



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 578

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 08 79
(21) PV 5776-79

(51) Int. Cl.³ C 09 C 1/36

(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu NEDOROST MIROSLAV dr. ing., PŘEROV,
PÁLFFY ALEXANDER ing., VOZOKANY pri GALANTE,
HALAMOVÁ KVĚTOSLAVA, PŘEROV a
SLÁDEČEK LINHART, KOKORY

(54) Způsob přípravy stříbrného perleťového pigmentu s rutilovou strukturou

Příprava perleťového pigmentu s rutilovou strukturou. Předmětem vynálezu je způsob výroby perleťového pigmentu na bázi slídy a kysličníku titaničitého s rutilovou strukturou. Tento způsob výroby není uveden v doposud známé patentové literatuře. Popsány jsou pouze postupy přípravy perleťového pigmentu na bázi slídy a kysličníku titaničitého s anatasovou strukturou. Postup podle vynálezu je charakterizován tím, že se při teplotě 850-900 °C konvertuje anatasový kysličník titaničitý s vysokým obsahem ZnO a rutilových zárodků na rutilový perleťový pigment. Pokrok dosažený vynálezem je v tom, že se tímto způsobem připraví rutilový perleťový pigment se zvýšenou světlostálostí, zvýšeným leskem a snazší zpracovatelností v barvách a umělých hmotách přibližně o jednu třetinu pracovní doby.

Vynález se týká způsobu výroby stříbrného perleťového pigmentu s povlakem kysličníku titaničitého rutilové struktury na přírodních nebo syntetických látkách, zejména šupinkách slídy.

Perleťové pigmenty na bázi kysličníku titaničitého se vyrábějí srážením kysličníku titaničitého na podkladových látkách nejčasteji s destičkovitou strukturou z okyselených roztoků titaničitých solí kyseliny sírové a kyseliny chlorovodíkové termickou hydrolyzou za varu nebo neutralizační hydrolyzou za tepla.

Způsob výroby perleťových pigmentů na bázi slídy a kysličníku titaničitého je popsán v AO č. 207 841 a zahraničních patentech US 3,087 828; US 3,437 515; US 3,875 890; DP 1959 998 a DP 2,009 566.

Podle těchto postupů připravený perleťový pigment vykazuje vždy anatasovou strukturu bez ohledu na to, vychází-li se při jeho výrobě z chloridových nebo síranových roztoků.

Na základě experimentálních zkoušek bylo prokázáno, že rutilizace na povrchu slídy probíhá velmi obtížně. Tento jev připisujeme vlivu kysličníku draselného, který se během kalcinace uvolňuje z krystalické mřížky slídy a ztěžuje konverzi anatasu na rutil. Při zvýšené kalcinační teplotě nad 950 °C konvertuje sice anatasový kysličník titaničitý na rutilový kysličník titaničitý, ale ztrácí se tím perleťový lesk a nelze proto tento způsob použít při výrobě rutilového perleťového pigmentu.

Je všeobecně známo z výroby rutilových pigmentů kysličníku titaničitého, že anatasovou strukturu je možno konvertovat na rutilovou i při nižší teplotě v přítomnosti zinečnatých iontů a rutilových zárodků, zvláště dobře, nejsou-li přítomny síranové a draselné ionty, které rutilizaci narušují.

Z těchto poznatků a zkušeností se vycházelo při výrobě rutilového perleťového pigmentu.

Postup podle vynálezu je charakterizován tím, že kysličník zinečnatý se vysráží na povlaku hydratovaného kysličníku titaničitého hydrolyzou zinečnaté soli při pH 7 v množství 4 až 10 % na hmotnost perleťového pigmentu. Současně se zneutralizují sorbované síranové ionty přítomné na hydratovaném gelu kysličníku titaničitého. Pro zlepšení kvality rutilového perleťového pigmentu přidávají se ještě rutilové zárodky v množství 2 až 10 % na hmotnost kysličníku titaničitého, které se běžně používají při výrobě rutilových pigmentů.

