



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241529
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 C 1/36

- (22) Přihlášeno 02 06 83
(21) (PV 3986-83)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 06 82
(P 32 21 045.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 15 09 87

(72)
Autor vynálezu AMBROSIUS KLAUS dr., ESSELBORN REINER dr., DARMSTADT (NSR)

(73)
Majitel patentu MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG,
DARMSTADT (NSR)

(54) Perleťově lesklý pigment a způsob jeho přípravy

1

2

Perleťově lesklé pigmenty na bázi slído-
vých šupin potažených oxidy kovu se zlep-
šeným leskem a se zlepšenou barvivostí se
získají potažením slídy vrstvou oxidu titani-
čitého a oxidu zirkoničitého, přičemž obsah
oxidu zirkoničitého ve vrstvě oxidu kovu je
hmotnostně 1 až 10 %, vztaženo k oxidu ti-
taničitému. Nové pigmenty se používají
zvláště v kosmetice.

Vynález se týká perleťově lesklých pigmentů na bázi slídových šupin potažených oxidy kovu se zlepšeným leskem a zlepšenou barvivostí.

Intenzita a čistota interferenční barvy těchto pigmentů závisí hlavně na vytvoření vrstvy oxidu kovu vysrážené na slídové šupinky. Kromě homogenní tloušťky vrstvy se především požaduje, aby se vrstva vytvořila bez trhlin a měla pokud možno nepatrný rozptyl světla. Je přitom známo, že rozhodující roli pro míru rozptylu mají jak trhlinky, které se mohou vyskytnout obzvláště u tlustých vrstev při žihání pigmentů, tak také obzvláště velikost krystalů oxidu kovu rozptýl je ve vrstvě v pozorovaném úseku vysráženého na slídu. Rovněž je známo, že o to větší, čím větší se vytvoří jednotlivé krystaly vyloučeného oxidu kovu. Rozptýlené světlo vznikající na centrech rozptylu ve vrstvě oxidu kovu zmenšuje jednak intenzitu úhlu odlesku odrážené světelné části a tím sytost barvy, jednak způsobuje zblednutí interferenční barvy. U příliš velkých krystalů zcela zmizí perleťový lesk a interferenční barva.

Pigmenty, připravené podle známých srážecích způsobů, při kterých se obzvláště vysráží jako homogenní vrstva na slídových šupinách oxid titaničitý, nejsou vzhledem k transparentci a barvitosti ještě uspokojivé, takže vznikl úkol dát k dispozici v tomto ohledu zlepšené pigmenty.

Kromě oxidu titaničitého byl použit jako potahovací materiál také oxid zirkoničitý, přičemž vznikají stejné problémy jako při nanášení vrstvy oxidu titaničitého. Nedalo se však očekávat, že by smíšení vrstvy oxidu titaničitého a zirkoničitého, které byly uvedeny odděleně, vedly k lepším výsledkům.

Nyní se však zjistilo, že se neočekávaně získají obzvláště výhodné pigmenty, když se vysráží smíšené vrstvy oxidu titaničitého a zirkoničitého, které mají určitý, úzce vymezený poměr titanu k zirkonu.

Předmětem vynálezu je také způsob přílesklý pigment na bázi slídových šupin potažených oxidy kovu se zlepšeným leskem a se zlepšenou barvitostí, přičemž slídové šupiny o průměru 5 až 200 μm a tloušťce 0,1 až 5 μm jsou potaženy vrstvou oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého dostatečnou k dosažení interferenčních barev prvního a vyššího řádu, který je vyznačený tím, že obsah oxidu zirkoničitého ve vrstvě oxidů kovu je hmotnostně 1 až 10 %, vztaženo k oxidu titaničitému.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy perleťově lesklých pigmentů na bázi slídových šupin potažených oxidy kovu, přičemž se ke slídě ve vodné suspenzi při konstantní hodnotě pH přidá roztok alespoň jedné soli kovu a potom se promyje, suší a žihá, který je vyznačený tím, že v roztoku soli kovů je poměr titanu k zirkonu v rozmezí 15 : 1 až 150 : 1.

