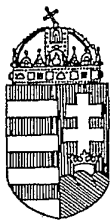


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLmányi
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

204 545 B

(21) A bejelentés száma: 2580/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 02. 23.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 38 06 214 1988. 02. 26. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 89/00167
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 89/08131

(51) Int. Cl.⁵

C 09 C 1/20

(40) A közzététel napja: 1990. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 01. 28. SZKV 92/01

(72) Feltalálók:

dr. Ressler, Ingrid, Goslar (DE)
Adrian, Gerhard, Goslar (DE)
Horn, Walter, Langelsheim (DE)

(73) Szabadalmas:

Dr. Hans Heubach GmbH. und Co. KG,
Langelsheim (DE)

(54) **Eljárás krómsárga és molibdátvörös pigmentek előállítására**

(57) KIVONAT

Eljárás krómsárga- és molibdátvörös pigmentek, különösen ólomkromát- és ólommolibdát pigmentek előállítására, amelyeknek savban oldódó ólomtartalmuk legfeljebb 0,5 t%. Az eljárásra jellemző, hogy ólomionok kromát-, illetve molibdát-sóval történő kicsapással előállított, fémoxiddal és/vagy kovasavval ismert módon előstabilizált krómsárga- vagy molibdátvörös pigmentet

– első lépésben önmagában ismert módon vízben vízüveggel diszpergálnak, a kapott szuszpenziót 80–95 °C-ra melegítik és további vízüveg adagolása mellett 3–5 órán át ezen a hőmérsékleten tartják, miközben a pH-értékét híg kénsav adagolásával 8,5 és 10,5 közötti értéken tartják, ily módon a pigment száraz tömegére vonatkoztatva 2–40 t% SiO₂-t tartalmazó tömör, amorf kovasav bevonatot alakítva ki, majd utána egy

– másik lépésben 0,1–10 t% Sb₂O₃-t és 0,1–10 t% SiO₂-t tartalmazó egy vagy több antimon-oxid/kovasav réteg kialakítására a szuszpenzióhoz antimon-klorid oldatot adnak, és az elegyet 15–40 percen át keverik, miközben a pH-értéket karbonát-oldat adagolásával 5,0 és 7,0 közötti értéken tartják, ezt követően újabb vízüveg adagolásával a pH-értéket 6,5 és 8,5 közötti értékre beállítják, és kívánt esetben az antimonoxid/kovasav-réteg felvitelét a második lépés szerint egyszer vagy többször ismétlik,

– végül a bevont pigmentet vízben oldható alumínium-só oldattal és/vagy polifoszforsav-alkálifémsó oldatával és oldható alkáliföldfémsó elegyét tartalmazó oldatával utókezelik.

A találmány javított krómsárga és molibdátvörös pigmentek, különösen olyan ólomkromát pigmentek előállítására vonatkozik, amelyeknek az alapja a Coluor Index 3. kiadásában (1971)

ólomkromát C. I. Pigment Yellow 34, CONST. No. 77600,

ólomszulfokromát C. I. Pigment Yellow 34, CONST. No. 77603,

és részben ólom-szulfáttal módosított ólomkromát/ólommolibdát

C. I. Pigment Red 104, CONST. No. 77605.

A fenti krómsárga- és molibdátvörös pigmentek tulajdonságai állandóságának javítására a szabadalmi-irodalom számos eljárást ír le. Így például kovásv, illetve szilikát és/vagy különböző fémhidroxidok pigmentrészecskékre történő kicsapásával a pigment időjárás- és fényállóságát javítják. A krómsárga- és molibdát-pigmentek időjárással és fénnel szembeni állóságának szembetűnő javulása azzal érhető el, hogy három vegyértékű antimon-oxidot csapatnak le a pigmentre (12 24 858 számú német szövetségi köztársasági szabadalmi leírás). A három vegyértékű antimonvegyület alkalmazása során a pigmentrészecskék felületén az öt vegyértékű króm részben három vegyértékű krómmá redukálódik, ami nyilvánvalóan a pigmentfelület stabilizálását és az időjárás- és fényállóság javulását eredményezi. Hátrányos azonban, hogy a három vegyértékű zöld krómvegyület a szín ragyogását csökkenti.

