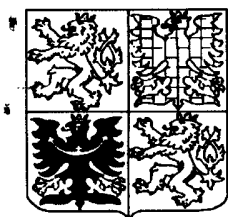


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 01.09.94
(32) 02.09.93
(31) 93/4329613
(33) DE
(40) 15.03.95

(21) 2107-94

(13) A3

6(51)

C 09 C 1/36
C 09 C 1/00
C 08 K 9/02

(71) MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTER HAFTUNG, Darmstadt, DE;

(72) Schraml-Marth Matthias, Zwingenberg, DE;

(54) **Povrchově modifikované pigmenty, způsob jejich
výroby, plastový systém s jejich obsahem a jejich
použití pro inhibici žloutnutí plastů**

(57) Jsou popsány povrchově modifikované pigmenty založené na pigmentech tvořených oxidem titaničitým, nebo destičkovitých substrátech povrstvených oxidem titaničitým, které jsou dodatečně povrstveny vrstvou skládající se z boritanů kovů alkalických zemin a/nebo podvojných boritanů alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin. Tyto pigmenty se vyrábějí tak, že se k vodnému roztoku pigmentu tvořeného oxidem titaničitým nebo destičkovitým substrátem povrstveným oxidem titaničitým současně přidá vodorozpustná sůl alkalického kovu a/nebo kovů alkalických zemin a vodorozpustná sloučenina boru a kyslíku za podmínek, které vedou k vyloučení boritanu nebo podvojného boritanu, načež se takto povrstvený pigment oddělí, promyje a popřípadě vysuší nebo vyžihá. Řešení se také týká plastového systému obsahujícího výše popsané pigmenty a použití těchto pigmentů pro inhibici žloutnutí plastů.

01 IX 9	00310	015113	č.j.
---------	-------	--------	------

Povrchově modifikované pigmenty, způsob jejich výroby, plastový systém s jejich obsahem a jejich použití pro inhibici žloutnutí plastů

Oblast techniky

Vynález se týká povrchově modifikovaných pigmentů, které jsou založeny na pigmentech tvořených oxidem titaničitým nebo destičkovitých substrátech povrstvených oxidem titaničitým. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto povrchově modifikovaných pigmentů, plastových systémů s jejich obsahem a použití těchto pigmentů pro inhibici žloutnutí plastů.

Dosavadní stav techniky

Plasty použitelné v technice obsahují pro zlepšení svých uživatelských vlastností zpravidla celou řadu přísad, jako jsou například změkčovadla, plniva, stabilizátory a antioxidanty, lubrikanty a separační prostředky, anti-statika, barvicí činidla a jiné.

Přitom často dochází k nežádoucím vzájemným účinkům, zejména mezi barvicími činidly na jedné straně a stabilizátory a antioxidanty na druhé straně, které jsou pravděpodobně způsobeny tím, že molekuly stabilizátoru a/nebo antioxidantu difundují na povrch částic pigmentu a na tomto místě podléhají reakci způsobující žloutnutí. Tato reakce probíhá často i ve tmě. Takové reakce spojené se žloutnutím vedou zejména u pigmentů se světlými barevnými odstíny k nehezkým efektům, které značně zhoršují estetický dojem výsledného plastového systému.

Návrhy na odstranění reakce vedoucí ke žloutnutí, které jsou známy z dosavadního stavu techniky, mají sice za

následek zlepšení odolnosti vůči žloutnutí, až dosud se však nepodařilo úplně žloutnutí plastů potlačit. Tak například v EP 0 492 223 je popsán způsob, při němž se reaktivita oxidu titaničitého snižuje silanizací povrchu pigmentu. Také nanášení dalších vrstev oxidů kovů má při použití barevných oxidových vrstev nevýhodu v tom, že se zcela změní barvicí vlastnosti podkladového pigmentu povrstveného oxidem titaničitým a kromě toho vykazuje takto získaná povrchová vrstva oxidu kovu často stejně vysokou reaktivitu povrchu.

Ani zpracování vrstvy oxidu titaničitého titanátem kovu alkalických zemin a následující kalcinace, což je postup známý z EP 0 520 313, nevede k úplnému potlačení reakce spojené se žloutnutím u pigmentovaných plastů.

Úkolem tohoto vynálezu bylo proto vyvinout povrchově modifikované pigmenty na bázi oxidu titaničitého, které by po zapracování do plastů ani po dlouhé době nevedly k reakci spojené se žloutnutím.

