

5711

50875/PA

36 39/89

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

Kivonat

52537--

Légréses interferenciapigment és eljárás az előállításukra
valamint felhasználásukra

NAINTSCH MINERALWERKE GmbH, Graz, Ausztria

A nemzetközi bejelentés napja: 1989. 05. 26.

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/AT/ 89/00053

Elsőbbsége: 1988. 05. 26. (A/1385) Ausztria

~~A nemzetközi közzététel száma: --~~

Olyan lemezkealaku légréses interferenciapigmentet irnak
le, amely közepes- kis törésmutatóju ásványok egymáson szorosan
elhelyezkedő rétegeiből és a rétegek között 1 μ m-nél keskenyebb
légrésekből áll és a lemezke átmérő/vastagság viszonya (1:5)-(1:50)
tartományba esik. Ezek a légréses interferenciapigmentek ugy
állithatók elő, hogy három- vagy négyrétegü filloszilikátokat,
H₂O, OH- vagy F- eltávolításához szükséges hőmérsékletnél maga-
sabb hőmérsékleten hőkezelnek.

László Zsuzsa

36 39/89

A

52537--
NSZD

50875/PA

S.B.G. & K.
Budapesti Nemzetközi Ügyvédi
és Szabadalmi Iroda
1061 Budapest, Dalszélesség u. 10.
Telefon: 153-3733, 151-4500

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

C09 C1 / 00

C09 C1 / 28

C09 C1 / 40

C09 C1 / 42

C09 **D** 17 / 00

C04 B 33 / 14

C09 D 7 / 00

C03 C1 / 02

Légrésekes interferenciapigmentek és eljárás az előállításukra,
valamint felhasználásukra

NAINTSCH MINERALWERKE GmbH, Graz, Ausztria

Feltaláló:

KOLB Hans, Graz, Ausztria

A nemzetközi bejelentés napja: 1989. 05. 26.

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/AT/ 89/00053

Elsőbbsége: 1988. 05. 26. (A 1385/88) Ausztria

A nemzetközi közzététel száma:

WO 89/11508

A találmány lemezkealaku pigmentekre vonatkozik, amelyek új jellemző felépítésük miatt különböznek az eddig ismert pigmentektől.

Az 55944. sz. DIN szabvány a színezőanyagokat szerves és szervetlen színezékekre osztja. A szervetlen színezékek közé tartoznak a pigmentek, melyek további alcsoportokra oszlanak, így a szervetlen fehérpigmentek (pl. a bárium-szulfát, a titán-dioxid és a cink-oxid), a szervetlen színes pigmentek (pl. a krómsárga, a vas-oxidvörös, és a kobaltkék), a szervetlen feketepigmentek (pl. a vas-oxidfekete és a pigmentkorom), szervetlen világító pigmentek (pl. a foszforeszkáló vagy fluoreszkáló pigmentek) és a szervetlen gyöngyházszínű-pigmentek. Az utóbbi csoportba tartoznak az alábbi alcsoportok:

Fémesfényű pigmentek:

Ezek a pigmentek úgy verik vissza a fényt, mint a tiszta fémek. Anélkül, hogy a fémes reflexió elméleteinek részleteit taglalnánk felfoghatjuk ezt egy olyan fénytörésként, amely a fém igen nagy törésmutatója következtében lép fel, azaz a fény csak igen kis mértékben, néhány angström nagyságrendben tud a felületbe behatolni, utána visszaverődik. Fémfényű pigmentek közé tartozik pl. az aluminium, valamint a réz-cinkötvözet.

Gyöngyházfényű pigmentek:

Ezek a pigmentek olyan lemezke alaku szubsztrátumból állnak,

amelyek átmérő/vastagság aránya legalább 1 : 50, de legtöbbször 1 : 100, és amelyet vékony, igen nagy törésmutatójú oxidréteg von be. A szubsztrátum és a bevonó oxid törésmutatója között igen nagy különbségnek kell lenni, a törésmutatók közötti hányados csillám esetén kb 1,5, rutil esetén 2,6 - 2,9, míg más oxid esetén 3-ig felmehet. Ezen túlmenően a bevonó oxidnak szorosan rá kell simulnia a szubsztrátumra, közöttük nem lehet légréteg. Az oxidrétegnek olyan vastagnak kell lennie, hogy a nagy törésmutató különbség miatt a visszavert fény felületi interferencia jelenséget produkáljon. Ilyen gyöngyházfényű pigmentek például a titán-dioxid réteggel bevont csillámok, amelyekről ismertetés olvasható többek között a