Pigmenty podle vynálezu se používají při pigmentaci barev, laků a prostředků pro péči o tělo.

Hlavní výhodou nových pigmentů je zlepšený lesk a čisté interferenční barvy. Obzvláště se projevují výhody nových pigmentů u pigmentů s poměrně tlustými vrstvami oxidu kovu, protože tyto tlusté vrstvy mají při žihání obzvláště sklony ke tvorbě trhlin.

Tyto výhody se projevují také tehdy, když jsou ve vrstvě oxidu kovu nebo jako oddělená vrstva obsaženy další barevné nebo bezbarvé sloučeniny kovu. V úvahu přichází například hliník, zinek, antimon, chrom, železo, kobalt a nikl, které mohou být ve formě oxidu, fosforečnanu nebo křemičitanu. Tyto přísady mohou sloužit ke stabilizačním nebo dekorativním účelům. Přídavkem barevných sloučenin kovu se získají obzvláště třpytivé kombinované pigmenty, které mají kromě interferenční barvy také práškovou barvu a tak umožňují proměnlivé efekty.

Při přípravě pigmentů podle vynálezu se mohou použít obvyklé způsoby, jako například způsob popsáný v NSR patentu číslo 2 009 566. Přitom se slídové šupiny, které mají zpravidla průměr 5 až 200 μm a tloušťku 0,1 až 5 μm , suspendují ve vodném roztoku, který se upraví vhodnou kyselinou jako například kyselinou solnou nebo kyselinou sírovou na hodnotu pH 0,5 až 5. Pro společné vysrážení oxidu titaničitého a zirkoničitého je obzvláště výhodné rozmezí hodnot pH 2,0 až 3,0. K této suspenzi, zahřáté na 50 až 100 °C; s výhodou na 70 až 80 °C, se potom nechá pomalu přitéci roztok soli kovu, přičemž se současným přídavkem zásady udržuje hodnota pH na konstantní výši.

Jako soli kovu jsou v tomto způsobu vhodné všechny rozpustné soli titanu a zirkonu, jako například chloridy a sírany. S výhodou se použije chlorid titaničitý a oxychlorid zirkoničitý. Jestliže se mají přidat k roztoku soli další kationty kovu, provádí se to účelně rovněž ve formě chloridů a síranů.

Podle vynálezu se volí soli titanu a zirkonu tak, aby byl molární poměr titanu k zirkonu v rozmezí 15 : 1 až 150 : 1, obzvláště 30 : 1 až 60 : 1. Soli titanu a zirkonu se mohou smíchat a přidat ke slídové suspenzi jako jednotný roztok nebo také současně v oddělených roztocích. V každém případě se přidávají roztoky pomalu tak, aby se hydroxidy nebo akváty oxidů vzniklé hydrolyzou ve slídové suspenzi zcela vyloučily na povrchu slídy, aniž by vznikla podstatná množství vedlejších produktů volně pohyblivých v suspenzi. Rychlosti přitoku se přitom volí tak, aby se za minutu a na m^2 potahovaného povrchu přivedlo 0,01 až 20×10^{-5} molu solí, které se mají vysrážet. Podle žádané tloušťky vrstvy je přitom zapotřebí k potažení několika hodin až několika dní.

Po dosažení žádané tloušťky vrstvy nebo žádané interferenční vrstvy se nanášení vrstvy ukončí a pigmenty se analogicky podle obvyklých způsobů oddělí, promyjí, vysuší a žihají. K žihání se použije teplota 500 až 1000 °C, zvláště 700 až 900 °C, přičemž se vysrážené hydroxidy kovů nebo akváty oxidu odvodní a přejdou na příslušné oxidy. Ve vrstvě oxidu kovů se nachází vedle sebe titan a zirkon v oxidové formě v homogenním rozptýlení. Podíl oxidu zirkoničitého tvoří přitom hmotnostně 2,3 až 5 %, vztaženo k oxidu titaničitému ve vrstvě oxidu kovů.