Podstata vynálezu

S překvapením se nyní zjistilo, že pigmenty tvořené oxidem titaničitým nebo pigmenty na bázi destičkovitých substrátů povrstvených oxidem titaničitým, které jsou povrstveny vrstvou skládající se z boritanů kovů alkalických zemin a/nebo podvojných boritanů alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin, výrazně potlačují reakci spojenou se žloutnutím v plastech.

Předmětem tohoto vynálezu jsou tedy povrchově modifikované pigmenty založené na pigmentech tvořených oxidem titaničitým nebo destičkovitých substrátech povrstvených oxidem titaničitým, jejichž podstata spočívá v tom, že jsou dodatečně povrstveny vrstvou skládající se

z boritanů kovů alkalických zemin a/nebo podvojných boritanů alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin.

Předmětem vynálezu je dále způsob výroby těchto pigmentů, jehož podstata spočívá v tom, že se k vodné suspenzi pigmentu tvořeného oxidem titaničitým nebo destičkovitým substrátem povrstveným oxidem titaničitým současně přidá vodorozpustná sůl alkalického kovu a/nebo kovů alkalických zemin a vodorozpustná sloučenina boru a kyslíku za podmínek, které vedou k vyloučení boritanu nebo podvojného boritanu, načež se takto povrstvený pigment oddělí, promyje a popřípadě vysuší nebo vyžihá.

Předmětem vynálezu je dále také použití pigmentů podle vynálezu k inhibici žloutnutí v plastech.

Jako vhodné substráty pro dodatečné povrstvování je možno uvést jednak opakní nedestičkovité pigmenty tvořené oxidem titaničitým, kterých se v širokém měřítku používá jako pigmentové běloby a jednak také transparentní nedestičkovité typy oxidu titaničitého o průměru částic pod 100 nm, kterých se stále více používá v kosmetice a technických oborech jako UV-absorbérů.

Pigmenty podle vynálezu jsou tedy založeny také na nedestičkovitých pigmentech tvořených oxidem titaničitým s průměrem částic 1 až 10000 nm. Jako základové substráty jsou vhodné zejména destičkovité a přednostně průhledné nebo poloprůhledné substráty, například z vrstevnatých silikátů, jako je slída, mastek, kaolin, ze skla, oxidu křemičitého, dále pak keramické vločky, syntetické beznosičové destičky a jiné srovnatelné minerály.

Kromě toho přicházejí v úvahu také kovové destičky, jako například hliníkové destičky nebo destičkovité oxidy

kovů, například destičkovitý oxid železa nebo oxychlorid vizmutu. Destičkovité substráty mají obvykle tloušťku v rozmezí od 0,1 do 5 μm a zejména od 0,2 do 4,5 μm . Velikost obou dalších rozměrů činí obvykle 1 až 250 μm a zejména 2 až 200 μm .

Vylučování oxidu titaničitého na destičkovitých substrátech se v zásadě může provádět dvěma postupy, síranovým postupem, který je popsán v DE 14 67 468 a chloridovým postupem, který je popsán v DE 20 09 566. Při obou těchto postupech se na destičkovitém substrátu vylučuje oxid titaničitý ve formě anatasové modifikace. Způsob vylučování rutilové modifikace oxidu titaničitého je popsán v DE 22 14 545. Rutilová modifikace má ve srovnání s anatasovou modifikací vyšší index lomu, takže destičkovité substráty povrstvené rutilem mají podstatně vyšší lesk než pigmenty na bázi slídy povrstvené oxidem titaničitým anatasového typu, a proto se jim často dává přednost.

Způsob povrstvování substrátu oxidem titaničitým uvedený v tomto popisu má pouze povahu příkladu, jehož jediným úkolem je blíže objasnit vynález. Může se však použít i jiných postupů, které zde nejsou explicitně popsány (například postupu CVD). Pokud se neprovádí žádný další zpracovatelský stupeň, obvyklým způsobem se substrát po povrstvení oxidem titaničitým oddělí, promyje a popřípadě vysuší nebo vyžihá.

Destičkovité substráty se také mohou nejprve povrstvit jednou nebo více jinými vrstvami oxidů kovů, například oxidu chromu, oxidu železa, oxidu zirkonu, oxidu hliníku, oxidu cínu a/nebo dalších oxidů kovů, před tím, než se nanáší vrstva oxidu titaničitého. Poněvadž tento postup nevyžaduje použití vysokých střižních sil, hodí se výborně pro povrstvování pigmentů s perleťovým leskem.

