



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195836
(11) (81)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 23/00

(22) Přihlášeno 08 08 75
(21) (PV 5497-75)

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

(75)
Autor vynálezu

CALETKA ROSTISLAV RNDr. CSc., ROZTOKY u Prahy,
TYMPL MILAN, KLDNO, SMETÁK FRANTIŠEK, DESNÁ,
SEHNAL KAREL, JABLONEC nad Nisou a
DOLENSKÝ JOSEF, SMRŽOVKA

(54) Způsob výroby opticky reflexních částic

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby isometrických částic kulovité formy s vysokou hodnotou indexu lomu světelných paprsků.

Účelem vynálezu je výroba reflexních částic vhodných k výrobě plošných vrstev se zvýšenou schopností odrážet světlo, například reflexních dopravních značek a označení, projekčních ploch a pod.

Dosud se k těmto účelům používají kulovité částice vyrobené ze skla, tzv. balotina. Výroba balotiny je však spojena s řadou technických potíží, především s nutností aplikace vysokých teplot při tavení skloviny. Vzhledem k požadované vysoké hodnotě indexu lomu, používá se k výrobě skloviny stejného složení kmene, jako k výrobě optických skel, který je poměrně drahý a obsahuje jedovaté sloučeniny olova. Přitom, z této skloviny vyrobená balotina nepřesahuje index lomu optického skla. Z technologie výroby balotiny jsou nejznámější následující čtyři způsoby:

- a) kulacení skleněné drti vlivem povrchového pnutí za použití izolačního média,
- b) kulacení skleněné drti ve vztahu v ohřívací zóně,

2

c) kulacení částic rozfukováním proužku tekoucí skloviny dopadající na rotující kotouč-rozdružovač.

Bližší popis uveden v literatuře: G. Greiner-Bär, Herstellung und Verwendung von Ballotini, Silikattechnik **22** (1971) č. 8 I. Horowitz, Die Herstellung von Glasperlen für technische Verwendungszwecke, Sprechsaal für Keramik, Glas, Baustoffe **108** (1975), č. 9—10.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby opticky reflexních částic podle vynálezu, při kterém se vytváří částice pravidelného kulovitého tvaru o průměru řádově 10^{-3} až 10^0 milimetru, z materiálů vytvářejících transparentní gely a vyznačujících se vysokým indexem lomu. K látkám splňujícím tyto vlastnosti patří především sloučeniny čtyřmocných přechodných prvků podskupiny titanu a křemíku. V níže uvedené tabulce jsou shrnuty tabelované hodnoty indexů lomu některých vybraných kyslíkových sloučenin uvedených prvků, pro které je v mnoha případech typický o optický dvojlom.

Sloučenina	Krystalická struktura	Index lomu
TiO ₂ (rutil)	tetragon.	2,616; 2,903
(anatas)	oktaedr.	2,554; 2,493
(brookit)	rhomb.	2,583; 2,586; 2,741
PbO	tetragon.	2,665; 2,535
SiO ₂	různá	1,4; 1,6
CaTiO ₃	rhomb.	2,34
Al ₂ O ₃ .TiO ₂		2,06; 2,35
Ca TiSiO ₅ (titanit)	monokl.	2,092; 1,970; 1,950

S ohledem na praktické využití je nutno na prvním místě jmenovat sloučeniny na bázi kysličníku titaničitýho, které mají jedny z nejvyšších hodnot indexu lomu světla, jsou bezbarvé, vyznačují se poměrně snadnou dostupností, nízkou cenou a nejsou toxické. Z roztoku, nebo solu titanové sloučeniny a želatinační přísady tvořené hexamethylen-tetraminem a/nebo karbamidem, se podle vynálezu vytvoří sférické částice hydroxidického gelu tím, že se použije roztoku a/nebo solu soli titaničité, popřípadě s přísadou soli hlinité a/nebo křemičité v prostředí s vodou nemísitelném za přítomnosti povrchově aktivní látky, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že se do roztoku a/nebo solu výše uvedených solí o koncentraci 0,5 až 5 mol/l přidává před dispergací 0,05 až 5 mol želatinační přísady na 1 mol výše uvedených solí přičemž tato přísada je tvořena hexametylen-tetraminem a/nebo karbamidem, po dispergaci se teplota směsi zvýší až ke vzniku sférických částic hydroxidického gelu, s výhodou na 60 °C, načež se získané částice popřípadě izolují a odmastí rozpouštědlem s výhodou trichloretylémem a/nebo promyjí nejprve vodným roztokem hydroxydu amonného a/nebo sodného a poté popřípadě ještě roztokem kyseliny fosforečné a/nebo suší a zahřívají při teplotě 50 až 1000 °C.

Úprava gelových částic spočívá v jejich oddělení od nevodné fáze při želatinaci v emulzi, promýváním vodou nebo roztokem vhodného elektrolytu, např. roztokem hydroxydu, chloridu nebo dusičnanu amonného. Po odstranění všech nežádoucích rozpustných látek, které nejsou konstitutivní součástí gelu, následuje sušení, např. v proudě vzduchu, a je-li to žádoucí, i zpracování při zvýšené teplotě, kdy se dosáhne odstranění zbytku hydratované vody. Tepelným zpracováním lze kromě toho ovlivnit krystalickou strukturu výsledného produktu, která má v řadě případů vliv na optické a jiné fyzikálně-chemické vlastnosti částic.

Na hydroxidický gel lze rovněž působit roztoky organických, anorganických nebo barevných sloučenin, vytvářejících se základní složkou gelu stabilní barevné komplexy typu laku.