Az 1 253 384. számú német szövetségi köztársasági szabadalmi leírásban stabilizáló komponensként antimon(III)-vegyületeket és a fluorkovásv oldható sóit, illetve antimon(III)-ionokat, fluorionokat és szilikácionokat tartalmazó, vízben oldódó sókat javasolnak; ezzel a molibdátvörös-, illetve molibdátmarancs-pigmentek kénsav elleni állóságát kívánják növelni.

A 27 06 545 és a 27 35 867 számú német szövetségi köztársasági szabadalmi leírások ólomkromát-pigmentek SO_2 -állóságának növelésére vonatkoznak; oly módon járnak el, hogy a pigmentrészecskékre cinkmetafoszfátot, illetve cériummetafoszfátot csapatnak ki. A DIN 50 018 számú NSZK-szabvány (Kesternich) szerint mérve így legfeljebb 5 ciklusnak megfelelő SO_2 -állóságot érnek el. Az intézkedés azonban a pigment hőállóságát nem javította oly mértékben, hogy például a pigment műanyagrendszerbe történő bedolgozásakor ne sötétedett volna meg lényegesen.

A krómpigmentek hőállóságának javítására a 3 370 971 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (= 1 592 943 számú német szövetségi köztársasági szabadalmi leírás) 2–40 t%-ot kitevő, homogén, amorf szilikátréteg felvitelét ismerteti vizet nátrium-szilikát-oldatból kiindulva, ezt híg kénsav-oldattal semlegesítve kicsapják a szilícium-dioxidot, ezt követően még alumínium-oxid-réteget visznek fel legfeljebb 2 t% mennyiségben.

Ezt az eljárást többszörösen módosították. Az

1 807 891. számú német szövetségi köztársasági és a 3 639 133 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint például nagynyomású homogenizátort alkalmaznak, amelynek nagy nyíróerője a pigmentet – bevonás előtt – primer részecskékké diszpergálják, így a védőbevonat nagyon egyenletesen jön létre az egyes részecskéken.

A 19 52 537 és a 19 52 538 számú német szövetségi köztársasági közrebocsátási iratban olyan eljárásokat ismertetnek, amelyek segítségével 175 °C-ig stabil ólomkromát-pigmentek nyerhetők.

A 3 798 045 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint antimon-, ón- vagy mangánvegyületekkel parciálisan redukált pigmenteket tömör amorf kovásvval és alumínium-oxiddal vonnak be, a végtermék hő- és fényállósága igen jó. A pigmentek hátránya, hogy a részbeni redukálás, azaz az öt vegyértékű króm három vegyértékű krómmá alakulása következtében a szín ragyogása észrevehetően csökken.

A 4 017 328 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a tulajdonképpeni kicsapítás előtt kis mennyiségű szilícium-dioxidot és fémhidroxidot adagolnak, és az így nyert alappigmentet ismert módon (3 370 971 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) tömör amorf kovásvból és alumínium-oxidból álló bevonattal látják el. A kapott pigmenteknek jó fényállóságot, vegyszerállóságot és hőállóságot igazolnak. Az alappigmentek stabilizálására a 4 017 328 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban egyéb fémek hidroxidjai mellett az antimonhidroxidot is javasolják.

Ahogy már említettük, az úgynevezett kissé redukált (részben redukált, pre-darkened) kromátpigmentek előállítására antimon(III)-vegyületeket használnak. A részbeni redukálás azonban eleve „koszos”, nem színtiszta pigmentet eredményez, a pigment színének ragyogása nem megfelelő.