Může se používat všech obvyklých pigmentů s perleťovým leskem, například slídových pigmentů povrstvených barevnými nebo bezbarvými oxidy kovů, jako je oxid titaničitý, oxid železitý, oxid ciničitý, oxid chromitý nebo oxid zinečnatý apod., samotnými nebo ve směsi, v podobě jednotné vrstvy, nebo na sobě uspořádaných vrstev. Takové pigmenty jsou například známy z německých patentů a patentových přihlášek č. 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 502 a 32 35 017 a jsou na trhu dostupné například pod obchodním označením Iriodin^(R) (E. Merck, Darmstadt, SRN).

Přednostně se jako podkladových substrátů používá pigmentů, které pod vrstvou oxidu titaničitého neobsahují více než dvě vrstvy a zejména které obsahují pouze jednu nebo žádnou další vrstvu oxidu kovu.

Pro zhotovení vrstvy boritanu kovu alkalických zemin nebo boritanu alkalického kovu se k vodné suspenzi nedestičkovitého oxidu titaničitého nebo destičkovitého substrátu povrstveného oxidem titaničitým přidá vodorozpustná sůl kovů alkalických zemin nebo směs vodorozpustných solí kovů alkalických zemin a/nebo alkalických kovů a vodorozpustná sloučenina boru a kyslíku.

Jako vhodné soli kovů alkalických zemin a soli alkalických kovů je možno mj. uvést chloridy kovů alkalických zemin a alkalických kovů a dále též dusičnany kovů alkalických zemin a alkalických kovů a jiné vodorozpustné sloučeniny. Jako sloučeniny boru a kyslíku přicházejí v úvahu především soli polyboritých kyselin. Jedná se zejména o boritany alkalických kovů, poněvadž tyto sloučeniny obvykle vykazují dobrou rozpustnost ve vodě.

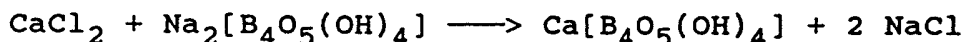
Zejména je vhodný tetraboritan dvojsodný, tj. borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$).

Teplota reakčního roztoku není příliš kritická a obvykle se pracuje v rozmezí od 20 do 80 °C. Doporučuje se však provádět srážení při poněkud vyšších teplotách, přednostně 40 až 80 °C, poněvadž rozpustnost boraxu stoupá s teplotou rozpouštědla. Vylučování se obvykle provádí při pH v rozmezí od 3 do 12.

Při povrstvování se vodná suspenze oxidu titaničitého nebo destičkovitého substrátu povrstveného oxidem titaničitým současně mísí s vodným roztokem solí alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a boritanů. Díky slabě bázičkému charakteru boritanů dochází popřípadě k mírnému nárůstu hodnoty pH, která se může snadno udržovat na konstantní úrovni přidáváním zředěných kyselin, přednostně minerálních kyselin, zejména kyseliny chlorovodíkové.

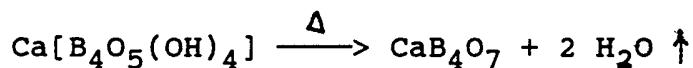
Soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin a boritan se přednostně přidávají v takových molárních poměrech, které odpovídají stechiometrii srážejícího se boritanu. Tak se tedy například používá 2 mol oxidu boritého a 1 mol oxidu vápenatého při srážení sloučeniny se sumárním vzorcem CaB_4O_7 , tj. $\text{CaO} \times 2 \text{ B}_2\text{O}_3$ nebo 3 mol oxidu boritého a 2 mol oxidu vápenatého při srážení sloučeniny se sumárním vzorcem $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, tj. $2 \text{ CaO} \times 3 \text{ B}_2\text{O}_3$. Molární poměr soli alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin k boritanu je přednostně v rozmezí od 1:1 do 1:3.

Použije-li se 1 mol chloridu kovu alkalických zemin a 1 mol tetraboritanu alkalického kovu, je možno probíhající reakci znázornit následující rovnicí:



Boritany kovů alkalických zemin a podvojně boritany kovů alkalických zemin a/nebo alkalických kovů jsou obtížně rozpustné a případně i nerozpustné, takže dochází k vysrážení výše jmenovaných sloučenin na substrátu. Takto dodatečně povrstvený pigment se oddělí, promyje a popřípadě vysuší nebo vyžihá.