Výhody tohoto způsobu výroby opticky reflexních částic jsou zřejmé z následujících příkladů provedení:

Příklad 1

K 1 litru vodného roztoku oxychloridu titaničitého o koncentraci 4,27 mol/l, předem ochlazeného na teplotu 10 °C s molárním poměrem Cl:Ti = 2,08, připraveným rozpouštěním bezvodého chloridu titaničitého ve vypočítaném množství vody, za neustálého promíchávání a odpařením hydrolytického chlorovodíku do uvedeného poměru Cl:Ti, se přidá směs 0,75 litru 3,5 M-hexametylentetraminu a 0,75 litru 8 M-karbamidu. Směsný roztok se intenzívně promíchá dokud nedojde k rozpuštění vytvořivší se sraženiny, načež se disperguje asi v pětinasobném objemu petroleje, obsahujícím povrchově aktivní látku, s výhodou sorbitan monooleát (technické označení SPAN-80) v množství 500 ppm. Teplota disperze se postupně zvyšuje až do 60 °C, kdy nastává želatinace dispergované fáze za vzniku pravidelných kulovitých částic transparentního hydrogelu hydroxidu titaničitého. Gelovité částice se oddělí od spojitého média, promyjí trichloretylémem a acetone, načež se vnesou do vodného roztoku amoniaku, kterým se působí v průběhu asi 3 hodin za občasných promýváních s cílem dokončení hydrolytických reakcí. Poté se z gelové fáze odstraní rozpustné reakční produkty a nezreagované složky, které tvoří součást gelu, např. opakovaným promýváním, nebo promýváním v koloně. Promytý hydrogel se vysuší, např. v proudě vzduchu při teplotě 50 až 60 °C. Přitom vzniknou transparentní částice xerogelu hydratovaného kysličníku titaničitého, vyznačují se schopností intenzívně odrážet světelné paprsky. Velikost získaných částic byla v průměru 120 mikrometrů, naměřený index lomu 1,78. Částice jako celek jeví slabě nažloutlou barvu.

Příklad 2

Částice xerogelu hydratovaného kysličníku titaničitého získané postupem popsáním v příkladu 1 o průměru velikosti 120 mikrometrů a naměřeným indexem lomu 1,78, byly v sušárně zahřívány na teplotu 110 °C po dobu pěti hodin. Průměrná velikost částice se zmenšila na 100 mikrometrů a index lomu dosáhl hodnoty 1,82.

Příklad 3

Postupováno bylo stejně jako v příkladu 1, hydrolytická kyselost byla snížena přidávkou 12,5 molárních procent hliníku ve formě roztoku hlinitanu sodného na hodnotu $Cl:Ti = 2,02$. Sférické částice získané dalším postupem uvedeným v příkladu 1 měly průměrnou velikost 86 mikronů a naměřený index lomu byl 1,68.

Příklad 4

Byl připraven roztok ze 2 l 4,3 M oxychloridu titaničitého a 1,88 kg chloridu vápenatého v 1 litru destilované vody; po promíchání byly vneseny 3 litry solu kyseliny křemičité připravené předem z 1 litru 6 M kyseliny solné, 2,5 litru roztoku vodního skla obsahujícího 2,8 M kysličníku křemičitého na litr, 0,325 litru 3,5 M hexametyléntetraminu a 0,325 litru 8 M roztoku karbidu v uvede-

ném pořadí. Získaný produkt obsahoval titan, vápník a křemík v molárním poměru 1:1:1.

Příklad 5

Na 100 g hydrogelu hydroxidu titaničitého získaného postupem podle příkladu 1 a zba-veného balastních látek opakovaným promýváním destilovanou vodou bylo působeno podobu 3 hodin kyselinou fosforečnou s postupně se zvyšující koncentrací. Počáteční koncentrace byla 0,05 molů kyseliny fosforečné v litru; konečná koncentrace byla 1 mol kyseliny fosforečné na litr. Po izolaci hydrogelu od přebytku kyseliny fosforečné a po promytí destilovanou vodou do pH 3 byl produkt vysušen.

Získané částice o průměrné velikosti 120 mikrometrů byly transparentní při prohlídce v procházejícím světle mikroskopu, částice jako celek ve zkumavce pak čistě bílé.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby opticky reflexních částic dispergací vodného roztoku a/nebo solu soli titaničité popřípadě s přísadou soli hlinité a/nebo křemičité v prostředí s vodou nemísitelném za přítomnosti povrchově aktivní látky, vyznačující se tím, že se do roztoku a/nebo solu výše uvedených solí o koncentraci 0,5 až 5 mol/l přidává před dispergací 0,05 až 5 mol želatinační přísady na 1 mol výše uvedených solí, přičemž tato přísada je tvořena hexametyléntetraminem a/nebo karbamidem, po dispergaci se teplota směsi zvýší až ke vzniku sférických částic hydroxidického gelu, s výhodou na 60 °C, načež se získané částice popřípadě izolují a odmastí rozpouštědlem s výhodou trichortylénem a/ne-

bo promyjí nejprve vodným roztokem hydroxidu amonného a/nebo sodného a poté popřípadě ještě roztokem kyseliny fosforečné a/nebo suší a zahřívají při teplotě 50 až 1000 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se částice promyjí vodou až do odstranění balastních látek z gelu hydroxidu titaničitého.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačující se tím, že se na promytý gel působí roztoky anorganických nebo organických barviv.

4. Způsob podle bodu 1 až 3 vyznačující se tím, že se promyté částice zahřívají na teplotu 100 až 1000 °C.