



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO

148 533

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

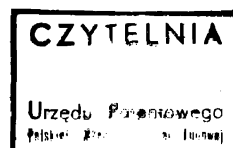
Int. Cl.⁴ C09C 1/36

Zgłoszono: 87 12 11 (P. 269418)

Pierwszeństwo: 86 12 13 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 88 09 29

Opis patentowy opublikowano: 1990 02 28



Twórca wynalazku ———

Uprawniony z patentu tymczasowego: Merck Patent Gesellschaft Mit Beschränkter Haftung,
Darmstadt (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania pigmentów o połysku perłowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pigmentów o połysku perłowym na osnowie powleczonego tlenkami metali łuski mikowych, przy czym w celu powlekania dwutlenkiem tytanu w postaci rutyłu na łuskach mikowych w zawiesinie wodnej strąca się zarówno TiO_2 jak i SnO_2 i pigment ten następnie przemywa, suszy i praży się.

Sposoby wytwarzania rutylośnych pigmentów mikowych są znane zarówno z opisów patentowych Republiki Federalnej Niemiec nr nr 22 14 545 i 25 22 572 jak i z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 40 38 099.

Według sposobu z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec DE-PS nr 25 22 572 na łuskach mikowych najpierw stąca się bardzo cienką warstwę dwutlenku tytanu, a następnie naprzemiennie co najmniej warstwę SnO_2 i TiO_2 , przy czym w celu wytworzenia grubszych warstw naprzemiennie stąca się kilka warstw SnO_2 i TiO_2 . Strącanie warstw SnO_2 i TiO_2 następuje przy tym każdorazowo tak, że roztwór soli cyny i ewentualnie utleniacz względnie roztwór soli tytanu równocześnie z zasadą w celu stałego utrzymania wartości pH powoli dodaje się do zawiesiny miki. Strącanie na tej drodze można bardzo łatwo kontynuować tak długo, aż osiągnie się żadaną grubość warstwy tlenków metali i tym samym żadaną barwę interferencyjną pigmentu. Po zwykłym przemywaniu, suszeniu i prażeniu otrzymuje się bardzo jaskrawe pigmenty. Niedogodnością jednak jest bardzo uciążliwe postępowanie zwłaszcza w przypadku grubszych warstw. Ponadto niezbędne są też dość wysokie zawartości dwutlenku cyny, wynoszące z reguły od około 5% do 7% wagowych, w odniesieniu do gotowego pigmentu.

W sposobie według opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec DE-PS nr 22 14 545 i opisu patentowego St. Zjedn. Am. US-PS nr 40 38 099 wychodzi się wprawdzie z mniejszych ilości cyny, lecz ma on inne obciążające wady. W przypadku tego postępowania zawiesinę miki zadaje się roztworem soli cyny i następnie mocnym kwasem. Przy tym część tej cyny w postaci zawierającego wodę tlenku cyny strąca się na łuskach miki. Następnie dodaje się roztwór siarczanu tytanu i zawiesinę tę ogrzewa się do wrzenia, przy czym skutek hydrolizy i strącania dwutlenku tytanu osadza się na łuskach mikowych, a przy tym również pozostała cyna w postaci tlenku cyny współwzrostkuje się w warstwę dwutlenku tytanu osadza się na łuskach mikowych, a przy tym również pozostała cyna w postaci tlenku cyny współwzrostkuje się w warstwę dwutlenku tytanu.

W przypadku tego sposobu hydrolizy grubość warstwy tlenku metalu i tym samym interferencyjna barwa pigmentu jest z góry określona przez ilość dodawanej soli metalu. Korekta w trakcie tego sposobu powlekania, a zwłaszcza ściśle określenie punktu końcowego, takie jak według sposobu z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec DE-PS nr 25 22 572, jest przy tym niemożliwa.

Nieoczekiwanie jednak okazało się, że również skojarzenie strącania dwutlenku cyny według opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec DE-PS nr 22 14 545 ze strącaniem dwutlenku tytanu według opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec DE-PS nr 25 22 572 nie jest możliwe. Widocznie sól cyny pozostająca w roztworze zakłóca stącanie dwutlenku tytanu, tak, że otrzymuje się tylko pigmenty bardzo złe pod względem jakościowym, w których zawartość rutylu nie odtwarzalnie zbliża się do 100%.