Během sušení a zvláště pak během kalcinace při teplotách nad 500 °C, přednostně 800 až 1000 °C, dochází u pigmentů povrstvených boritanem k mnohastupňovému dehydratačnímu procesu, který má za následek jednak vytvoření krystalické modifikace oxidu titaničitého s vysokým indexem lomu světla a jednak vytvoření tenké vrstvy krystalického boritanu kovů alkalických zemin nebo podvojně boritanu kovů alkalických zemin nebo alkalických kovů. Tento postup lze například charakterizovat následující rovnicí:



Srážení se přednostně provádí tak, aby se po vyžihání získala relativně tenká vrstva boritanu kovů alkalických zemin nebo alkalického kovu. Tato vrstva má tloušťku několika nanometrů, aby vůbec nedošlo nebo aby došlo jen k nepodstatnému ovlivnění optických vlastností substrátu krycí vrstvou o takové tloušťce. Takové ovlivnění optických vlastností je často nežádoucí. Hmotnostní podíl nanesené vrstvy boritanu, vztažený na pigment podle vynálezu, je přednostně v rozmezí od 0,1 do 20 % hmotnostních, zejména od 0,2 do 10 % hmotnostních.

Plasty či plastové systémy, které jsou pigmentovány pigmenty podle vynálezu, vykazují ve srovnání s jinými

metodami stabilizace odolnost proti jakémukoliv žloutnutí i po dlouhé době.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

10,7 kg slídy s velikostí částic 5 až 15 μm se suspenduje ve 280 l vody a hodnota pH suspenze se nastaví na 2,2. Potom se ke vzniklé suspenzi přidá rychlostí asi 16 l/h vodný, asi 30% roztok chloridu titaničitého, přičemž hodnota pH se udržuje na 2,2 přidáváním přibližně 30% roztoku hydroxidu sodného. Po získání stříbřité bílého interferenčního zbarvení se dávkování přeruší a produkt se ještě půl hodiny míchá.

Potom se hodnota pH nastaví zředěným roztokem hydroxidu sodného na 6,7, přičemž se současně, rychlostí 15 l/h, přidává roztok 882 g boraxu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$) v 15 l vody a roztok 350 g dihydrátu chloridu vápenatého v 15 l vody. Reakční produkt se odfiltruje, vysuší a vyžihá při 850 °C.

P ř í k l a d 2

Srovnávací příklad (EP 0 520 313)

Podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 1, se nejprve vyrobí stříbřité bílý pigment s perleťovým leskem.

Po nastavení hodnoty pH zředěným roztokem hydroxidu sodného na 9 se současně přidává roztok 410 g dihydrátu chloridu vápenatého v 10 l vody a 0,6 l 30% peroxidu vodíku v 9,4 l vody rychlostí 15 l/h. Reakční produkt se odfiltruje, vysuší a vyžihá při 850 °C.

P ř í k l a d 3

Srovnávací příklad (EP 0 520 313)

Podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 1, se nejprve vyrobí stříbřitě bílý pigment s perleťovým leskem.

Potom se přidá 0,63 kg šťavelanu sodného v pevné formě ($\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$), přičemž hodnota pH vzroste z 2,2 na 4,5. Potom se rychlostí 15 l/h přidává roztok 0,63 kg dihydrátu chloridu vápenatého v 15 l vody, přičemž hodnota pH se v podstatě udržuje na konstatní hodnotě. Reakční produkt se odfiltruje, vysuší a vyžihá při 850 °C.

P ř í k l a d 4

Srovnávací příklad

Postupuje se způsobem popsaným v příkladu 1 a vyrobí se stříbřitě bílý pigment s perleťovým leskem. Vzniklý produkt se bez dodatečného povrstvování odfiltruje a vyžihá při 850 °C.

P ř í k l a d 5

11 kg slídy s velikostí částic 5 až 15 μm se suspenduje ve 280 l vody a hodnota pH suspenze se nastaví na 2,2. Potom se ke vzniklé suspenzi přidá rychlostí asi 16 l/h

vodný, asi 30% roztok chloridu titaničitěho, přičemž hodnota pH se udržuje na 2,2 přidáváním přibližně 30% roztoku hydroxidu sodného. Po získání stříbřitě bílého interferenčního zbarvení se dávkování přeruší a produkt se ještě půl hodiny míchá.

