



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 792

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno

(21) (PV 578-82)

28 01 82

(51) Int. Cl.³C 09 C 1/36

(40) Zveřejněno

27 05 83

(45) Vydáno

01 09 84

(75)
Autor vynálezu

NEDOROST MIROSLAV dr.ing.,

PŘEROV,

PÁLKY ALEXANDER ing.,

VOZOKANY PRI GALANTE,

HALAMOVÁ KVĚTOSLAVA,

PŘEROV,

JIRÁKOVÁ DAGMAR ing.,

HULÍN,

SLÁDEČEK LINHART,

PŘEROV

(54)

Barevné pigmenty s lístkovou strukturou a způsob jejich přípravy

V posledních letech roste poptávka po perleťových pigmentech na bázi slídy v rozmanitých barvách i odstínech. Současné způsoby přípravy jsou velmi technologicky náročné a neodpovídají zcela požadavkům praktické aplikace.

Prosté přidávání organického barviva při aplikaci perleťových pigmentů v barvách a lacích, plastických hmotách, kosmetických přípravcích i jiných průmyslových výrobcích snižuje dosti značně perleťový lesk a zvyšuje množství barviva, což má značný ekonomický dopad na cenu výrobku.

Barvení perleťových pigmentů v suspenzi pouhým přidáváním barviva je rovněž neúčelné, protože část barviva se váže na částice pigmentu. Větší část barviva se nevysráží na částicích, ale většinou zůstává v suspenzi. Kromě toho je barvivo lehce smývatelné vodou i jinými polárními i nepolárními rozpouštědly.

Výhodnější je způsob vybarvování perleťových pigmentů pomocí laků, nejčastěji na bázi hliníku, kdy na vrstvičce hydroxidu hlinitého zabudovaného na povrchu pigmentu, jsou vázána organická barviva nebo jiné látky, které lze na barviva převést kopulačními reakcemi (viz Merck Patent GMBH 751 9088, Francie 1975). Tímto postupem lze obdržet kvalitní pigmenty, jejichž intenzita vybarvení závisí na množství vysráženého barviva a podmínkách srážení, t.j. pH a teploty.

Nevýhodou tohoto způsobu je poměrně složitý technologický postup, který vyžaduje obvykle dvojí srážení i dvojí filtraci.

Poměrně jednodušší je způsob podle ČS patentu AO 207 949, kde se nejprve na povrchu perleťového pigmentu vyloučí gel kyseliny křemičité a na takto upravený pigment je možné adsorbovat kationoidní barviva nebo barviva anionoidní, na kterých jsou anionoidní skupiny blokovány kationoidním tenzidem. Tento způsob, i když je velmi jednoduchý, je dosti choulostivý na tvorbu nežádoucích

shluků barviva a oxidu křemičitého. Taktéž dochází k vymývání barviva v acetonu a alkoholu.

V obou uvedených způsobech převádí se organické barvivo v nerozpustnou formu. V prvním případě chemickou cestou a v druhém případě adsorpcí na gelu oxidu křemičitého.

Zajímavá je příprava šedých perleťových pigmentů podle NSR Pat. spisu 2557 796, při nichž se vychází ze základního perleťového pigmentu, na který se nanáší saze spolu s oxidem hlinitým.

Předmětem vynálezu jsou barevné pigmenty na bázi slídy nebo šupinek slídy pokrytých vrstvou kovových oxidů, které se dodatečně povlékají organickými barevnými pigmenty a upevňují se na jejich povrch pomocí kovových hydroxidů, nejlépe hydroxidu hlinitého, nebo hydrolýzou alkalického křemičitanu.

Podstata přípravy barevného perleťového pigmentu spočívá v tom, že se vodná suspenze slídy nebo perleťového pigmentu smísí s vodnou disperzí organického barevného pigmentu. Nato se suspenze zahřeje na 50 až 80°C. Když se dosáhne reakční teploty, začne se s povlékáním organickým barevným pigmentem. K suspenzi se zvolna dává roztok kovové soli, nebo alkalického křemičitanu. Současně se dává roztok alkalického hydroxidu a pH se udržuje na konstantní hodnotě 3 až 9, u hlinité soli nejlépe v rozmezí pH 6 až 6,5, nebo roztok zředěné minerální kyseliny. Pak se suspenze míchá ještě asi 1 hodinu. Následuje separace pigmentu, dokonalé promytí demineralizovanou vodou a sušení do 160°C.