Bebizonyosodott továbbá, hogy az ismert eljárások segítségével nem lehet olyan pigmentet előállítani, amely nemcsak a külső tényezőkkel szemben jó ellenállóságot és emellett tiszta színű ragyogást mutat, hanem a savban oldódó ólom szélsőségesen kis részaránya iránti követelménynek is eleget tesz (a DIN/ISO 6713 számú szabvány szerint 0,5% vagy ennél kevesebb).

A találmány feladata tehát olyan krómsárga- és molibdátvörös-pigmentek, különösen ólomkromát- és ólommolibdát-pigmentek előállítására irányuló eljárás kidolgozása volt, amelyek hőállóak, tiszta színben ragyognak, hővel, fénnel, savval és lúggal szemben jó állóságúak, savban oldódó ólomtartalmuk (DIN/ISO 6712 szerint) 0,5% vagy ennél kisebb. Ezt a feladatot azzal oldottuk meg, hogy ólomionok kromát-, illetve molibdát-sóval történő kicsapással előállított, fénoxid- és/vagy kovásvval ismert módon előstabilizált krómsárga vagy molibdátvörös-pigmentet

– első lépésben vízben vízüveggel diszpergáljuk, a kapott szuszpenziót 80–95 °C-ra melegítjük és további vízüveg adagolása mellett 3–5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, miközben pH-értékét híg kénsav ada-

golásával 8,5 és 10,5 közötti értéken tartjuk, majd utána egy

– másik lépésben a szuszpenzióhoz antimon-klorid-oldatot adunk, és az elegyet 15–40 percen át keverjük, miközben a pH-értéket karbonátoldat adagolásával 5,0 és 7,0 közötti értéken tartjuk, ezt követően újabb vízűveg adagolásával a pH-értéket 6,5 és 8,5 közötti értékre állítjuk, és kívánt esetben az antimonoxid/kovászav-réteg felvitelét a második lépés szerint egyszer vagy többször ismételjük,

– végül a bevont pigmentet oldható alumíniumsó oldatával és/vagy polifoszforsav-alkálifémsó és oldható alkáliföldfémsó oldatával utókezeljük.

Az utókezelés hatására a szilikát/fém/szilikát-rétegek flokkulálódnak és stabilizálódnak, ami növeli a bevont komponensek idegen befolyásokkal szembeni ellenállóságát. A leírt utókezelés a pigment szűrhetőségét is javítja.

A tanulmány szerinti eljárással hőálló, szintiszta krómsárga és molibdátvörös pigmentek állíthatók elő, amelyek hő, időjárás, fény, sav és lúg behatásával szemben ellenállóak. A 3 639 133, 3 798 045, 4 017 328, illetve a 4 059 459 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetett pigmentekhez viszonyítva főleg a hőstabilitásuk jobb. Figyelemre méltó továbbá az a tény, hogy a javított hőállóságú pigmenteknek tisztán ragyogó színük van, ami antimonoxiddal stabilizált ólomkromát-pigmentek esetén példátlan. Ahogy már említettük, a DIN/ISO 6713 számú szerinti savoldhatóságot 0,5 t%-nál kisebb mennyiségű ólomra sikerült csökkenteni. Az SO_2 -állóság kimutatására szolgáló Kesternich-féle tesztben a találmány szerint előállított pigmentekkel 10 ciklust vagy még ennél is többet értünk el anélkül, hogy az alkid-melamin-bevonat színáryalata észrevehetően elszíneződött volna. A 3 639 133, 3 929 500, 3 798 045 és 4 017 328, illetve 4 059 459 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások szerint előállított pigmentek esetén színváltozás nélkül legfeljebb 3-4 ciklus volt elérhető (1. táblázat).

