



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207949

(11)

B1

(61)

(23) Výstavní priorita 14 12 79
(22) Přihlášeno
(21) PV 8800 -79

(51) Int. Cl. C 09 C 1/36

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 02 08 83

(75)

Autor vynálezu LASOVSKÝ JAN RNDr., PROSTĚJOV
NEDOROST MIROSLAV dr. ing., PŘEROV
GRAMBAL FRANTIŠEK ing., OLOMOUČ

(54) Způsob přípravy barevných lesklých perleťových pigmentů.

V posledních letech roste poptávka po perleťových pigmentech rozmanitých barev a barevných odstínů.

Podstata řešení spočívá v tom, že na povrch pigmentu se vyloučí gel kyseliny křemičité v množství 0,1 až 20 % celkové váhy. Na upravený pigment je možné snadno provést adsorpci kationtových barviv, nebo barviv aniontových, u kterých jsou aniontové skupiny blokovány kationoidním tenzidem.

Při přípravě perleťových pigmentů není nutné oddělovat úpravu povrchu od barvení. Dokonce je žádoucí obě operace provést v jedné reakční směsi. K vytvoření gelu kyseliny křemičité je výhodné použít vodního skla, jehož cena je nepatrná.

Vynález se týká způsobu přípravy barevných lesklých perleťových pigmentů. V posledních letech roste poptávka po tzv. perleťových pigmentech. Jejich základem jsou slídové šupinky o průměru 5 až 200 μm a tloušťce 0,1 až 5 μm nebo slídové šupinky stejných rozměrů povlečené vrstvou kovových oxidů, nejčastěji kysličníkem titaničitým, nebo kysličníkem zirkoničitým.

Podle množství vyloučeného oxidu a tloušťky vrstvy je možné připravit perleťové pigmenty různých základních barev. Na příklad při poměru 28 % TiO_2 a 72 % slídy (tloušťka vrstvy 10 až 50 μm) se získá stříbrný perleťový pigment, poměr 42 % TiO_2 , 58 % slídy (tloušťka vrstvy 50 až 150 μm) odpovídá žlutému pigmentu.

S rostoucí poptávkou po perleťových pigmentech se objevují požadavky na přípravu pigmentů rozmanitých barev a barevných odstínů. Současné způsoby přípravy barevných perleťových pigmentů jsou málo výhodné a neodpovídají praktickým potřebám. Prosté přidání barviva v průběhu výroby pigmentu je nevýhodné pro velké ztráty a malou odolnost barviva proti vymývání do vodných roztoků. Ze stejných důvodů je nevýhodný postup, při kterém se barvivo nerozpustné ve vodě připravuje ve vodné suspenzi částeczek pigmentu. Navíc dochází při těchto postupech k nerovnoměrnému rozložení barviva na povrchu a tím ke zhoršení lesku. Z těchto hledisek je výhodnější způsob vybarvování perleťových pigmentů pomocí laků, nejčastěji na bázi hliníku, kdy na vrstvičce hydroxidu hlinitého, vyloučeného na povrchu pigmentu, jsou vázána organická barviva, nebo látky, které lze na barviva převést kopulačními reakcemi (viz Merck Patent G.M.B.H. 7519088, Francie, 1975). Nevýhodou tohoto způsobu je poměrně složitý technologický postup, který vyžaduje za kontroly hodnoty pH provést hydrolýzu hlinitých solí na povrchu pigmentu, vytvoření suspenze upraveného pigmentu v roztoku barviva a ústrojných roztoků, barvení a izolaci barevného perleťového pigmentu. Při tomto způsobu je nutné dvakrát reakční směs zahřát k 75 až 100 $^{\circ}\text{C}$ a vybarvený pigment promývat na filtru acetonem, což se nepříznivě projeví na ceně výrobku.

Podle vynálezu je navržena technologicky jednodušší příprava barevných perleťových pigmentů při zachování jejich užitných vlastností, především lesku. Podstata řešení spočívá v tom, že se na povrch perleťového pigmentu vyloučí gel kyseliny křemičité v množství 0,1 až 20 % celkové hmotnosti. Gel kyseliny křemičité se vyznačuje velkým měrným povrchem se záporným nábojem. Na upravený pigment je možné provést adsorpci kationtových barviv, nebo barviv aniontových, u kterých jsou aniontové skupiny kationoidním tensidem.

Výhodou navrženého postupu je zejména jednoduchost provedení a malá cena používaných surovin. Při vlastním provedení není nutné oddělovat úpravu povrchu od barvení. Dokonce je žádoucí obě operace provést v jedné reakční směsi. Suspenzi částeczek pigmentu s barvivem a ostatními složkami není nutné zahřívát a obvykle není nutná kontrola hodnoty pH. K vytvoření gelu kyseliny křemičité je výhodné použít vodního skla, jehož cena je nepatrná. Další výhodou je obecnost navrženého postupu, při kterém je možné použít barviva aniontová i kationtová.

