávkování roztoku křemičitanu přeruší a opět se začne dávkovat síran titanylu až pH poklesne na hodnotu 6,5. Toto střídavé přidávání kyselé a zásadité složky se opakuje až do spotřebování vypočteného množství roztoku křemičitanu. Toho se použije takové množství, aby v konečném produktu byl obsah SiO_2 1,0 % hmotn.. Po spotřebování roztoku křemičitanu se ihned začne dávkovat směs roztoků síranu zirkoničitého a yttritického střídavě s roztokem hlinitanu sodného. Hodnota pH se stále udržuje v mezích 6,5 až 10,5. Volí se takové množství síranů zirkonia a yttritického, aby ve výsledném produktu bylo obsaženo 0,5 % hmotn. ZrO_2 a 0,02 % hmotn. Y_2O_3 . Po spotřebování roztoku síranů následuje prodleva 60 min. Dále se střídavě dává roztok síranu hlinitého s hlinitanem sodným, přičemž pH se stále udržuje v udaných mezích. Použije se takové množství činidel, aby ve výsledném produktu pocházelo 2,0 % hmotn. Al_2O_3 z hlinitanu a 1,0 % hmotn. Al_2O_3 ze síranu. Další postup je shodný s příkladem 1.

Vyrobený produkt obsahoval 0,494 % hmotn. ZrO_2 , 2,93 % hmotn. Al_2O_3 a 0,018 % hmotn. Y_2O_3 a 0,986 % hmotn. SiO_2 .

Příklad 4

Stejným způsobem jako v příkladu 3 byl připraven srovnávací vzorek bez obsahu yttria. Srovnávací vzorek obsahoval 0,489 % hmotn. ZrO_2 , 2,90 % hmotn. Al_2O_3 a 0,994 % hmotn. SiO_2 .

Příklad 5

Stejným způsobem jako v příkladu 3 byl připraven srovnávací vzorek bez obsahu yttria a zirkonia. Srovnávací vzorek obsahoval 2,93 % hmotn. Al_2O_3 a 0,989 % hmotn. SiO_2 .

Příklad 6

Byly porovnány vlastnosti povrchově upravených titanových bělob podle příkladů 1 až 5 s původní neupravenou titanovou bělobu. Jako srovnávací kritéria zvýšené odolnosti vůči působení ultrafialového záření a proti povětrnostním vlivům byla zvolena metoda měření fotoaktivity a metoda sledování relativní životnosti nátěrů připravených z porovnávaných pigmentů.

Fotoaktivitou se rozumí rozdíl remisí tablet slisovaného pigmentu před a po ozáření ultrafialovým světlem s vlnovou délkou 405 nm. Remise se měří na zeleném filtru (520 nm). Relativní životnost nátěrů připravených z jednotlivých pigmentů a alkydového pojiva byla sledována na zařízení Xenotest 450 podle ČSN 673070, přičemž pro porovnání byla zvolena doba do úplného vykřídování nátěru v důsledku totální degradace pojivového systému.

Vzorek	Fotoaktivita	Doba do vykřídování (hod.)
Neupravený pigment	0,35	2 378
Vzorek podle př. 1	0,02	3 281
Vzorek podle př. 2	0,03	3 250
Vzorek podle př. 3	0	3 429
Vzorek podle př. 4	0,08	2 932
Vzorek podle př. 5	0,11	2 719

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Titanová běloba se zvýšenou odolností ^{přech} vůči povětrnosti s povrchovou vrstvou obsahující oxid zirkoničitý, oxid hlinitý, případně i oxid křemičitý vyznačená tím, že obsahuje 0,01 až 2,0 % hmotn. oxidu zirkoničitého, 0,001 až 0,1 % hmotn. oxidu yttritého a/nebo 0,01 až 1,0 % hmotn. oxidu hořečnatého a 0,5 až 5,0 % hmotn. oxidu hlinitého, vztaženo na celkový obsah oxidu titaničitého.
2. Titanová běloba podle bodu 1 ^{nároky} vyznačená tím, že její povrchová vrstva obsahuje směsné oxidy zirkoničitý a yttritý a/nebo hořečnatý a hlinitý v krystalické a/nebo amorfnní formě.
3. Titanová běloba podle bodů 1 a 2 ^{nároky} vyznačená tím, že na její povrchové vrstvě, složené z vyznačených oxidů, je uložena ještě vnější vrstva tvořená oxidem hlinitým.
4. Titanová běloba podle bodu 1, ^{nároky} 2 a/3 vyznačená tím, že pod její povrchovou vrstvou z vyznačených oxidů obsahuje vrstvu oxidu křemičitého, jehož obsah v titanové bělobě činí 0,1 až 3,0 % hmotn., vztaženo na celkový obsah oxidu titaničitého.