Az idegen befolyásokkal szembeni ellenállóság és a savban oldódó ólom DIN/ISO 6713 szabvány szerint mért mennyiségének csökkentése a részecskékre felhordott fém/kovászav-rétegek találmány szerinti tömörítésére vezethető vissza, ami elektronmikroszkópos felvételekkel egyértelműen igazolható. 225 000-szeres nagyítással készült felvételek (JOEL 200 kV elektronmikroszkóp) azt mutatják, hogy – a szokásos SiO_2 -réteggel ellátott pigment részecskékhöz viszonyítva – a találmány szerinti pigmentek bevonata kompaktabb, tömörebb.

A találmányt az alábbi példákkal közelebről ismertetjük.

1. példa

200 g ólomszulfokromát-pigmentet (C. I. Pigment Yellow 34, CONST. No. 77 603) ismert módon, például 3 370 971 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint kis mennyiségű alkálifémszilikáttal és/vagy fémoxiddal stabilizálunk, majd a stabi-

lizált pigmentet 3 liter vízben feliszapoljuk, 20 g 27 t% SiO_2 -t tartalmazó vízűveget (vízben 1:10) adunk hozzá és az elegyet nagynyomású homogenizátorban homogenizáljuk. A kapott szuszpenziót 80 °C-ra melegítjük, és 5 óra alatt 80 g 21 t% SiO_2 -t tartalmazó vízűveg-oldatot (vízben 1:10) folytatunk hozzá. Ez alatt az idő alatt 1:50 hígítású kénsavval a pH-értéket 9,5-ön tartjuk.

Ezt követően a pH-t 8,0-ra csökkentjük, és az elegyhez 24 g 25 t%-os antimon-klorid-oldatot adunk, eközben a pH-értéket 1:10 hígítású nátrium-karbonát-oldattal 6,0 körül tartjuk. 30 perces keverés után 4 g 27 t% SiO_2 -t tartalmazó nátronvízűveg-oldatot (vízben 1:10) folytatunk az elegyhez, aminek során a pH-érték 7,5-re áll be.

Utókezelés céljából 17 g bárium-kloridot a hűsszoros mennyiségű vízben oldunk, az oldatot adagoljuk, ezt követően 8 g láncszerűen kondenzált, oldható polifoszfát tízszeres vízmennyiséggel készített oldatát adjuk a szuszpenzióhoz, a végső pH-érték 7,5.

A bevont pigmentet szűrjük, sómentesre mossuk, 100 °C hőmérsékleten szárítjuk és a szokásos berendezésekben őrljük.

2. példa

Az 1. példa szerinti ólomszulfokromát-pigment 200 g-ját az 1. példában leírtak szerint kezeljük, az antimon-oxidos stabilizálást azonban az alábbiak szerint módosítjuk. A pH 8-ra beállított szuszpenzióhoz 12 g 25 t%-os antimon-klorid-oldatot adunk, nátrium-karbonát-oldat adagolásával a pH-t 6-on tartjuk. Az elegyet 30 percen keresztül keverjük, majd 2 g nátronvízűveg 20 ml vízzel készített oldatát adjuk hozzá (ez az 1. példában alkalmazott mennyiségnek a fele), a végső pH-érték 7,3. A műveletet második lépésben azonos mennyiségű antimon-klorid-oldattal és vízűveg-oldattal megismételjük. 30 perces keverés után a pigmentet 7 g alumínium-szulfát 70 ml vízzel készített oldatával utókezeljük. A végső pH-értéket 10 t%-os nátrium-karbonát-oldattal 7,5-re állítjuk be. A feldolgozást az 1. példa szerint végezzük.

Ragyogóan szintiszta, hőálló krómsárga-pigmenteket kapunk, amelyek idegen tényezőkkel szemben igen ellenállóak, a DIN/ISO 6713 szabvány szerint mért savban oldódó ólomtartalmuk igen alacsony.

A csatolt táblázatban a találmány szerint előállított pigmentek (1) és (2) legfontosabb felhasználási tulajdonságait foglaltuk össze.