Aby se vyloučil antirutilizační vliv kysličníku draselného, uvolněného během kalcinace z krystalické mřížky slídy, je třeba přidávat kysličník zinečnatý i rutilové zárodky v podstatně větším množství, čímž se liší tento postup od běžně vyráběných rutilových pigmentů, kde postačí přídavek 0,5 až 1,5 % kysličníku zinečnatého a 1 až 5 % rutilových zárodků.

Takto upravená slída s povlakem kysličníku titaničitého se kalcinuje při teplotě přibližně 850 až 950 °C.

Kalcinát se na vhodně upravených vibračních sítích rozmělní, čímž se obdrží velmi kvalitní rutilový perleťový pigment.

208 578

Postup podle vynálezu představuje jednoduchou technologii se snadnou aplikací v technické praxi, poněvadž spočívá pouze v dávkování specifických přísad při běžně prováděných operacích.

Pokrok dosažený vynálezem je v tom, že tímto způsobem se připraví rutilový perleťový pigment se zvýšenou světlostálostí, vysokým perleťovým leskem, který je vhodný zvláště do venkovních laků, plastických hmot a pro speciální účely; na příklad do kondenzovaných pryskyřic (na bázi melaminové a močovinové pryskyřice), polyamidu, vysokotlakového polyetyleny, tiskařských barev, vypalovacích laků pro automobilový průmysl, kde anatasový perleťový pigment je méně vhodný pro nižší světlostálost. Také zpracovatelnost rutilového perleťového pigmentu v lacích a plastických hmotách je snazší oproti perleťovým pigmentům s anatasovým kysličníkem titaničitým, přibližně o jednu třetinu pracovní doby.

Příklad 1

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví ve 250 ml 1% kyseliny sírové a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Nato se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání okyselený roztok soli čtyřmocného titanu o konc. 97,5 g kysličníku titaničitého v litru s obsahem 226,98 g celkové kyseliny sírové. Roztok se přidá v množství 100 ml. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje a promyje. Filtrační koláč se rozplaví v destilované vodě na objem 200 ml, k suspenzi se přidá za míchání 226,9 ml roztoku heptahydrátu síranu zinečnatého o koncentraci 25 g/l a sráží se 10% vodným roztokem amoniaku během 30 minut při 50°C do pH 7. Pak se suspenze s vysráženým hydroxidem zinečnatým nechá 15 minut míchat, zfiltruje se, promyje destilovanou vodou do negativní reakce síranových iontů a vysuší se při 120°C . Kalcinuje se 30 minut při teplotě 860°C .

Obdržení perleťový pigment obsahuje 74,01 % slídy, 21,13 % kysličníku titaničitého - 90 % rutilu, 3,79 % kysličníku zinečnatého. Interferuje v odraženém světle stříbrnou barvu s vysokým leskem, PE (perleťový efekt) = 60.

Příklad 2

Viz příklad 1 s tím, že k promyté suspenzi slídy s povlakem kysličníku titaničitého byly přidány navíc rutilové zárodky v množství odpovídajícím 10 % na hmotnost kysličníku titaničitého v pigmentu. Obdržení perleťový pigment obsahuje 72,49 % slídy, 23,81 % kysličníku titaničitého - 96,5 % rutilu, 3,69 % kysličníku zinečnatého. Interferuje v odraženém světle stříbrnou barvu s velmi vysokým leskem PE = 67.

Příklad 3

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 250 ml 1% kyseliny sírové a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Nato se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání 90 ml okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o koncentraci 97,5 g kysličníku titaničitého v litru a s obsahem celkové kyseliny sírové 226,98 g/l a při teplotě 65°C se provede plynulé vysrážení hydratovaného kysličníku titaničitého pozvolným přidá-

váním 5%roztoku hydroxidu sodného do pH 3 během 360 minut; po neutralizaci se nechá suspenze 30 minut míchat. Pak se suspenze upravené slídy zahřeje k varu, 10 minut se vaří, načež se zfiltruje a promyje. Filtrační koláč se dále zpracuje podle příkladu 1, jen s tím rozdílem, že se kalcinuje při teplotě 850 °C.

