

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262121
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 C 1/36
C 09 C 1/22

(22) Přihlášeno 13 03 87
(21) (PV 1699-87.F)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)
Autor vynálezu

HEJL VLASTIMIL ing., PODLEZL PAVEL ing., ŠVÁB MILAN ing.,
PÁLFFY ALEXANDER ing. CSc., TOMÁŠEK KAREL ing.,
KOPEČNÝ FRANTIŠEK ing., KUSÁK FRANTIŠEK, JANOŠÍK FRANTIŠEK,
PŘEROV

(54) Způsob povrchové úpravy železitých nebo titaničitých anorganických pigmentů

1

2

Řešení se týká oboru povrchové úpravy anorganických pigmentů. Povrchová úprava anorganických pigmentů se provádí neutralizační reakcí mezi alkalicky reagující vápenatou sloučeninou a kyselinou fosforečnou za vzniku nerozpustných fosforečnanů vápenatých ve vodné suspenzi anorganického pigmentu. Jako zásady se používá v práškové formě oxid vápenatý, hydrát vápenatý, uhličitán vápenatý, ve vodné suspenzi hydroxid vápenatý a uhličitán vápenatý. Způsobem, jakým je neutralizace vedena, je řízen charakter sraženiny fosforečnanů vápenatých. Následným promytím pigmentu vodou se získá pigment s vysokým měrným odporem, který je vhodný pro pigmentaci nátěrových hmot nanášených na podklad elektroforeticky, a který má zvýšenou odolnost proti korozi.

Vynález se týká způsobu povrchové úpravy anorganických pigmentů nerozpustnými fosforečnany vápenatými.

Důležitou operací při výrobě anorganických pigmentů je povrchová úprava, jejímž účelem je zlepšení zpracovatelských vlastností pigmentů jednak přímo v technologii jejich výroby, jednak při jejich použití v různých zpracovatelských odvětvích. Z výrobní technologie jde zejména o snížení aglomerace částic pigmentu při operaci sušení a v důsledku snížené aglomerace zvýšení účinnosti mletí a rovněž i zlepšení optických parametrů pigmentu. Ze zpracovatelských vlastností se povrchová úprava anorganických pigmentů projeví především v jejich aplikaci do nátěrových hmot zlepšením jejich dispergovatelnosti do pojiv, zlepšením reologických vlastností nátěrových suspenzí a v nich vytvářením méně objemných a snadněji rozmíchatelných sedimentů, než je tomu u pigmentů povrchově neupravených. V nátěrových filmech pak povrchově upravené pigmenty zvyšují světlostlost a odolnost proti povětrnosti.

Dalším požadavkem, vzniklým v důsledku rozvoje moderních nanášecích postupů nátěrových hmot a zvýšených nároků na kvalitu vytvořených nátěrových filmů, je požadavek vysokého měrného odporu anorganických pigmentů. Měrný odpor ovlivní např. použitelnost pigmentu v aplikaci při elektroforetickém nanášení nátěrové hmoty. Kvalitu nátěrového filmu ovlivní mimo jiné obsah ve vodě rozpustných solí. Při nízkém obsahu těchto solí, tedy ve vysokém měrném odporu pigmentů, nedochází k porušování filmu vlivem atmosférických podmínek a antikoroční ochrana podkladu je trvanlivější.

Anorganická povrchová úprava pigmentů se běžně provádí vysrážením koloidních hydroxidů, oxidů nebo hydratovaných oxidů, a to buď jednoho prvku nebo v kombinaci s jiným, na povrchu částic pigmentu ve vodné suspenzi. Z nejčastěji používaných látek k povrchové úpravě jsou rozpustné sloučeniny Si, Al, Ti, Zr. Při vlastní povrchové úpravě vzniká použitím těchto látek ekvivalentní množství ve vodě rozpustných solí, které je nutno odstranit z pigmentu promytím vodou, aby byl získán pigment s vysokým měrným odporem.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob povrchové úpravy anorganických pigmentů, při kterém z použitých komponent pro povrchovou úpravu vzniká nerozpustná sraženina a voda, takže obsah vodorozpustných solí je pak dán pouze součinem rozpustnosti této nerozpustné sraženiny. Podstatou vynálezu je srážení koloidního hydrogenufosforečnanu vápenatého CaHPO_4 nebo tris(fosforečnan)-hydroxidu pentavápenatého $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ nebo jejich směsí na částicích pigmentu dispergovaného ve vodné suspenzi. Srážení je možno provést dvěma způsoby; buď neutralizací kyseliny zásadou,

nebo opačně neutralizací zásady kyselinou. Při neutralizaci kyseliny zásadou vzniká přednostně CaHPO_4 koloidního charakteru, který v neutrálním prostředí stárnutím přechází na velmi jemně krystalickou sraženinu dihydrátu hydrogenufosforečnanu vápenatého $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Při neutralizaci zásady kyselinou vzniká přednostně $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ve formě amorfních klků které stárnutím nepřecházejí na krystalickou formu. V rozmezí hodnot pH 6–10 vzniká směs obou uvedených fosforečnanů.