Pro přípravu vysoce kvalitních barevných perleťových pigmentů platí tyto zásady :

Všeobecně se používá množství organického barevného pigmentu od 1 do 100 mg/g podkladového materiálu. Rozměr částic barevného organického pigmentu nemá přesahovat 0,5 μm . Substrát s velkou měrnou povrchovou plochou přijímá více organického barevného pigmentu než substrát s malou povrchovou plochou. Pro perleťové pigmenty na bázi oxidu titaničitého může být fixováno na povrchu cca 10 až 20 mg organického barevného pigmentu na 1 m² povrchu plochy, čímž se obdrží pigmenty s vrstvou organického barevného pigmentu od 0,1 až do 15 % ^{hmotnostních} váh. V případě příliš velkého nadbytku organického barevného pigmentu zůstane část v suspenzi a ^{ne} vysráží se na podkladových částicích, čímž se podstatně snižuje lesk perleťového pigmentu.

Metallické soli, z nichž lze vysrážet hydroxidy, mohou být jakékoliv rozpustné soli, které lze hydrolyzovat zásadami nebo kyselinami. Zvláště vhodné jsou soli hliníku, železa dvojmocného a trojmocného, chromu, titanu, zirkonu, zinku, cínu, kobaltu a niklu. Anionty těchto solí se neúčastní reakce, a proto je možné je volit *libovolně*. Ovlivňují především rozpustnost kovové soli. Zvláště výhodnými solemi hliníku mohou být sírany, chloridy, dusičnany, které lze hydrolyzovat zásadami, nebo také alkalické hlinitaný, které lze hydrolyzovat kyselinami. Roztoky kovových solí se udržují v čiré formě pomocí přebytku kyseliny. Koncentrace použitého roztoku nejsou omezujícími hodnotami, ale zpravidla se pro účelnost udržují v rozmezích od 5 do 500 g/l. Jakmile byla seříděna hodnota pH pro srážení, je nutné ji udržovat na stejné výši po celou dobu srážení, abychom obdrželi pigment s dobrými vlastnostmi barevnými a zpracovatelskými. V případě srážení solí hliníku může být pH v rozmezí 4 až 8, nejlépe 6 až 6,5, soli titanu a zirkonu hydrolyzují při pH od 1,5 do 3, soli cínu od 1,5 do 5, soli železa, mědi, zinku, niklu a kobaltu se nejlépe srážejí při hodnotách pH od 5 do 10. Při použití alkalického křemičitanu je výhodné srážení zředěnou minerální kyselinou při konstantním pH 3 až 6, nejlépe 4.

Pro srážení lze použít jakékoliv alkalické soli, hydroxid sodný, draselný, čpavek nebo organické zásady. Přidávání roztoku kovové soli se reguluje takovým způsobem, aby se kovový hydroxid kvantitativně vysrážel na podkladovém materiálu a částice organického barevného pigmentu se ukládaly současně s kovovým hydroxidem. Tímto způsobem se částice organického barevného pigmentu vměšují do sraženiny a jsou tudíž pevně fixovány na podkladovém substrátu. Po dokončení srážecího procesu je obdržенý pigment zpracován obvyklým způsobem tak, že se separuje z reakční směsi a promyje vodou.

Podíl organického barevného pigmentu podle tohoto vynálezu se pohybuje od 0,2 do 20 %, nejlépe 3 až 5 %, vztaženo na celkovou ^{hmotnost} ~~váhu~~ pigmentu.

^{Hmotnostní} podíl vysráženého kovového hydroxidu je rozdílný a je závislý na použitém podkladovém materiálu a také na požadovaných vlastnostech hotového výrobku.

Všeobecně je nejlepší, když krycí vrstva má tloušťku od 0,5 do 40 nm. Ve speciálních případech může být i výhodnější ^{tlustší} krycí vrstva. Poměr organického barevného pigmentu a kovového hydroxidu může se pohybovat až 10 : 1, nejlépe 2 : 1 a 3 : 1.

Jako organické barevné pigmenty se nejlépe osvědčily barevné pigmenty vyráběné ve Východočeských chemických závodech v Rybitví a prodávané pod obchodní značkou Spoloxyllová a versatinová azobarviva. Jsou nerozpustná ve vodě a v běžných organických rozpouštědlech. Jejich předností je dobrá stálost, zejména na světle. mísí se v libovolném poměru s vodou, a proto se používají všude tam, kde práškové pigmenty nevyhovují pro svou vysokou odpudivost k vodě.

Jako příklad uvádíme chemické složení použitých barviv :

Spoloxyllová modř B	- Cu - ftalocyanin
Versatinová červen KGL	- anilid kys ^{eliny} 3-hydroxy-4-(2,5-dichlor-fenylazo)-2-naftoové
Spoloxyllová žluť G	- 2-(2-nitro-4-metylfenylazo)-3-hydroxy krotonanilid
Spoloxyllová zeleň BG	- směs 2-(2-nitro-4-metylfenylazo)-3-hydroxikrotonanilidu a Cu - ftalocyaninu.

Pro barvení perleťových pigmentů je možné používat i jiné organické pigmenty dobře mísitelné s vodou, nerozpustné ve vodě, polárních i nepolárních rozpouštědlech.