Összehasonlító pigmentek:

(0) kereskedelmi ólomszulfokromát, közepesen stabilizált,

(3) ólomszulfokromát 4 t% Al_2O_3 , 20 t% SiO_2 , 2 t% Al_2O_3 rétegekkel, a 4 059 459 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint,

(4) ólomszulfokromát, 4 t% SiO_2 /r t% Sb_2O_3 -mal stabilizálva, az 1 224 858 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás szerint.

3. példa

200 g molibdátvörös pigmentet (C. I. Pigment Red 104, CONST. No. 77 605) a szokásos módon (4 059 459 számú amerikai egyesült államokbeli sza-

badalmi leírás, 1 224 858 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás) alkálifémszilikát és/vagy fénoxid felhasználásával stabilizálunk. A pigmentet szűrjük, sómentesre mossuk, majd 3 liter vízben feliszapoljuk és 20 g 21 t% SiO_2 -t tartalmazó nátron-vízüveg (vízben 1:10) oldat jelenlétében nagynyomású homogenizátorban diszpergáljuk az agglomerátumok szétválasztása érdekében. A kapott szuszpenziót 80 °C-ra melegítjük, és 5 óra alatt 70 g 21 t% SiO_2 -t tartalmazó vízüvegoldatot (vízben 1:10) folytatunk hozzá.

A pH-értéket 1:50 hígítású kénsavval 8,0-ra állítjuk, majd 24 g 25 t%-os antimon-klorid-oldatot adagolunk, miközben a pH-értéket 1:10 hígítású nátrium-karbonát-oldattal 6,0 értékre tartjuk. 30 perces keverés után a pH-értéket 4 g nátronvízüveggel (1:10) 7,5-re állítjuk és 7 g alumínium-szulfát tízszeres mennyiségű vízzel készített oldatát adjuk a szuszpenzióhoz.

A pigmentet a szokásos módon szűrjük, sómentesre mossuk, 100 °C hőmérsékleten szárítjuk és a szokásos berendezésekben őröljük.

A kapott molibdátvörös-pigment 320 °C-ig hőálló, színe tiszta, a DIN/ISO 6713 sz. szabvány szerint mért oldható ólomtartalma igen alacsony, az idegen befolyásokkal szembeni állósága kiváló.

A találmány szerint előállított molibdátvörös-pigment (01) tulajdonságait az alábbi pigmentekkel hasonlítjuk össze:

- (00) kereskedelmi molibdátvörös-pigment, közepesen stabilizálva
- (03) molibdátvörös-pigment 20 t% SiO_2 és 2 t% Al_2O_3 -réteggel, a 4 059 459 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint,
- (04) molibdátvörös-pigment, 4 t% SiO_2 és 4 t% Sb_2O_3 réteggel stabilizálva, az 1 253 384 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás szerint.

A vizsgált paraméterek:

savban oldódó

ólom: a DIN/ISO 6713 sz. szabvány szerint

Kesternich-teszt: a DIN 50 018 sz. szabvány szerint: 2 liter SO_2 , a DE 3-nál kisebb színeltérésig, Zeiss RCF 3, szabványfény: D 65; alkid-melamin bázisú beégethető lakk, a krómsárga esetén 30 t% pigmenttel, molibdátvörös esetén 20 t% pigmenttel

Színárnyalat: összehasonlítási etalon (0)-minta; alkid-melamin alapú beégethető lakk, krómsárga esetén 30 t% pigmenttel, molibdátvörös esetén 20 t% pigmenttel, Zeiss RFC 3 segítségével D 65 szabványfényben mért színkülönbség D-egységekben

Fényállóság: a nem terhelt bevonatfilmhez viszonyítva; alkid-melamin alapú beégethető lakk, krómsárga esetén 30 t% pigmenttel, molibdátvörös esetén 20 t% pigmenttel. 500 órás Xenotest fényterhelés, a Zeiss RFC 3 segítségével D 65 szabványfényben mérhető színkülönbség D-egységekben

Hőállóság: a 250 °C-on 30 mp-en keresztül terhelt minta a nem terhelt mintához viszonyítva. Nagynyomású polietilén 2 t% pigmenttel, bedolgozás plasztifikáló csigás fröccsöntőgép segítségével (tartózkodási idő 5 perc, 320 °C) a Zeiss RFC 3 segítségével D 65 szabványfényben mérhető színkülönbség D-egységekben.