Vyloučení gelu kyseliny křemičité na povrchu perleťového pigmentu je možné provést třemi způsoby :

a) Částice perleťového pigmentu se suspendují ve vodném roztoku křemičitanu sodného o kon-

centraci 0,1 až 30 %. Výhodné je použití 2 % roztoku vodního skla, kterého se používá 1 až 20 ml na 1 g pigmentu. Hodnota pH suspenze je 11,0 až 11,2, kdy již nastává vylučování gelu kyseliny křemičité na částech pigmentu.

- b) Vytvoří se suspenze částec perleťového pigmentu ve vodném roztoku křemičitanu sodného, ke kterému se přidá roztok kyselých reagujících solí, na příklad roztok síranu amonného, síranu hlinitého, kyselého síranu sodného, kyselého uhličitanu sodného, případně vodný roztok kyseliny sírové. Vyloučení gelu kyseliny křemičité je možné dosáhnout zaváděním plynného chloru, kyslíčnicku uhličitého, nebo kyslíčnicku siřičitého do suspenze částec pigmentu v roztoku křemičitanu sodného. Koncentrace křemičitanu se může pohybovat v intervalu 0,1 až 30 %. Opět je výhodné použít 2 % roztok vodního skla, kterého se přidává 1 až 20 ml na 1 g pigmentu. Rovněž kyselých reagujících solí, respektive kyselinu sírovou je výhodné použít ve formě 1 až 2 % vodných roztoků, kterých se přidává 1 až 20 ml na 1 g pigmentu. Tento způsob vede k úplnějšímu vyloučení gelu kyseliny křemičité.
- c) Vytvoříme suspenzi částec perleťového pigmentu v roztoku křemičitanu sodného a kyselých reagujících solí, případně kyseliny sírové podle postupu b). Za intenzivního míchání se přidává roztok kationoidního tenzidu o koncentraci 0,1 až 4 %, výhodně 2 % roztok septonexu / N - (α - karbethoxypentadecyl) - trimethylamoniumbromid /, jehož se přidává 1 až 20 ml na 1 g perleťového pigmentu. Přídavek kationoidního tenzidu vede k rychlejšímu a úplnějšímu vyloučení gelu kyseliny křemičité na částech pigmentu. Současně dochází k aglomeraci částec suspenze. Tato skutečnost se příznivě projeví v podstatně lepší filtrovatelnosti a rychlejší sedimentaci částec suspenze, což ulehčí izolaci barevného pigmentu.

Po vytvoření suspenze částic perleťového pigmentu v roztoku křemičitanu sodného a po přidání dalších přísad podle postupů b) a c), se za míchání přidá vodný roztok iontového barviva. Kationtová barviva se adsorbují na povrch upravený podle postupů a), b), c), aniontová barviva na pigment upravený podle postupu c). Koncentrace iontových barviv v přidávaném roztoku se řídí hloubkou požadovaného odstínu a jejich rozpustností ve vodě a může být 0,001 až 5 %, přednostně 0,03 až 3 %. Při navržených postupech se na povrch upraveného perleťového pigmentu adsorbuje 0,001 až 7 % barviva.

K přípravě barevných perleťových pigmentů je možné použít barviv v různých strukturálních typech. S úspěchem bylo použito barviv trifenylmethanových, thiazinových, fenazinových, fenoxazonových, antrachinonových, ftaleinových a azových. Uvedený výčet barviv není úplný, navržená metoda přípravy barevných pigmentů je zcela obecná a umožňuje použít jakéhokoli iontového barviva.

Částičky vybarveného perleťového pigmentu se od roztoku oddělí filtrací nebo sedimentací. Při použití postupů a), b) je vhodné přebytek barviva odstranit promytím pigmentu 0,01 % roztokem kyselého uhličitanu sodného, do kterého se adsorbovaná barviva nevymývají. Promývací roztok se používá v množství 20 až 200 ml na 1 g barevného perleťového pigmentu. Při použití postupu c), kdy dochází k adsorbci iontových asociátů aniontových barviv s kationoidním tenzidem, není nutné se obávat vymývání adsorbátu do vodného prostředí. Přebytečné barvivo a tenzid se vymyjí vodou.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

Příprava modrého perleťového pigmentu.

- a) Ze 300 ml 2 % vodního skla a 30 g stříbrného perleťového pigmentu připravíme suspenzi, ke které přidáme 50 ml 0,1 % roztoku metylénové modři. Směs se intenzivně jednorázově zamíchá a filtruje na papírovém filtru, promyje 2 l 0,01 % roztoku hydrogen uhličitanu sodného a vysuší se při teplotě místnosti. Perleťový pigment má modrou barvu s interferenčním leskem.
- b) Ze 150 ml 2 % roztoku vodního skla a 30 g stříbrného perleťového pigmentu připravíme suspenzi, ke které přidáme 300 ml 0,1 mol.l⁻¹ roztoku kyseliny sírové a 50 ml 0,1 % roztoku metylénové modři. Po dvouhodinovém míchání se suspenze zfiltruje na papírovém filtru, filtrát promyje 4 l 0,01 % roztoku hydrogenuhličitanu sodného a vysuší při teplotě místnosti. Perleťový pigment má modrou barvu s interferenčním leskem.