DE 3 151 354 A1,

DE 3 151 355 A1,

DE 3 235 017 A1,

EP01 142 695 A1 és a

DE 3 517 430 A1

számu szabadalmi iratokban. A gyöngyházfényű pigmenteket interferenciapigmenteknek is nevezhetjük, mivel az előbb felsorolt jelenségeket megvalósítják. A gyöngyházfényű pigmentek hatása lényegében a szemcsenagyságtól, ill. a lemezkeátmérőtől függ. 15 µm-nél kisebb átmérőnél ezek a pigmentek csak matt, diffúz nem erős gyöngyházeffektust, de jó fedőképességet mutatnak, 5-25 µm szemcsenagyságnál selyemfényűek és mérsékelt fedőképességűek, 10-40 µm szemcsenagyságnál kifejezett gyöngyházfényt és

közepes fedőképességet mutatnak, 3-10 μm szemcsenagyságnál villogó gyöngyházfényt csekély fedőképességet, míg 20-100 μm szemcsenagyságnál csillogó gyöngyházfényt és rossz fedőképességet mutatnak. A fedőképességen itt azt a tapadóerőt értjük, amelyet a szóbanforgó pigment átlátszó vagy filmképző szerves kötőanyagba bekeverve egy normatív alátétéhez mutat. Ugyanakkor le kell szögeznünk, hogy ezekkel a pigmentekkel kapcsolatban sohasem jöhetnek a szervetlen csak a szerves kötőanyagok szóba.

Szinjátsszó interferenciapigmentek:

A szinjátsszóinterferenciapigmentek két csoportra oszthatók:

Futtatott fémbronzok, ezek úgy állíthatók elő, hogy a fémeket felületük oxidatív kezelése útján vékony és ezért átlátszó oxidréteggel vonják be. A fémes alapról az oxidrétegen áthaladó fény közel teljes mértékben visszaverődik és a behatoló, valamint visszaverődő sugarak interferálnak és az oxid színével együtt szinhatást eredményeznek.

A futtatott fémbronzoknál tiszta interferencia-szinek lépnek fel, így arany, ezüst, vörös, zöld stb. tónust mutatnak, szemben előzőleg említett gyöngyházfényű pigmentek színével.

Szinjátsszó gyöngyházfényű pigmentek (többrétegű interferenciás-abszorpciós pigmentek):

A gyöngyházfényű pigmentekkel kapcsolatos feltételeket ki kell elégíteni, de itt a titán-dioxid réteghez meg egy fénytát-

eresztő, de azt abszorbeáló további, így vas-oxid vagy króm-oxid, réteg is járul. Ilyen pigment például az, amely csillám alapon titán-oxidot és azon vas-oxidot tartalmaz. Az így előállított interferencia-pigmentek az egyes oxidrétegek vastagságától függően kimondottan fémes, így aranyos, ezüstös, vagy bronzos jellegűek, vagy kifejezetten színes jellegűek lehetnek.

Légréses interferenciapigmentek

Az új légréses interferenciapigmentek abban különböznek a színjátszó interferenciapigmentektől, hogy a színeket közbenfekvő igen keskeny $0,1 \mu\text{m}$ nagyságrendű vagy még annál is keskenyebb légrések idézik elő. A légrés alatt és fölött lévő réteg anyaga teljesen azonos lehet, azaz ugyanolyan törésmutatójú lehet. A törésmutató önmagában kicsi is lehet és $1,5 - 1,6$ tartományba eshet (biotitnál $1,6 - 1,66$; muszkvitnál $1,55 - 1,64$; vermikulitnál $1,58$; pirofillitnél $1,55 - 1,6$; talkumnál $1,58 - 1,54$). A lemezke alaku szubsztrátum átmérő/vastagság viszonya $(1:5) - (1:50)$ tartományban mozoghat. Az új légréses interferenciapigmentekre jellemző paraméterek:

- a szubsztrátum lemezke alaku, amelynek átmérő/vastagság aránya lényegesen kisebb, mint 50,
- a lemezekben önmagukban igen finom, $1 \mu\text{m}$ -nél jelentősen finomabb légrések vannak, úgyhogy lemezkealaku szilárdanyag-légrés-
- lemezkealaku szilárdanyag felépítésű maga a lemezke,

- a lemezke alaku szubsztrátum törésmutatója kicsi, -1,5 vagy annál kisebb -, lehet,
- a gyöngyházpigmentekkel és a színjátszó interferenciapigmentekkel szemben a légréses interferenciapigmentek előállítását egy utóörlési művelet is követheti, amely addig a szemcseméretig folytatható, amíg a legkisebb szemcse legalább egy szilárd-anyag-légrés-szilárdanyag rétegegyüttest még tartalmaz.