Obdržený perleťový pigment obsahuje 76,92 % slídy, 19,13 % kysličníku titaničitého - 92 % rutilu, 3,94 % kysličníku zinečnatého. Interferuje v odraženém světle stříbrnou barvu s velmi vysokým leskem PE = 63.

Příklad 4

15 g slídy o měrném povrchu 3,2 m²/g se rozplaví v 500 ml 1% kyseliny chlorovodíkové a aktivuje se při teplotě 90 °C 20 minut. Nato se suspenze slídy ochladí na 60 °C, upraví se za míchání pH suspenze na 1,6 5% roztokem hydroxidu sodného a dále se pak stejnoměrně dává 280 ml okyseleného roztoku chloridu titaničitého o koncentraci kysličníku titaničitého 17,6 g/l, rychlostí 47 ml/h a současně se dává 5% roztok hydroxidu sodného tak, aby výsledné pH se udržovalo na hodnotě 1,6 během povlákání slídy. Po ukončení dávkování následuje 15 minut prodleva při 60 °C a nato se suspenze uvede do varu, 10 minut se vaří, pak se zfiltruje a promyje. Filtrační koláč se rozplaví v destilované vodě na objem 200 ml, k suspenzi se přidá za míchání 120 ml roztoku heptahydrátu síranu zinečnatého o koncentraci 25 g/l a 16 % rutilových zárodků na hmotnost kysličníku titaničitého a takto upravená suspenze se zneutralizuje za míchání při teplotě 50 °C na pH 7 10% vodným roztokem amoniaku přibližně za 20 minut. Pak se suspenze nechá 20 minut míchat, zfiltruje se a promyje destilovanou vodou do negativní reakce chloridových iontů, vysuší se a kalcinuje při teplotě 830 °C 30 minut.

Obdržený perleťový pigment obsahuje 70,52 % slídy, 25,49 % kysličníku titaničitého - 98 % rutilu, 3,99 % kysličníku zinečnatého. Interferuje v odraženém světle stříbrnou barvu s velmi vysokým leskem PE = 70.

Příklad 5

Viz příklad 4 s tím, že k promyté suspenzi slídy s povlakem kysličníku titaničitého byly přidány jen rutilové zárodky v množství odpovídajícím 15 % na hmotnost kysličníku titaničitého v pigmentu.

Obdržený perleťový pigment obsahuje 71 % slídy, 28,5 % kysličníku titaničitého - 94 % rutilu. Interferuje v odraženém světle stříbrnou barvu s vysokým leskem PE = 65.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy stříbrného perleťového pigmentu s rutilovou strukturou s povlakem kysličníku titaničitého rutilové struktury na šupinkách slídy hydrolýzou solí čtyřmocného titanu vyznačující se tím, že se po hydrolýze titaničité soli zfiltrovaný a promytý produkt slídy s povlakem hydratovaného kysličníku titaničitého rozplaví v odsolené vodě, zneutralizuje se na pH 7 v přítomnosti zinečnaté soli v množství 4 až 10 % kyslič-

208 578

níku zinečnatého, výhodně 6 % kysličníku zinečnatého na hmotnost perleťového pigmentu a 2 až 10 % rutilových zárodků, výhodně 6 % na hmotnost kysličníku titaničitého, znovu se zfiltruje, promyje, vysuší a kalcinuje při teplotě 800 až 950 °C, výhodně 900 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se dává pouze zinečnatá sůl v množství 4 až 10 % kysličníku zinečnatého, výhodně 6 % na hmotnost perleťového pigmentu.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se dávkuje pouze rutilové zárodky v množství 5 až 15 %, výhodně 10 % na hmotnost kysličníku titaničitého.