Jako kyseliny se pro srážecí reakci používá kyselina fosforečná, jako zásady se používá v práškové formě oxid vápenatý, vápený hydrát, uhličitán vápenatý, ve vodné suspenzi hydroxid vápenatý a uhličitán vápenatý. Tyto vápenaté komponenty jsou používány velmi čisté v jemné disperzní formě a v případě, že obsahují částice větší velikosti než 0,045 mm, je vhodné větší částice odstranit odtříděním známými způsoby na suché nebo mokré cestě.

Výhodou postupu povrchové úpravy podle vynálezu je skutečnost, že hodnotou pH, na kterou je povrchová úprava vedena, lze měnit poměr mezi CaHPO_4 a $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ a tím současně ovlivňovat velikost částic srážených fosforečnanů a rovněž hodnotu pH vodného výluhu upraveného pigmentu. Další výhodou tohoto postupu je, že při srážecí reakci vzniklá voda nezvyšuje solnost reakčních suspenzí nad úroveň součinu rozpustnosti vzniklých sraženin, což se příznivě projeví úsporou promývacích vod při dalším zpracování pigmentu a z ekologického hlediska nižším obsahem rozpustných solí v odpadních vodách vypouštěných do recipientů.

Způsob povrchové úpravy anorganických pigmentů podle vynálezu a účinek tím dosažený bude dokumentován několika příklady jeho provedení, které však neznamenají omezení předmětu vynálezu.

V příkladech provedení způsobu povrchové úpravy a předmětu vynálezu jsou uváděné hodnoty měrné vodivosti a měrného odporu vztaženy na teplotu 20 °C.

Příklad 1

Do kádinky obsahu 2 l, opatřené skleněným lopatkovým míchadlem, laboratorním teploměrem, elektrodou pro měření pH, bylo předloženo 1,5 l promyté suspenze železité červeně o koncentraci 190 g pigmentu/l.

Za míchání při teplotě 23,0 °C byla přidávkou roztoku NaOH upravena hodnota pH suspenze na 7 a dále bylo přidáno 1,82 gramů SiO_2 v roztoku vodního sodného skla. Dále bylo k míchané suspenzi přidáno 1,03 gramu Al_2O_3 v roztoku síranu hlinitého a mícháno dále 30 minut. Po této době byla odečtena hodnota pH 3,75, míchání vypnu-

to a suspenze ponechána sedimentaci. Čirý roztok nad sedimentem o objemu 0,595 l byl oddělen a vykázal obsah vodorozpustných solí 3,62 g/l a měrnou vodivost $2.837 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sediment upravené železitě červeně o objemu 0,966 l byl rozplaven v technologické vodě čířené na objem 10 l, pigment po sedimentaci odfiltrován, vysušen při 105 stupních Celsia a semlet. Semletý pigment vykázal měrný odpor $8.990 \Omega \cdot \text{cm}$, obsah SiO_2 0,53 % hmot., obsah Al_2O_3 0,36 % hmot.

Příklad 2

Do kádinky obsahu 2 l bylo předloženo 1,5 l promyté suspenze železitě červeně o koncentraci 190 g pigmentu/l. K suspenzi o teplotě 25,4 °C bylo za míchání přidáno 1,67 g H_3PO_4 ve vodném roztoku a dále byla suspenze neutralizována $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě vodné suspenze. Hodnota pH suspenze dostoupila během neutralizace na 9,06; celkem bylo přidáno 2,10 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Po přidavku zásady byla suspenze míchána 30 minut a pak byla odstavena k sedimentaci. Objem čirého roztoku nad sedimentem pigmentu činil 0,486 l a obsahoval 0,962 g/l vodorozpustných solí při měrné vodivosti $1.146 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sediment pigmentu o objemu 1,104 l byl suspendován v technologické vodě čířené na objem 5 l, suspenze sedimentována, usazený pigment odfiltrován, vysušen při 105 °C a rozemlet. Semletý pigment vykázal měrný odpor $10.770 \Omega \cdot \text{cm}$ při sumárním obsahu $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ 0,97 % hmot.

Příklad 3

Do kádinky obsahu 2 l bylo předloženo 1,5 l promyté suspenze železitě žlutě o koncentraci 150 g pigmentu/l.

K suspenzi o teplotě 35,2 °C bylo za míchání přidáno 0,59 g CaCO_3 a dále byla přidávána H_3PO_4 ve vodném roztoku do dosažení hodnoty pH 6,10. Během dalších 30 minut byla tato hodnota pH udržována přidáváním H_3PO_4 , jejíž celkový přídavek činil 0,5 g. Potom byla suspenze sedimentována, čirý roztok nad sedimentem o objemu 0,526 l vykázal obsah vodorozpustných solí 1,15 g/l a měrnou vodivost $1.181 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sediment pigmentu byl suspendován v technologické vodě čířené na objem 5 l, suspenze sedimentována, usazený pigment odfiltrován, vysušen při 105 °C a rozemlet. Semletý pigment vykázal sumární obsah $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ 0,28 % hmot. a měrný odpor $10.160 \Omega \cdot \text{cm}$.