Celem wynalazku jest zatem opracowanie sposobu, za pomocą którego spolegliwie można byłoby powłokę dwutlenku tytanu odmiany rutylowej osadzać na płytkach miki, który w produkcji byłby możliwie łatwy do przeprowadzenia, w przypadku którego powlekanie dwutlenkiem tytanu można byłoby prowadzić drogą równoczesnego dozowania soli tytanu i zasady, i w przypadku którego można byłoby zawartość cyny ograniczyć do wartości poniżej 1% wagowego.

Stwierdzono obecnie, że cel ten można osiągnąć, jeżeli najpierw jednorodne powlekanie miki dwutlenkiem cyny prowadzi się tak, żeby możliwie w roztworze nie pozostała sól cyny, i dopiero następnie strąca się warstwę dwutlenku tytanu.

Sposób wytwarzania pigmentów o połysku perłowym na podstawie powleczonych tlenkami metalu łusek mikowych, przy czym w celu powlekania dwutlenkiem tytanu w postaci rutylu na łuskach mikowych w zawiesinie wodnej strąca się zarówno dwutlenek tytanu jak i dwutlenek cyny z wodnych roztworów soli metali i pigment ten następnie przemywa, suszy i praży się, polega według wynalazku na tym, że strącanie dwutlenku cyny kończy się przed dodaniem roztworu soli tytanu.

Nieoczekiwanie w przypadku tego postępowania samoczynnie osiąga się w bardzo spolegliwy sposób dla grubych warstw dwutlenku tytanu 100%-owe zrutyłowanie, choć trzeba wprowadzać tylko małe ilości cyny. I tak już ilość około 0,25% wagowych jest wystarczająca. Jedynie dla pewności dobiera się z reguły nieco wyższą zawartość cyny rzędu około 1%. Wartości te jednakże odnoszą się do ciężaru wprowadzonej miki, toteż w odniesieniu do produktu końcowego zależnie od ilości stąconego dwutlenku tytanu wartości te są jeszcze wyraźniej mniejsze. Nieoczekiwanym jest również to, że ilość dwutlenku cyny, niezbędnego do zrutyłowania, jest niemal niezależna od wielkości cząstek stosowanej miki.

W celu strącenia dwutlenku cyny nastawia się zawiesinę miki na odpowiednią wartość pH. Na ogół do tego jest odpowiednia wartość pH od około 0,5 do 3, zwłaszcza w zakresie od około 1,0 do 2,5. W ramach niniejszego wynalazku jako szczególnie korzystny okazał się zakres od około 1,5 do 2,0. Następnie wdozowuje się roztwór soli cyny równocześnie z zasadą.

Jako sól cyny można zasadniczo stosować każdą dostępną, dwu- lub czterowartościową sól cyny. Z powodu łatwej dostępności i korzystnej ceny stosuje się przede wszystkim SnCl_4 , przy czym za pomocą pięciowodzianu udają się szczególnie dobre powłoki. Również zasadę, za pomocą której podczas powlekania utrzymuje się niemal stałą wartość pH zawiesiny, dobierać można swobodnie, i tak np. można stosować ługi litowców, zwłaszcza zaś rozcieńczony ług sodowy, wodorotlenek amonowy względnie gazowy NH_3 lub ewentualnie także odpowiednie układy buforowe.

Po zakończeniu strącania dwutlenku cyny prowadzi się z reguły nadal mieszanie w ciągu paru minut w celu zapewnienia tego, że cała cyna została strącona, i wówczas zaczyna się stącanie dwutlenku tytanu. Zasadniczo następuje ono według metody omówionej w opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec DE-PS nr 20 09 566, przy czym sól tytanu, zwłaszcza TiCl_4 , wraz z zasadą wdozowuje się w podwyższonej temperaturze do zawiesiny miki. Nieoczekiwanie stwierdzono jednak, że spolegliwe tworzenie rutylu osiąga się tylko wtedy, gdy wartość pH podczas strącania wynosi nieznacznie powyżej 2,0. Korzystnymi są zatem wartości pH, które mieszczą się w takim samym zakresie, jak w przypadku stącania dwutlenku tytanu, a mianowicie w zakresie około 1,5–2,0.

Obróbka powleczonych pigmentów mikowych następuje wtedy w zwykły sposób tak, że pigment oddziela się, przemywa, suszy i następnie praży. Korzystnie w przypadku tego nowego

sposobu okazało się przy tym to, że już za pomocą dość łagodnych warunków prażenia można osiągnąć 100% zrutylowania. I tak około 30-minutowe prażenie w temperaturze około 850°C lub w warunkach równoważnej kombinacji czas/temperatura jest już wystarczające. W porównaniu ze sposobami ze stanu techniki, w których rozpowszechniona jest kombinacja czas/temperatura równa 30 minut/950°C, wynika stąd dalsze uproszczenie i potanie postępowania.