Továbbá a lemezkék alsó és felső lapjainak nem kell olyan szigorúan párhuzamosnak lenniök egymással, mint gyöngyházfényű- vagy színjátszó gyöngyházfényű-pigmentek esetében.

A találmány tehát lemezke alaku légréses interferenciapigmentekre vonatkozik, amelyek közepes és kis törésmutatójú ásványok szorosan egymásra épülő rétegeiből és e rétegek között elhelyezkedő 1 μm -nél keskenyebb légrésekből állnak. A lemezkék átmérő/vastagság aránya (1:5)-(1:50) tartományba esik. A szilárdanyag rétegek azonos vagy eltérő ásványokból lehetnek. A szigorú planparallelitás nem követelmény.

A találmány szerint akkor keletkezik légréses interferenciapigment, ha a mindenkori szubsztrátum színezett, így a szilárd-anyag-légrés-szilárdanyag vagy szilárdanyag-gáz-szilárdanyag szerkezetnél fellépő interferenciákhoz még egy additív szín is hozzájárul. Ha egy kis törésmutatójú szubsztrátum szürkétől kékesig tartó tónusu, akkor ezüstös hatás lép föl, ha a szubsztrátum barnás tónusu aranyló hatás keletkezik, ha a szubsztrátum zöldes tónusu, akkor ezüstös-bronz hatás mutatkozik.

Amint már említettük a légrés 1 μm -nél nem lehet szélesebb. Ha ugyanis szélesebb lenne, akkor a kötőanyag bejuthatna a résbe, amikor a pigmentet a kötőanyagba bekeverik, beágyazzák. Ha viszont a szerves kötőanyag bejut a légrésbe, akkor megszünteti azt, és ezzel az elérni kívánt fénylő hatást feltétlenül megszünteti.

Habár sokféle ásványcsoportban találhatunk kimondottan lemezekből álló ásványokat, mégis elsősorban az ilyen szilikátok a jelentősek. A szilikátok csoportján belül különösen érdekesek a filloszilikátok (leveles szilikátok), amelyekben a szilikátok lényeges építőeleme a tetraéderes- SiO_4 csoportok gyűrűkben elhelyezkedve kétdimenziós hálót alkotnak. A filloszilikátok lemezke alakúak és igen jól hasadnak a lemezek tengelyére merőleges irányban. A filloszilikátokban alapvetően két szerkezeti elem különböztethető meg, a tetraéderes réteg (Si, Al, Fe^{3+}) és egy oktaéderes réteg, az oktaéder csucsain elhelyezkedő közepes nagyságú kationokkal. Az oktaéder- és a tetraéder-rétegek változó kombinációjából épülhetnek fel a filloszilikát rendszerek, és így kétrétegű, háromrétegű és négyrétegű ásványokról lehet szó. A találmányunk szerint alkalmazható filloszilikátok a csillám, a hidrocsillám, az illit, a muszkovit, a biotit, a flogopit, a pirofillit, a klorit és a talkum.

A találmány lényege, azaz közpes- kis törésmutatójú ásványok, legfeljebb 1 μm széles légréssel elválasztott, szorosan egymáson elhelyezkedő rétegeiből álló szerkezet, úgy is létrehoz-