Příklad 2

Příprava bronzového perleťového pigmentu.

Ze 60 ml 2 % roztoku vodního skla a 30 g žlutého perleťového pigmentu připravíme suspenzi, ke které přidáme 100 ml 0,1 % roztoku metylénové modři. Po dvou hodinách míchání se suspenze zfiltruje na papírovém filtru, promyje 3 l 0,01 % roztoku hydrogenuhličitanu sodného a vysuší při teplotě místnosti. Perleťový pigment má bronzovou barvu a perleťový interferenční lesk.

Příklad 3

Příprava barevných perleťových pigmentů adsorpcí iontových asociátů aniontových barviv se septonexem na povrch perleťových pigmentů upravených gelem kyseliny křemičité.

Ze 150 ml 2 % roztoku vodního skla a 30 g perleťového pigmentu připravíme suspenzi, ke které se přidá 300 ml 1 % roztoku kyseliny sírové a za intenzivního míchání 150 ml 3 % vodného roztoku septonexu. Po přidání kationoidního tenzidu se směs ještě 5 minut míchá, načež se přidá 150 až 500 ml 1 % roztoku aniontových barviv. Po dobu 0,5 až 1 hodiny se směs míchá. Suspenze se dále filtruje a na papírovém filtru promyje se 3 až 5 l vody a vysuší při teplotě místnosti. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Barevné perleťové pigmenty připravené
podle příkladu 3

použité barvivo	barva perleťového pigmentu
použitý perleťový pigment	
oranž GG	žluto - oranžová
stříbřitý	
chromotrop RR	červená
stříbřitý	

Tabulka 1
p o k r a č o v á n í

použité barvivo použitý perleťový pigment	barva perleťového pigmentu
chromazurál S stříbřitý	žluto-hnědá
xilenová oranž stříbřitý	červená
fluorescein stříbřitý	žluto-oranžová
pyrokatechinová violet stříbřitý	šedo-modrá +
oranž GG žlutý	zlato-žlutá
Chromotrop RR žlutý	oranžově červená
fluorescein žlutý	žluto-hnědá
pyrokatechinová violet žlutý	šedo-zelená +

+ Vymýváno 0,01 % roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného.

Příklad 4

Příprava šedého perleťového pigmentu.

Ze 300 ml 2 % roztoku vodního skla a 30 g žlutého perleťového pigmentu připravíme suspenzi, ke které přidáme 900 ml 0,04 % roztoku metylénové modři. Směs se intenzivně jednorázově zamíchá a filtruje na papírovém filtru. Promyje se 5 l 0,01 % roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného a vysuší při laboratorní teplotě. Perleťový pigment je šedý až šedo-modrý s kovovým leskem.

Příklad 5

Příprava intenzivně modrého perleťového pigmentu.

5 g stříbrného perleťového pigmentu se za míchání rozplaví ve 100 ml 0,01 % roztoku metylénové modři, přidá se 10 ml 5 % vodního skla, 25 ml 5 % roztoku síranu hlinitého a suspenze se za normální teploty míchá přibližně 1 hodinu. Nato se suspenze zfiltruje, promyje destilovanou vodou a suší se při teplotě max. 160 °C.

Perleťový pigment má intenzivně modrou barvu s dobrým perleťovým leskem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy barevných lesklých perleťových pigmentů na bázi slídových šupinek a slídových šupinek pokrytých kovovými oxidy vyznačený tím, že se k vodné suspenzi slídových šupinek a slídových šupinek pokrytých kovovými oxidy přidá za míchání při teplotě 20 až 70 °C, nejlépe 50 °C, roztok alkalického křemičitanu o koncentraci 0,1 až 10 %, výhodně vodního skla o koncentraci 0,5 až 20 % v množství 1 až 50 ml na 1 g pevné fáze, nato se přidá 0,001 až 5 % roztok iontového organického barviva v množství odpovídajícím 0,001 až 7 % celkové hmotnosti barevného lesklého perleťového pigmentu, takto připravený perleťový pigment se dekantuje, filtruje, promyje destilovanou vodou nebo roztokem hydrogenuhlíčitanu, vysuší při teplotě místnosti, nebo při teplotě vyšší, maximálně však při 160 °C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vytvoří suspenze částeczek pigmentu v roztoku alkalického křemičitanu o koncentraci 0,1 až 10 % a přidá se roztok barviva o koncentraci 0,001 až 5 %.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vytvoří suspenze částeczek pigmentu v roztoku alkalického křemičitanu o koncentraci 0,1 až 10 %, roztok se okyselí na hodnotu pH 4 až 4,5 a přidá se roztok barviva o koncentraci 0,001 až 5 %.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že po přidání iontového barviva se přidá 1 až 10 % roztok síranu hlinitého v množství 1 až 10 ml na 1 g pevné fáze.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že spolu s přídatkem alkalického křemičitanu a barviva se přidá roztok kationoidního tenzidu o koncentraci 0,01 až 4 % v množství 1 až 20 ml na 1 g pigmentu.