Pokrok dosažený vynálezem spočívá v tom, že tímto způsobem je možné připravit kvalitní barevné perleťové pigmenty ve všech barvách a odstínech jednodušším způsobem nežli je uvedený v současné patentové literatuře.

Příklad 1

50 g slídy o měrném povrchu $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 500 ml vody. Takto obdržená suspenze se smísí za míchání s disperzí Cu-ftalocyaninu v množství 1,5 g a zahřeje se na 70°C . Když se dosáhne reakční teploty, započne se srážením. Za tím účelem se zvolna přidává roztok 2,0 g hexahydrátu chloridu hlinitého ve 100 ml vody. Současným přidáváním 5% roztoku hydroxidu sodného se udržuje konstantní hodnota $\text{pH } 6,0 \pm 0,2$. Tato směs se míchá asi 1 hodinu.

Následuje filtrace pigmentu, promytí demineralizovanou vodou a sušení do 160°C.

Barevný pigment obsahuje 96,3 % slídy, 2,9 % organického pigmentu a 0,81 % oxidu hlinitého. Práškový pigment má modrou barvu.

Příklad 2

Postup jako u příkladu 1 jen s tím rozdílem, že se místo slídy použije stříbrný perleťový pigment. Práškový perleťový pigment má modrou barvu s vysokým leskem.

Příklad 3

Postup jako u příkladu 1 jen s tím rozdílem, že se místo slídy použije zlatý perleťový pigment. Práškový pigment má zlatozelenou barvu s dobrým leskem.

Příklad 4

Postup jako u příkladu 2 jen s tím rozdílem, že se místo Cu-ftalocyaninu použije anilid kyseliny 3-hydroxy-4-(2,5-dichlorfenylazo)-2-naftoové. Práškový pigment má červenou barvu s vysokým leskem.

Příklad 5

Postup jako u příkladu 2 jen s tím rozdílem, že se místo Cu-ftalocyaninu použije směs 2-(2-nitro-4-metylfenylazo)-3-hydroxykrotonanilidu a Cu-ftalocyaninu. Práškový pigment má zelenou barvu s vysokým leskem.

Příklad 6

Postup jako u příkladu 2 jen s tím rozdílem, že se použije 1,5 g směsi skládající se ze 75 dílů 2-(2-nitro-4-metylfenylazo)-3-hydroxykrotonanilidu, 22 dílů anilidu kyseliny 3-hydroxy-4-(2,5-dichlorfenylazo)-2-naftoové a 3 dílů Cu-ftalocyaninu. Perleťový pigment má hnědou barvu s vysokým leskem.

Příklad 7

224 792

Postup jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že místo chloridu hlinitého se dávkuje roztok 2 g křemičitanu sodného ve 100 ml vody a místo roztoku hydroxidu sodného se dávkuje 5% roztok kyseliny sírové.

Práškový pigment má modrou barvu.

Příklad 8

Postup jako u příkladu 1 až 7 s tím rozdílem, že se místo roztoku chloridu hlinitého dávkuje roztok 2 g hexahydrátu chloridu železitého ve 100 ml vody.

Barevný pigment obsahuje 96 % slídy, 2,9 % organického pigmentu a 1,1 % oxidu železitého.

Příklad 9

Postup jako u příkladu 1 až 7 s tím rozdílem, že se místo roztoku chloridu hlinitého dávkuje roztok 2 g heptahydrátu síranu zinečnatého ve 100 ml vody. Barevný pigment obsahuje 96 % slídy, 2,9 % organického pigmentu a 1,1 % oxidu zinečnatého.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

224 792

1. Barevné pigmenty s lístkovou strukturou na bázi slídy nebo šupinek slídy pokrytých kovovými oxidy, vyznačující se tím, že jsou dodatečně povlečeny vrstvou barevných organických azopigmentů v množství 0,1 až 20 %, s výhodou 1 až 3 %, vztaženo na hmotnost pigmentu jako celku, upevněnou kovovým hydroxidem nebo oxidem křemičitým.
2. Způsob výroby barevných pigmentů s lístkovou strukturou podle bodu 1, vyznačující se tím, že se vodná suspenze slídy nebo šupinek slídy pokrytých kovovými oxidy smísí s vodnou disperzí azopigmentu a pak se přidává roztok kovové soli a roztok alkalického hydroxidu při konstantní hodnotě pH.
3. Způsob výroby barevných pigmentů s lístkovou strukturou podle bodu 1, vyznačující se tím, že se vodná suspenze slídy nebo šupinek slídy pokrytých kovovými oxidy smísí s vodnou disperzí azopigmentu a pak se přidává roztok křemičitanu sodného a minerální kyseliny při konstantní hodnotě pH.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 224 792

Int.Cl.² C 09 C 1/36

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 224 792 je chybně
vytištěno jméno u druhého autora.

Správně: PÁLFFY ALEXANDER ing., VOZOKANY PRI GALANTE

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY