

Warszawa, 12 września 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 09 c 1/36

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23385.

Kl. 22 f, ~~1~~ 1/36

Titangesellschaft m. b. H.
(Leverkusen, Niemcy).

Sposób wytwarzania niebielącego pigmentu białego.

Zgłoszono 5 marca 1935 r.

Udzielono 18 czerwca 1936 r.

Pierwszeństwo: 14 marca 1934 r. (Niemcy).

Znaną niedogodnością w technice powlekania jest tak zwane „bielenie” powłok z farby. Przyczyną tego jest rozkład powłoki względnie jej środka wiążącego, ujawniający się przez występowanie poszczególnych cząstek pigmentu na powierzchni błony. Wadę tę wykazują w mniejszym lub większym stopniu specjalnie pigmenty białe, zwłaszcza zawierające dwutlenek tytanu.

Obecnie wykryto, że kryształy tytanu cynkowego, składającego się z kryształów o typie szpinelu lub korundu albo mieszaniny kryształów obu tych typów, stanowią doskonałe pigmenty białe, które w postaci powłoki wyróżniają się przede wszystkim odpornością na „bielenie” i

trwałością na działanie wpływów atmosferycznych. Ten znaczny postęp opiera się na specjalnych właściwościach kryształów tytanianów cynku i na nieobecności niezwiązanego dwutlenku tytanu. Takimi tytanianami cynkowymi są ortotytanian cynku, meta-tytanian cynku oraz kryształy mieszane obu tych związków. Pigmenty w postaci tytanianów cynku otrzymuje się przez ogrzewanie tlenku cynkowego z dwutlenkiem tytanu, mianowicie w stosunku ilościowym, wynoszącym co najmniej 0,9 mola tlenku cynkowego na 1 mol dwutlenku tytanu w temperaturach 500 — 1100°C, przyczem masę dopóty ogrzewa się w tych temperaturach, aż wszystkiego dwutlenek tytanu zostanie związany z tlenkiem cynku

na tytanian cynku tak, iż wtedy nie istnieje, praktycznie biorąc, wolny dwutlenek tytanu. Przy użyciu więcej niż około 1,5 mola tlenu cynkowego na 1 mol dwutlenku tytanu otrzymuje się wyłącznie mieszane kryształy tytanianów cynkowych typu szpinelu, podczas gdy przy użyciu 1 — 1,5 mola tlenu cynkowego na 1 mol tlenu tytanowego w wyższych temperaturach, np. 900 — 1100°C, otrzymuje się mieszaniny kryształów tytanianu cynkowego typu szpinelu z kryształami typu korundu, a w niższych temperaturach np. 500 — 900°C otrzymuje się również kryształy mieszane typu szpinelu. Przy użyciu więcej niż 2 moli tlenu cynkowego na 1 mol dwutlenku tytanu nadmiar tlenu cynkowego nie zostaje już związany, jednakże stosowanie więcej niż 2 moli cynku wogóle nie jest potrzebne. Zarówno pigmenty z tytanianu cynkowego typu szpinelu lub korundu same, jak również i pigmenty, składające się z wymienionych mieszanin, wyróżniają się czysto białą barwą i wysoką odpornością na „bielenie”.

Techniczno - barwierskie właściwości tych pigmentów można jeszcze znacznie polepszyć przez zastąpienie części cynku magnezem. Zalety tak otrzymanych cynkomagnezowych pigmentów tytanianowych stanowią przede wszystkim większa twardość i odporność powłoki, zawierającej farbę, jak również zwiększona zawartość bieleli (Albedo) w połączeniu z lepszą zdolnością krycia i mocą farby. Ponadto w obecności pigmentów, zawierających magnez, skłonność niektórych środków wiążących do zażółcania powłoki podczas wysychania zostaje w znacznym stopniu zmniejszona.

Poza tem okazało się, że na działanie tytanianów cynkowych w powłoce szczególne znaczenie ma wielkość ich cząstek „pierwotnych”, podczas gdy cząstki „wtórne” warunkują techniczno-farbiarskie zachowanie się pigmentu (np. zdolność kry-

cia); ta wielkość cząstek „pierwotnych” jest miarodajna pod względem ich katalitycznego zachowania się (przy polimeryzacji oleju lnianego, jego rozkładzie pod działaniem wpływów atmosferycznych i t. d.). Pod wyrażeniem „cząstki pierwotne” rozumie się najmniejsze cegiełki, z których jest zbudowany kryształ, i których pomiar można skutecznie tylko zapomocą promieni Roentgena, podczas gdy cząstki „wtórne”, stanowiące skupienie większej liczby cząstek pierwotnych, można obserwować pod mikroskopem.

Rentgenograficzne oznaczenie wielkości cząstek pierwotnych w tytanianach cynkowych wykazało, że począwszy od wystąpienia stosunkowo ostrych interferencji, t. j. od wielkości cząstek pierwotnych, przewyższającej 10^{-6} cm, wraz ze wzrostem ostrości rentgenowskich linii interferencyjnych (a tem samem ze wzrostem wielkości cząstek pierwotnych) wzrasta odporność na wpływy atmosferyczne powłok, wytworzonych z tych pigmentów. (Otrzymywanie korzystnej wielkości cząstek opisano w przykładach).

Do wytwarzania pigmentów „niebielących” z tytanianów cynku względnie z tytanianów cynkowo-magnezowych można bezpośrednio, jako materiały wyjściowe, stosować odpowiednie tlenki (tlenek cynku względnie tlenek magnezu i dwutlenek tytanu względnie wodoru dwutlenku tytanu). Można jednakże również zamiast tlenu cynkowego względnie magnezowego stosować związki, które dają te tlenki podczas ogrzewania, np. węglany, wodorowęglany, związki tlenowo-siarkowe i t. d. Tlenek cynku, potrzebny do wytwarzania pigmentów według wynalazku niniejszego, może być otrzymywany przez strącenie, np. przy wytwarzaniu wodorosiarczyny sodowej z roztworów wodorosiarczyny cynkowej, albo na drodze pyrogenicznej. Można również wszystkich cynk lub jego część stosować jako cynk metaliczny w

postaci mialko rozdrobnionej (np. w postaci pyłku cynkowego), przyczem należy zastosować ogrzewanie w obecności środka utleniającego, np. powietrza. Zamiast dwutlenku tytanu można również stosować inne związki tytanowe np. siarczan tytanu, przyczem ilość tlenu cynkowego względnie magnezowego, jaką trzeba zastosować przy wytwarzaniu mieszaniny wyjściowej, należy każdorazowo obliczyć w stosunku do ilości dwutlenku tytanu, zawartej w związku.

W celu wytworzenia pigmentów białych postępuje się w myśl wynalazku w ten sposób, że materiały wyjściowe ewentualnie z dodatkiem wody miesza się dokładnie, a następnie w stanie mokrym lub suchym ogrzewa się najlepiej w piecu obrotowym. Potrzebny czas reakcji można łatwo określić w ten sposób, że podczas ogrzewania masy od czasu do czasu bierze się próbki i przez wylugowanie zapomocą amonjakalnego roztworu soli amonowej określa się ilość jeszcze niezwiązanego tlenu cynkowego; jeżeli tlenek cynku nie ulegnie przemianie w ilości, potrzebnej do związania użytego tlenu tytanu, wówczas proces żarzenia należy prowadzić jeszcze dalej. Przez dodanie mineralizatorów, jak np. siarczanu potasowcowego lub chlorku potasowcowego i ewentualnie również takich materiałów, jak borany, wolframiany, wanadany lub związki podobne, można osiągnąć krótszy czas trwania reakcji. Kryształy mieszane, składające się z metatytanianu cynkowego i ortotytanianu cynkowego typu szpinelu, można wytwarzać również w ten sposób, że miesza się tytaniany cynku o różnej zawartości cynku i przez żarzenie wytwarza się z nich produkt jednorodny.

Mieszaninę wyjściową, potrzebną do reakcji, można wytwarzać, zależnie od okoliczności, również strącając, np. z roztworów soli cynkowych albo roztworów, zawierających oprócz soli cynku sól magne-

zu, na zawieszonym w tych roztworach dwutlenku tytanu odpowiednie tlenki lub wodorotlenki albo wodorowęglany metali w odpowiednim stosunku ilościowym, a następnie wymywając mieszaninę, poczem mokrą, albo uprzednio wysuszoną mieszaninę obrabia się dalej w sposób opisany. Z roztworów, zawierających w stanie rozpuszczonym obok siarczanu tytanowego lub innych rozpuszczalnych soli tytanowych związki cynku ewentualnie razem ze związkami magnezu, można przez strącenie wytworzyć żadaną mieszaninę składników reakcji.

W pewnych przypadkach jest rzeczą korzystną, jeżeli takich mieszanin wyjściowych, otrzymanych przez strącenie przed ogrzewaniem, nie wymywa się wcale lub wymywa niezupełnie, przedewszystkiem wówczas, gdy zawierają one materiały, będące mineralizatorami czynnymi. W celu polepszenia zdolności mieszania się i krycia farby i osiągnięcia większej miękkości (miększej budowy) pigmentów można mieszaninę wyjściową przed ogrzewaniem albo produkt, otrzymany po ogrzewaniu, poddać jeszcze jednej obróbce termicznej poniżej 500°C w obecności wody względnie pary wodnej, ewentualnie pod ciśnieniem. Po tej obróbce można otrzymany produkt w razie potrzeby wymyć i wysuszyć względnie wyżarzyć.

Zapomocą zwykłej obróbki następnej, jak zalania wodą albo mialkiego zmielenia, można otrzymane pigmenty jeszcze bardziej polepszyć, a także można je zmieszać ze zwykłymi środkami wypełniającymi, jak siarczanem baru. W celu usunięcia ostatnich resztek niezwiązanego tlenu cynkowego lub magnezowego można pigmenty dalej wylugować amonjakalnymi roztworami soli amonowych, poczem produkt, wolny od tlenu cynkowego i tlenu magnezowego, ogrzewa się ewentualnie jeszcze raz.

Wiadomo, że ortotytanian cynku (Zn_2TiO_4) krystalizuje w typie szpinelu;

takie preparaty wytwarzano już w celu rentgenograficznego badania powstawania szpinelu. Dotychczas jednakże nie udało się jeszcze otrzymać ortotytanianu cynkowego, wolnego od niezwiązanego TiO_2 , ponieważ albo dobierano zbyt niskie temperatury żarzenia i zbyt krótki czas żarzenia, albo też już od początku stosowano zbyt wysokie temperatury żarzenia, co prowadziło do przemiany niecałkowitej względnie do wytwarzania się dwutlenku tytanu niezdolnego do reakcji (martwo wyprażonego). Niejednokrotnie już dodawano również tlenku cynku do pigmentów z dwutlenku tytanu w celu zobojętnienia, a tem samem unieszkodliwienia obecnych jeszcze resztek kwasu. Takie zabiegi nie mają nic wspólnego z wynalazkiem niniejszym, ponieważ we wszystkich tych przypadkach w pigmentcie znajdują się znaczne nadmiary dwutlenku tytanu, podczas gdy zgodnie ze sposobem niniejszym należy unikać właśnie obecności niezwiązanego dwutlenku tytanu. Istnienie metatytanianu cynku ($ZnTiO_3$) ani o typie korundu, ani o typie szpinelu nie zostało jeszcze dotychczas wogóle poznane. Niespodziewanie okazało się również, że jeżeli orto- i metatytaniany cynkowe dają kryształy o typie szpinelu, to mogą wytwarzać kryształy mieszane pomimo ich różnej budowy chemicznej. Stwierdzenie całkowitej przemiany na tytania cynku i wykazanie nieobecności wolnego dwutlenku tytanu można skutecznie zapomocą analizy rentgenowskiej, a łącznie z tem również na drodze chemicznej. Wszystkie tytania cynku przy traktowaniu amoniakalnym roztworom soli amonowej oddają temu odczynnikowi jedynie niezwiązany tlenek cynku. Pigmenty są odporne na „bielenie” i na wpływy atmosferyczne, gdy według wynalazku niniejszego, każdy z mólów TiO_2 jest tak związany z co najmniej 0,9 mola tlenku cynkowego, iż związku tego nie można rozpuścić w amoniakalnym roztworze

soli amonowej. Pod działaniem rozcieńczonych kwasów mineralnych tytania cynkowe oddają część tytanu albo wszystkie tytan rozpuszczalnikowi; zachowanie się wobec kwasów rozcieńczonych nie może być jednakże uważane jako kryterjum przy wytwarzaniu tytania, gdyż np. taka sama rozpuszczalność całkowita występuje już, jeżeli się ogrzewa w ciągu 10 godzin w temperaturze $350^\circ C$ jedną część wagową tlenku cynkowego z 2 częściami wagowymi dwutlenku tytanu, przyczem jednakże, jak wykazuje analiza rentgenowska, nie można stwierdzić jeszcze wytworzenia tytania cynkowego.

Przykład I. 91 części wagowych żółtawego tlenku cynkowego, pochodzącego z fabrykacji wodorosiarczyny, o zawartości 98% ZnO miesza się dokładnie z 98 częściami wagowymi wodoru dwutlenku tytanowego ($81,5\% TiO_2$) i 125 częściami wagowymi wody. Następnie otrzymana papka gęstopłynna ścieka do rurowego pieca obrotowego, ogrzanego do $820^\circ C$, którego liczba obrotów jest nastawiona tak, iż czas przebywania w nim papki wynosi $1\frac{1}{2}$ godziny. Masę tak długo poddaje się żarzeniu w piecu, aż przez wylugowanie pobranej próbki gotowego produktu zapomocą roztworu, zawierającego w litrze $120\text{ g } NH_3$ i $110\text{ g } CO_2$, zostanie stwierdzone, że co najwyżej 5% użytego tlenku cynkowego znajduje się jeszcze w papce w stanie niezwiązanym. Wyjęty z pieca produkt, rozżarzony do czerwoności, zalewa się zimną wodą i obrabia dalej w sposób zwykły. Otrzymane się mieszaninę, złożoną z mieszanych kryształów orto- i metatytanianu cynkowego o stosunku molowym $Zn : Ti = 1,09 : 1$. Stanowi ona czysty pigment o dobrej mocy farbowania, który w postaci powłoki wykazuje dużą odporność na wpływy atmosferyczne i nie „bieli”.

Przykład II. 68,5 części wagowych odpadkowego tlenku cynkowego, złożonego z 87% tlenku cynkowego, 11% cynku

metalicznego i 2% wody, miesza się w ciągu kilku godzin w młynie kulowym z 6,1 części wagowych tlenku magnezu i 98 częściami wagowymi wodoru dwutlenku tytanowego (81,5 TiO_2). Następnie do mieszaniny tej dodaje się 250 części wagowych wody i ogrzewa w autoklawie, ewentualnie mieszając (w bębnie obrotowym lub mieszadle), do 200°C w ciągu 4 godzin. Po wytworzeniu się osadu oraz odlaniu wody pozostałość wprowadza się do pieca obrotowego, ogrzanego do 850°C, przez który w ciągu całego trwania procesu żarzenia przedmuchuje się słaby strumień powietrza. Okres czasu przebywania masy w piecu określa się w sposób, opisany w przykładzie I. Otrzymuje się pigment, składający się z metatytanianu cynkowego, w którym 15% cynku zostaje zastąpione izomorficznym magnezem. Gotowy biały pigment jest pod względem siły barwienia około 20% mocniejszy od pigmenta, otrzymanego według przykładu I. Powłoka, wytworzona z pigmentu tego i oleju lnianego, wysycha bez żółknięcia i w ciągu długiego okresu czasu pod wpływem zmian atmosferycznych zostaje nienaruszona i zachowuje swą czystą barwę białą.

Przykład III. W zawieszynie wodoru dwutlenku tytanowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym, otrzymywanej przy hydrolizie roztworów kwasu tytanowo-siarkowego, rozpuszcza się, ewentualnie z dodatkiem kwasu siarkowego, tyle tlenku cynku i tyle tlenku magnezu, ażeby na 1 mol TiO_2 przypadło 1,6 mola $ZnSO_4$ i 0,4 mola $MgSO_4$. Następnie całą tę mieszaninę ogrzewa się do 70° C i, stale mieszając, zadaje w ciągu godziny roztworem 2,1 mola sody, również ogrzanym do 70°C. Osad, wydzielony na dnie, składający się z mieszaniny wodoru dwutlenku tytanowego z wodorowęglanem cynku i magnezem, oddziela się od znajdującego się ponad nim roztworu i bez poprzedniego wymywania żarzy się w ciągu godziny w temperaturze

875°C. Gorący produkt zalewa się wodą i przez dekantację uwalnia od zawartych w nim siarczanów. Powstałą papkę pigmentową miele się na mokro w młynie o dużej szybkości obrotowej i suszy w temperaturze 110°C. Gotowy, czysto biały pigment (orto-tytania cynku) posiada nieco mniejszą zdolność barwienia od produktów, otrzymywanych według przykładu I i II, jednakże w postaci powłoki wykazuje znaczną odporność na wpływy atmosferyczne oraz odporność na „bielenie”, a ze względu na małą zawartość tytanu jego wytwarzanie jest tanie.

Przykład IV. 71 części wagowych pyłku cynkowego (zawierającego 92% cynku metalicznego) miesza się dokładnie z 98 częściami wagowymi wodoru dwutlenku tytanowego (81,5% TiO_2) i cienką warstwę przeprowadza się w temperaturze 800°C przez pochylony piec obrotowy, otwarty z obu stron. Czas przebywania mieszaniny w piecu, potrzebny do reakcji, oznacza się w sposób, opisany w przykładzie I. Otrzymuje się produkt czysto biały (złożony z kryształów mieszanych orto- i metatytanianu cynkowego w stosunku molowym $Zn : Ti = 1,08 : 1$), który pod względem swych właściwości pigmentowych i powłokowych odpowiada pigmentowi, wytworzonemu według przykładu I.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 4 części wagowych meta-tytania cynkowego i 1 części tlenku cynkowego żarzy się w temperaturze 850°C dopóty, aż z mieszaniny tej wytworzy się biały pigment w postaci mieszanych kryształów meta- i orto-tytania cynkowego w stosunku ilościowym 1 : 1. Produkt ten dzięki wielkości swych cząstek „pierwotnych” wykazuje doskonałe właściwości przy zastosowaniu go w technice farbiarskiej. Przy analizie rentgenowskiej metodą Debye-Scherrer'a produkt daje stosunkowo ostre interferencje.

Przykład VI. 13 części wagowe tlenku cynkowego i jedną część wagową dwutlen-

ku tytanu dokładnie się miesza i w ciągu mniej więcej 2 godzin żarzy w temperaturze 1000°C. Produkt końcowy jest wolny od niezwiązanego tytanu i w powłoce olejowej wyróżnia się swą dużą odpornością na wpływy atmosferyczne.

Przykład VII. Kryształy mieszane o składzie, opisanym w przykładzie V, miesza się z około 10% tlenku magnezowego, poczem całą mieszaninę w ciągu krótkiego czasu żarzy się w temperaturze 700°C. Wszystkie tlenek magnezu zostaje przytem związany. Otrzymany pigment wykazuje doskonałą odporność na działanie wpływów atmosferycznych, tak iż nadaje się szczególnie do wytwarzania powłok zewnętrznych.

Przykład VIII. Biały pigment, wytworzony z kryształów mieszanych o szczególnie dużych cząstkach „pierwotnych”, a tem samem o szczególnie dużej odporności na działanie wpływów atmosferycznych, otrzymuje się, jeżeli orto- i meta-tytanian cynkowy, wzięte w stosunku ilościowym 1 : 1, żarzy się w ciągu mniej więcej 2 godzin w temperaturze 900°C. Cząstki „pierwotne” tego produktu są w przybliżeniu o 30 — 40% większe od takichże cząstek pigmentu, wytworzonego według przykładu V, i w przybliżeniu 2 razy większe od takichże cząstek materiałów wyjściowych.

Przykład IX. Mieszaninę tlenku cynkowego i wodzianu dwutlenku tytanowego, wytworzoną według przykładu I, żarzy się w ciągu 1½ godz do 820°C, a następnie albo podnosi się temperaturę do 850°C i żarzy w dalszym ciągu w ciągu godziny, albo też czas trwania żarzenia przedłuża się o następne 1½ godziny. Otrzymuje się produkt o doskonałej trwałości na działanie wpływów atmosferycznych. Podczas gdy pigment, wytworzony według przykładu I, wykazuje zaledwie niezbyt ostre interferencje, to produkt, wytworzony sposobem według przykładu niniejszego, wykazuje stosunkowo ostre interferencje, co

jest uwarunkowane powstawaniem większych cząstek „pierwotnych”, dzięki intensywniejszemu żarzeniu.

Przykład X. Mieszaninę 1,8 części wagowych tlenku cynkowego i jednej części wagowej dwutlenku tytanu, krystalizującego jako anatas albo rutyl, żarzy się w ciągu 5 godzin w temperaturze 880°C. Otrzymuje się kryształy mieszane o doskonałych właściwościach pigmentowych (uwarunkowanych wielkością ich cząstek „pierwotnych” dzięki zastosowaniu dwutlenku tytanowego krystalizującego, jako anatas względnie rutyl).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania „niebielącego” pigmentu białego, znamieny tem, że co najmniej 0,9 mola tlenku cynkowego albo materiały, wytwarzające go lub zawierające, poddaje się prażeniu z jednym molem dwutlenku tytanu albo odpowiednią ilością związku tytanowego w temperaturach 500 — 1100°C dopóty, aż praktycznie wszystkie dwutlenki tytanu zostaną związane z tlenkiem cynku, jako tytanian cynku o typie szpinelu i korundu względnie korundu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że materiały wyjściowe dopóty ogrzewa się w temperaturach 500 — 1100°C, aż osiągnie się taką wielkość cząstek pierwotnych, iż przy analizie rentgenowskiej powstają stosunkowo ostre interferencje.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że część cynku zastępuje się magnezem.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że wytworzony pigment ogrzewa się z tlenkiem cynku i tlenkiem magnezu albo tlenkiem magnezu lub z wytwarzającymi go albo zawierającymi go materiałami w temperaturach 500 — 1100°C dopóty, aż dodane tlenki całkowicie lub częściowo zostaną związane z tytanianem.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że tytanium cynku o różnej zawartości cynku, ewentualnie w obecności magnezu, ogrzewa się razem w temperaturach 500 — 1100°C.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że najpierw wytwarza się tytanian cynku w temperaturach powyżej 500°C, a następnie żarzy się go dalej w wyższej temperaturze (do 1100°C).

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że w celu przyspieszenia powstawania tytanianów dodaje się mineralizatorów.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosuje się dwutlenek tytanu o postaci krystalicznej anatasy i rutylu albo rutylu.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że przed właściwym ogrzewaniem albo po właściwym ogrzewaniu przeprowadza się obróbkę termiczną w temperaturach poniżej 500°C w obecności wody ewentualnie pod ciśnieniem.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że po ogrzewaniu niezwiązany tlenek cynku i ewentualnie magnezu usuwa się przez wymycie amonjakalnym roztworem soli amonowej, a otrzymany produkt, wolny od tlenku cynkowego i magnezowego, ogrzewa się ewentualnie jeszcze raz.

Titangesellschaft m. b. H.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.