ható a találmány egy további aspektusa szerint, hogy három- vagy négyrétegű filloszilikátokat H_2O , $-OH$ vagy fluor eltávolításához szükséges hőmérséklet fölötti hőfokon hőkezelünk. A hőkezelés során először kb. $250^\circ C$ -ig csak a vizet izzuk el, majd ettől a hőmérséklettől fölfelé főleg $400-500^\circ C$ -on a OH -t és a F -t. Ezt követően új fázisok keletkeznek. A rácsból kilépő OH -ion kilépése és az új fázis keletkezése között több $100^\circ C$ hőmérséklet különbség lehet. A lényeges az, hogy vagy a vizkilépés vagy a OH és F kilépés miatt radikális rácsösszeomlás és új orientációnak kell fellépnie. A H_2O , OH és F kilépésével együtt elszíneződések is mutatkoznak (aranylő, ezüstös, vagy gyöngyház színű hatások). Letapogató elektromikroszkóppal végzett vizsgálatok kimutatták, hogy például klorit esetében $900-1000^\circ C$ -os hőkezelés új fázisokat eredményez, melynek során a klorit vékony lamináris levélhalmokra bomlik fel, ami azt jelenti, hogy az egyes lemezekben igen vékony légrés rétegek lesznek. Gyakran kis csillám és/vagy kvarc köztirétegeket tartalmazó irányított ensztatit rétegek képződnek, amelyeket csomagszerűen vékony légrétegek választanak el. Aranyos elszíneződés úgy alakul ki, hogy az egyes légrétegeknél visszaverődések mutatkoznak, így fázis eltérések lépnek fel, és a fáziseltérésekből keletkező szín a barnás ensztatit abszorpciójával módosulva végül aranyos csillogássá alakul.

Széles tartományon belül különböző szinhatások érhetők el a törésmutatók, a légréseket határoló rétegek vastagságának, és az abszorpciós arányoknak (áteső fényszín) a változtatásával.

A találmány szerinti eljárás továbbfejlesztése során kiderült, hogy a szint változtathatjuk a filloszilikátok kemikáliás lugoza útján is. A lugoza megelőzheti, de követheti is a hőkezelést, és végrehajtható savval, előnyösen sósavval, vagy idegen ionok bevezetésével is. Célszerűen megfelelő sóoldatban való hidrotermális-, tulnyomásos- vagy vákuum-kezelést jelent a megfelelő sóoldattal való lugoza.

A találmány szerinti hőkezelést normál levegőn, közömbös, redukáló vagy tiszta oxigén atmoszférában is végrehajthatjuk. A hőkezelés során alkalmazott eltérő atmoszférák azáltal eredményeznek különös hatásokat, hogy a több vegyértékű állapotban előforduló ionfajtákat egy meghatározott vegyértékállapotra kényszerítik. Például ha a kloritot oxidáló atmoszférában (levegőn) hőkezeljük, akkor aranyos hatást mutat (háromvegyértékű vas) míg ha közömbös atmoszférában akkor ezüstös hatást (két-vegyértékű vas).

A találmány szerinti lemezke alaku légréses interferenciapigmentek örlésük alatt nem változnak. Öregedésállóak és vegyileg közömbösek, ezért a legkülönbözőbb területen is hasznosíthatók, különösen pigmentáláshoz, diszítéshez, szinezéshez, és a lemezkealak kihasználásával pigmentpasztákhoz, szerves vagy

szervetlen kötőanyag bázisu festékekhez, lakkokhoz, papírhoz, kartonhoz, építőanyaghoz, műanyaghoz, ötvözetekhez, olvadékokhoz, kerámiákhoz, üvegekhez, fedőrétegekhez és a kozmetika területén (testápolókhoz) alkalmazhatók. A kis törésmutató és a csekély fénydiszperzió miatt kötőanyag elbomlással nem kell számolni, ahogyan a titán-dioxid módosulatoknál.

A találmány szerinti lemezkealaku légréses interferenciapigmentek előállítására a következőképpen járhatunk el.

A nyers bányatermékéből kiszitáljuk a 0,125-0,5 mm szemcse-nagyságu frakciót és fajsúly szerint osztályozzuk. A tulnyomóan lemezkealaku anyagból álló frakciót nagy térerejű mágneses szeparátorra feladjuk és a mágneses frakciót elválasztjuk. Ezt a koncentrátumot 500-1000°C-on kalcináljuk. Az égetési időtartam a szemcseméret eloszlás és az összetétel függvényében változik. A kalcinált terméket öröljük és a kívánt szemcseméretű frakciót szitálással kinyerjük.

Az új, légréses interferenciapigmentek felhasználását a következő példákban szemléltetjük.