Wspomiano już, że sposobem według wynalazku można samoczynnie uzyskiwać spolegliwe grube warstwy dwutlenku tytanu, nie wbudowując dwutlenku cyny w warstwę i nie tworząc warstwy pośredniej. W niżej podanych przykładach uwidoczniono to na przykładzie pigmentów o zielonej barwie interferencyjnej, gdyż one wykazują szczególnie grubą warstwę dwutlenku tytanu. Ponieważ stącanie dwutlenku tytanu jednak można w przypadku osiągnięcia każdegożądanego punktu barwnego względnie każdejżądanej grubości warstwy przerwać, toteż według omówionego sposobu jest możliwe wytwarzanie każdegożądanego pigmentu.

Przykład I. Zawieszinę 100 g miki o wielkości cząstek 10–50 μm w 2 litrach wody zadaje się w temperaturze 75°C w ciągu 1 godziny za pomocą 3 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 10 ml stężonego kwasu solnego, przy czym przez równoczesne dodawanie rozcieńczonego ługu sodowego utrzymuje się wartość pH równą 1,8. Następnie z prędkością około 2 ml/minutę dodaje się wodny około 20%-owy wagowo roztwór TiO_4 , przy czym za pomocą rozcieńczonego ługu sodowego utrzymuje się wartość pH równą 1,6. Po osiągnięciu zielonej barwy interferencyjnej nadal miesza się w ciągu około pół godziny, pigment oddziela się przemywa wodą do odczynu pozbawionego soli, suszy i w ciągu 30 minut praży w temperaturze 850°C. Analiza rentgenowska strukturalna wykazuje, że warstwa dwutlenku tytanu występuje w 100% w postaci rutyłu.

Przykłady II-IV. Postępuje się analogicznie do przykładu I, przy czym jednak podczas stącania dwutlenku tytanu utrzymuje się wartość pH równą 1,8, 2,0 lub 2,2. Analiza rentgenowska strukturalna wykazuje, że osiąga się 100%-owe zrutylowanie.

Przykłady V-VII. Postępuje się analogicznie do przykładu I przy czym jednak temperatura zawiesiny wynosi 90°C i podczas stącania dwutlenku tytanu nastawia się wartość pH na 1,6, 1,8 lub 2,0. Analiza rentgenowska strukturalna wykazuje, że osiąga się 100% zrutylowanie.

Pigmenty z przykładów I-VII mają skład odpowiadający 39,5% wagowych miki, 60,0% wagowych TiO_2 i 0,5% wagowych SnO_2 .

Przykład VIII. Postępuje się analogicznie do przykadu I, jednak ilość soli cyny zmniejsza się do 1,5 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Otrzymuje się pigment o składzie: 39,6% wagowych miki, 60,1% wagowych TiO_2 i 0,25% wagowych SnO_2 . Analiza rentgenowska strukturalna wykazuje, że osiąga się 100% zrutylowanie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentów o połysku perłowym na osnowie powleczonych tlenkami metali łusek mikowych, przy czym w celu powlekania dwutlenkiem tytanu w postaci rutyłu na łuskach mikowych w zawiesinie wodnej strąca się zarówno dwutlenek tytanu jak i dwutlenek cyny z wodnych roztworów soli metali i pigment ten następnie przemywa, suszy i praży się, **znamienny tym**, że strącanie dwutlenku cyny kończy się przed dodaniem roztworu soli tytanu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól cyny wprowadza się w takiej ilości, aby zawartość cyny, odnosząc do wprowadzonej miki, wynosiła od około 0,25% do 1,0% wagowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wodnej zawiesiny miki w podwyższonej temperaturze dodaje się powoli roztwór soli cyny i równocześnie dodając zasadę utrzymuje się wartość pH, przy której na mice ilościowo stąca się cynę w postaci dwutlenku cyny lub uwodniony dwutlenek cyny o niestechiometrycznej zawartości wody.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwutlenek cyny strąca się przy wartości pH od około 1,5 do 2,0.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwutlenek tytanu strąca się przy wartości pH od około 1,5 do 2,0.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strącanie tlenków metali przeprowadza się w temperaturze około 50–100°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pigment ten przynajmniej w ciągu 30 minut praży się w temperaturze 850°C lub w warunkach równoważnych dla tego celu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sole metali wprowadza się czterochlorki.