Potom se hodnota pH nastaví zředěným roztokem hydroxidu sodného na 6,7, přičemž se současně, rychlostí 15 l/h, přidává roztok 600 g boraxu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$) v 15 l vody a roztok 235 g dihydrátu chloridu vápenatého v 15 l vody. Reakční produkt se odfiltruje, vysuší a vyžihá při 850 °C.

Stanovení reaktivity povrchu

Aby se dokázalo, v jaké míře vedou povrstvené pigmenty v plastových systémech ke žloutnutí, použije se následujícího zkušebního postupu:

Naváží se 150 mg pigmentu, který se smíchá s 5 ml 1% roztoku propylgallátu ve 2-propanolu, směs se protřepe a nechá 15 minut stát. Po převedení do speciální kulaté kyvety se směs nechá 1 minutu odstát a pomocí měřicího zařízení Johne & Reilhofer se při 45 °/0 ° stanoví hodnota CIE-Lab. Pro zjištění srovnávací hodnoty (slepý pokus) se 150 mg pigmentu suspenduje v 5 ml 1-propanolu a provede se výše uvedené měření. Hodnota naměřená s propylgallátem se koriguje na hodnotu ze slepého pokusu.

Jako měřítko reaktivity povrchu se považuje změna b-hodnoty (přesunu základního zbarvení dožluta). Velká kladná b-hodnota představuje přitom silné zežloutnutí. Pokud se b-hodnota nezmění, není pozorováno žádné zežloutnutí.

T a b u l k a 1

P ř í k l a d

	1	2	3	4	5
Δb	- 0,1	1,5	5,8	15,0	0,3

Výsledky měření, které jsou uvedeny v tabulce 1 jasně ukazují, že pomocí pigmentů podle vynálezu se úplně potlačí žloutnutí plastů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

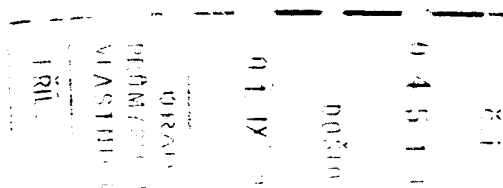
1. Povrchově modifikované pigmenty, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že jsou tvořeny pigmenty
tvořenými oxidem titaničitým nebo destičkovitými substráty
povrstvenými oxidem titaničitým, které jsou dodatečně
povrstveny vrstvou skládající se z boritanů kovů alkalických
zemín nebo podvojných boritanů alkalických kovů a/nebo
kovů alkalických zemín.

2. Způsob výroby povrchově modifikovaných
pigmentů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že se k vodné suspenzi pigmentu tvořeného oxidem
titaničitým nebo destičkovitým substrátem povrstveným oxidem
titaničitým současně přidá vodorozpustná sůl alkalického
kovu a/nebo kovů alkalických zemín a vodorozpustná
sloučenina boru a kyslíku za podmínek, které vedou
k vyloučení boritanu nebo podvojného boritanu, načež se
takto povrstvený pigment oddělí, promyje a popřípadě vysuší
nebo vyžihá.

3. Povrchově modifikované pigmenty podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že podíl boritanu,
vztažený na celý pigment, činí 0,1 až 20 % hmotnostních.

4. Povrchově modifikované pigmenty podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že destičkovitým
substrátem je slída.

5. Povrchově modifikované pigmenty podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že destičkovitým
substrátem jsou vločky oxidu křemičitého.



6. Povrchově modifikované pigmenty podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že destičkovitým substrátem je pigment s perleťovým leskem.

7. Povrchově modifikované pigmenty podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sloučeninou boru a kyslíku je sůl polyborité kyseliny.

8. Povrchově modifikované pigmenty podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sloučeninou boru a kyslíku je tetraboritan dvojsodný.

9. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin a sloučeniny boru a kyslíku používá v molárních množstvích.

10. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se dodatečné povrstvování provádí při teplotách v rozmezí od 20 do 80 °C.

11. Plastový systém, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje povrchově modifikované pigmenty podle nároku 1.

12. Použití povrchově modifikovaných pigmentů podle nároku 1 pro inhibici žloutnutí plastů.

~~11-11-11-11-11~~

1/