1. példa

Padlóbevonó lakk

20 tömeg % a kívánt hatást biztosító finomságu légréses interferenciapigment

50 tömeg % savra keményedő kötőanyag, pl. viamin HP 364

20 tömeg % oldószer

10 tömeg % para-toluol-szulfonsav (keményítő)

2. példa

Falbevonó, diszitolakk

20 tömeg % a kívánt hatást biztosító finomságu légréses
interferenciapigment

15 tömeg % H_2O

0,2 " pigmentdiszpergátor A (nedvesítő szer)

0,2 " H_3N

0,1 " Preventol (gombaölőszer)

0,4 " Tylose MH 2000 XP (sűrítő)

0,3 " Nopco 8034 E (habzásgátló)

1 " Texanol (filmképző segédanyag)

62,8 " Acronal 290 A (kötőanyag)

3. példa

Dekorlemezek diszitolbevonása szervetlen kötőanyag bázisu
keverékkel

15,6 tömeg % víz

18,6 " Natrosol 250 H 4 B1 2 % LSG

0,5 " VP Hydropalat 3043 (nedvesítő szer)

0,2 " Napco 8034 E (habzásgátló)

1,0 " Texanol (koaleszcencia)

0,6 " Betolin Quart 10 (stabilizátor)

8,5 " Acronal 290 D (diszp. Ka.)

30 " Betolin EP 219 (vizüveg Ka.)

25 " légréses interferenciapigment (arany, ezüst)

A műanyagok és öntőgyanták például 70 tömeg% poliészter gyantából és 30 tömeg % légréses interferenciapigmentből formálhatók. Egy szörfdeszkához való dekorgyanta például 98 tömeg % öntőgyantából és 2 tömeg % légréses interferenciapigmentből épülhet fel.

A papir- és karton-szektorban a légréses interferenciapigmentek például tapéták beszorására használhatók, míg a kerámia területén az új pigmenteket a mázakhoz használhatjuk fel vagy a cserépbe magába dolgozhatjuk be.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1.) Lemezkealaku, légréses interferenciapigment,

azzal jellemezve,

hogy közepes- kis törésmutatójú ásványok egymáson szorosan elhelyezkedő rétegeiből és e rétegek közt 1 μm -nél keskenyebb légrésekből épül fel és a lemezke átmérő/vastagság viszonya (1:5)-(1:50) tartományba esik.

2.) Az 1. igénypont szerinti pigment,

azzal jellemezve,

hogy az ásványrétegek azonos vagy eltérő ásványokból állnak.

3.) Eljárás légréses interferenciapigmentek előállítására,

azzal jellemezve,

hogy három- vagy négyrétegű filloszilikátokat a H_2O , OH - vagy F - eltávolítást eredményező hőmérséklet fölötti hőmérsékleten hőkezelünk.

4.) A 3. igénypont szerinti eljárás,

azzal jellemezve,

hogy 250-1000 $^{\circ}\text{C}$ -on hőkezelünk.

5.) A 3. vagy 4. igénypont szerinti eljárás,

azzal jellemezve,

hogy a filloszilikátokat a hőkezelést megelőzően vagy azt követően kémikáliával lugozzuk.

6.) A 3.-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve,
hogy levegőn, közömbös, redukáló vagy oxidáló gázban hőkezeljük.

7.) Az 5. igénypont szerinti eljárás,
azzal jellemezve,
hogy a kemikális kezelés során normál módon, vagy megemelt hő-
mérsékleten lugoznak, illetve hidrotermálison tulnyomásra vagy
vákuumban kezelünk.

8.) A 3.-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás
azzal jellemezve,
hogy a filloszilikátokba szerves komplexeket vagy színező idegen
ionokat építünk be.

9.) Eljárás az 1. vagy 2. igénypont szerinti pigmentek
alkalmazására,

azzal jellemezve,
hogy pigmentáláshoz, diszítéshez, színezéshez és a lemezalak
kihasználásával pigmentpasztákhoz, szerves vagy szervetlen kö-
tőanyag bázisu festékekhez, lakkokhoz papirhoz és kartonhoz,
építőanyaghoz, műanyaghoz, ötvözetekhez, olvadékokhoz, kerámiák-
hoz, üvegekhez, fedőrétegekhez és testápolókhoz használjuk ada-
lékként.

14 oldal
m. z. állat
L. Z. Z. Z.

S.B.G. & K.
Budapesti Nemzetközi Ügyvédi
és Szabványügyi Iroda
1001 Budapest, Dohány utca 10.
Telefon: 158-3733, 151-4200

Dr. G. J. L.