Az eredményeket az alábbi táblázatban foglaljuk össze.

A találmány szerint előállított pigmentek és a technika állását képező pigmentek paramétereinek összehasonlítása

Paraméter	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(00)	(01)	(03)	(04) sz. minta
Savban oldódó ólom t%	8,5	0,15	0,2	3,8	3,0	7,9	0,25	5,6	4,2
Kesternich-teszt ciklusok száma	2	12–14	11–13	3–4	8–10	2	11–13	3–4	7–10
Színárnyalat-eltérés D-egységekben	–	1,2	0,9	0,7	5,7	–	0,9	0,6	3,2
Fényállóság D-egységekben	4,1	2,6	2,3	3,6	2,8	6,2	2,4	3,9	3,2
Hőállóság D-egységekben	15,2	2,1	1,9	4,2	9,0	13,8	2,7	4,4	10,1

4. példa

200 g ólomszulfokromát pigmentet az 1. példában leírtak szerint vízüveggel, híg kénsavval, antimon-klorid-oldattal és nátrium-karbonát-oldattal kezelünk. Utókezelésként a pigmentet 160 g 5 t%-os kalcium-klorid-oldattal és 300 g 5 t%-os difoszforsav-nátrium-sóval kezeljük, pH 7,5 mellett. A szemcséken kalcium-pirofoszfát rakódik le.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás krómsárga- és molibdátvörös pigmentek, különösen ólomkromát- és ólommolibdát pigmentek előállítására, amelyeknek savban oldódó ólomtartalmuk legfeljebb 0,5 t%, azzal jellemezve, hogy ólomionok kromát- illetve molibdát-sóval történő kicsapással előállított, fémoxiddal és/vagy kovasavval ismert módon előstabilizált krómsárga- vagy molibdátvörös pigmentet

– első lépésben önmagában ismert módon vízben vízűveggel diszpergálunk, a kapott szuszpenziót 80–95 °C-ra melegítjük és további vízűveg adagolása mellett 3–5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, miközben a pH-értékét híg kénsav adagolásával 8,5 és 10,5 közötti értéken tartjuk, ily módon a pigment száraz tömegére vonatkoztatva 2–40 t% SiO_2 -t tartalmazó tömör, amorf kovasav bevonatot alakítva ki, majd utána egy

– másik lépésben 0,1–10 t% Sb_2O_3 -t és 0,1–10 t% SiO_2 -t tartalmazó egy vagy több antimon-oxid/kovasav réteg kialakítására a szuszpenzióhoz antimon-klorid oldatot adunk, és az elegyet 15–40 percen át keverjük, miközben a pH-értéket karbonát-oldat adagolásával 5,0 és 7,0 közötti értéken tartjuk, ezt követően újabb víz-

űveg adagolásával a pH-értéket 6,5 és 8,5 közötti értékre beállítjuk, és kívánt esetben az antimon-oxid/kovasav-réteg felvitelét a második lépés szerint egyszer vagy többször ismételjük,

5 – végül a bevont pigmentet vízben oldható alumíniumsó oldattal és/vagy polifoszforsav-alkálifémsó oldattal és oldható alkáliföldfémsó elegyét tartalmazó oldattal utókezeljük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,
10 hogy a második vízűveg-adagolás során a pH-értéket a vízűveg mennyiségével 7,0 és 7,6 közötti értékre állítjuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy valamely, a kereskedelmi forgalomban kapható pigmentből indulunk ki.