Variací tloušťky vrstvy se mohou dosáhnout libovolné interferenční barvy prvního nebo vyššího řádu. Také u tlustých vrstev, jaké jsou zapotřebí pro přípravu pigmentů s modrou nebo zelenou interferenční barvou, se nepozoruje tvorba trhlin, které vedou ke zmenšení lesku. To je obzvláště také výhodné u poměrně velkých částic slídy, protože u těchto částic vzniká obzvláště velké nebezpečí tvorby trhlin při žihání. Celkově ukazují pigmenty podle vynálezu vyšší lesk, menší rozptyl světla a na tmavém podkladu větší barvivost. Tyto výhody jsou u pigmentů všech velikostí částic. Způsobem podle vynálezu se mohou připravit také dobré a barvitě interferenční pigmenty s velice jemným druhem slídy. Pigmenty podle vynálezu se mohou použít jako dosud známé pigmenty, také například k pigmentaci plastických hmot, barev a laků, ale obzvláště v prostředcích pro péči o tělo a v kosmetice. Dalším potažením barevnými přísadami se mohou připravit obzvláště třpytlivé kombinované pigmenty.

Příklad 1

Suspenze 60 g draselné slídy frakce zrna 10 až 70 μm ve dvou litrech vody se zahře-

je na teplotu 75 °C a kyselinou solnou se hodnota pH upraví na 2,6.

K této suspenzi se pomalu přidá 900 ml kyselého roztoku (HCl), který obsahuje 150 gramů na litr chloridu titaničitého a 2,2 g na litr $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, přičemž se hodnota pH současným přidáváním louhu sodného udržuje na konstantní výši 2,6. Potom se pigment odfiltruje, suší se při teplotě 120 °C a žihá se 45 minut při 800 °C. Získá se modrý pigment vysokého třpytu a barvivosti.

Příklad 2

Pracuje se obdobně jako podle příkladu 1, přičemž roztok soli kovů obsahuje však 4,4 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{l}$. Získá se barvivý čistě modrý pigment.

Příklad 3

Pracuje se obdobně jako podle příkladu 1, přičemž se však použije 850 ml roztoku soli kovů, který obsahuje 150 g/l TiCl_4 a 8,4 gramu na litr $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Získá se velice barvivý modrý pigment s nepatrným podílem červené.

Příklad 4

Suspenze 5 kg draselné slídy frakce zrna 10 až 70 μm ve 150 litrech vody se zahřeje na teplotu 75 °C a kyselinou solnou se hodnota pH upraví na 2,6. K suspenzi se přidá kyselý roztok soli kovů (HCl), který obsahuje 200 g TiCl_4 a 7,8 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{l}$, přičemž se hodnota pH udržuje současným přidáváním louhu sodného na konstantní výši 2,6. Po dosažení žádané interferenční barvy se nanášení vrstvy přeruší, pigment se odfiltruje, suší se při 120 °C a žihá se 45 minut při 800 °C. Získá se pigment s dobrým leskem a dobrou barvivostí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Perleťově lesklý pigment na bázi slídových šupin potažených oxidy kovů se zlepšeným leskem a zlepšenou barvivostí, přičemž slídové šupiny o průměru 5 až 200 μm a tloušťce 0,1 až 5 μm jsou potaženy vrstvou oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého dostatečnou k dosažení interferenčních barev prvního a vyššího řádu, vyznačený tím, že obsah oxidu zirkoničitého ve vrstvě oxidů kovů je hmotnostně 1 až 10 %, vztaženo k oxidu titaničitému.

2. Perleťově lesklý pigment podle bodu 1, vyznačený tím, že obsah oxidu zirkoničitého je hmotnostně 2,5 až 5 %.

3. Způsob přípravy perleťově lesklého pigmentu na bázi slídových šupin potažených oxidy kovů, přičemž se k vodné suspenzi slídy o průměru 5 až 200 μm a tloušťce 0,5 až 5 μm přidá při hodnotě pH 0,5 až 5 a teplotě 50 až 100 °C roztok soli titanu a roztok soli zirkonu, přičemž se pH suspenze udržuje současným přidáváním báze na konstantní hodnotě a potažený pigment se potom oddělí, promyje, suší a žihá, vyznačený tím, že se sůl titanu a sůl zirkonia přidá v molárním poměru titanu k zirkonu 15 : 1 až 150 : 1.