Příklad 4

Do kádinky obsahu 2 l bylo předloženo 1,5 l promyté suspenze železitě černě o koncentraci 380 g pigmentu/l. K suspenzi o teplotě 16,8 °C bylo za míchání přidáno 12,14

gramu H_3PO_4 ve vodném roztoku a suspenze byla neutralizována na pH 8,0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě vodné suspenze. Po neutralizaci bylo pokračováno v míchání po dobu 30 minut, přičemž pH suspenze bylo udržováno na hodnotě 8,0 dalšími přídávky $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Celkový přídavek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byl 12,85 g.

Suspenze byla potom sedimentována, čirý roztok nad sedimentem o objemu 0,55 l, měrné vodivosti $920 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a obsahu vodorozpustných solí 0,75 g/l byl oddělen a sediment pigmentu byl homogenně rozplaven v technologické vodě čířené na objem 5 l suspenze.

Tato suspenze byla sedimentována, usazený pigment odfiltrován, vysušen při 105 stupních Celsia a rozemlet. Semletý pigment obsahoval sumárně 3,20 % hmot. $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ a vykázal měrný odpor $14.080 \Omega \cdot \text{cm}$.

Příklad 5

Do kádinky obsahu 2 l bylo vneseno 1,5 litru suspenze, připravené rozplavením mletého kalcinátu TiO_2 anatasové modifikace v technologické vodě čířené na koncentraci 300 g kalcinátu/l.

K suspenzi o teplotě 19,2 °C bylo za míchání přidáno 5,03 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě vodné suspenze. Za nepřerušného míchání bylo přidavkem H_3PO_4 ve vodném roztoku upraveno pH suspenze na hodnotu 8,25 a dále po dobu 30 minut byla tato hodnota pH udržována korekčním přídávkem H_3PO_4 ; celkem bylo přidáno 4,43 g H_3PO_4 .

Suspenze byla pak rozplavena v technologické vodě demineralizované na objem 10 litrů a filtrována. Filtrát vykázal obsah vodorozpustných solí 1,5 g/l a měrnou vodivost $1.280 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Filtrační koláč byl vysušen při 105 °C, rozemlet a analyzován na obsah CaO a P_2O_5 . Sumární obsah $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ činil 1,51 % hmot. Dále vykázal hodnotu měrného odporu $12.060 \Omega \cdot \text{cm}$.

Příklad 6

Do kádinky obsahu 2 l bylo vneseno 1,5 litru suspenze, připravené rozplavením mletého kalcinátu TiO_2 rutilové modifikace v technologické vodě čířené na koncentraci 450 g kalcinátu/l.

K suspenzi o teplotě 22,6 °C bylo za míchání přidáno 10,17 g H_3PO_4 ve vodném roztoku, načež byla suspenze neutralizována přídávkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě vodné suspenze na pH 9,5. V míchání bylo pokračováno po dobu 30 minut a během této doby byla hodnota pH 9,5 udržována dalšími periodickými přídávky $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Celkové množství přidaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ činilo 12,91 g.

Suspenze byla pak rozplavena v technologické vodě demineralizované na objem 10 l a filtrována. Filtrát vykázal obsah vodorozpustných solí 1,62 g/l a měrnou vo-

divost $1.390 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Filtrační koláč byl vysušen při 105°C , rozemlet a analyzován s těmito nalezenými hodnotami: měrný od-

por $10.080 \Omega \cdot \text{cm}$, sumární obsah $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ 2,52 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob povrchové úpravy železitých nebo titaničitých anorganických pigmentů, který dodává pigmentům zvýšenou odolnost proti korozi a vysoký měrný odpor, vyznačený tím, že se do vodné suspenze obsahující 100 až 500 g/l železitého nebo titaničitého pigmentu přidává za míchání při teplotě 10 až 40°C buď 0,04 až 2,0 % hmot., vztaženo na pigment, CaO ve formě alkalicky reagujících vápenatých sloučenin a provede se neutralizace kyselinou fosforečnou na výslednou hodnotu pH v rozmezí 6 až

10, nebo 0,05 až 2,6 % hmot., vztaženo na pigment, kyseliny fosforečné a provede se neutralizace alkalicky reagujícími vápenatými sloučeninami opět na výslednou hodnotu pH v rozmezí 6 až 10, přičemž jako alkalicky reagující vápenaté sloučeniny jsou používány oxid vápenatý, hydrát vápenatý, uhličitan vápenatý nebo hydroxid vápenatý, buď v práškové formě, nebo jako vodná suspenze a kyselina fosforečná jako 5 až 85 proc. hmot. vodný roztok.