



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257295

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 C 1/36

(22) Přihlášeno 02 10 86
(21) PV 7087-86.X
(32) (31)(33) Právo přednosti od 08 10 85
(35 35 818.1) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 03 89

(72) Autor vynálezu RAU AXEL dr., AMBROSIUS KLAUS dr., FRANZ KLAUS-DIETER dr., DARMSTADT (NSR)
(73) Majitel patentu MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG, DARMSTADT (NSR)

(54) Perleťové lesklé pigmenty na základě slídových šupin potažených oxidy kovů

Perleťové lesklé pigmenty na základě slídových šupin potažených oxidy kovů opatřené ke zlepšení stálosti v glazurách a smaltech krycí vrstvou oxidu cíníčitého a/nebo ceričitého.

Vynález se týká perleťově lesklých pigmentů na základě slídivých šupin potažených oxidy kovu, obzvláště oxidem titaničitým, které mají zlepšenou stálost v glazurách a smaltech.

Dosud známé slídivé pigmenty potažené oxidy kovu se při přípravě v mnoha případech žíhají až na 1 000 °C a proto je možno je považovat za nanejvýš tepelně stálé. Přesto se nemohou tyto pigmenty obvykle použít v dekoračních glazurách nebo smaltech, protože jsou při zde obvyklých vypalovacích teplotách 750 až 850 °C tak silně napadány agresivními taveninami, že je velice silně ohrožen perleťově lesklý efekt. Pouze pigmentace dekorační taveniny ze skla, přičemž se používají nižší teploty 500 až 750 °C byla dosud prováděna s úspěchem.

Je proto zapotřebí pigmentů, se kterými se mohou vyrobit také u glazur a smaltů vypalovaných při vysokých teplotách dekorativní perleťově lesklé efekty.

Nyní bylo zjištěno, že dalším nanesením vnější vrstvy oxidu cíničitého a/nebo oxidu ceričitého se dosáhne žádané stabilisace.

Předmětem vynálezu jsou proto perleťově lesklé pigmenty na základě slídivých šupin potažených oxidy kovu, obzvláště oxidem titaničitým, které se vyznačují tím, že mají k docílení zlepšené stálosti v glazurách a smaltech krycí vrstvu oxidu cíničitého a/nebo ceričitého.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy perleťově lesklých pigmentů na základě slídivých šupin potažených oxidy kovů, obzvláště oxidem titaničitým, které mají zlepšenou stálost v glazurách a smaltech, který se vyznačuje tím, že se k vodné suspensi vyžíhaného nebo nevyžíhaného slídivého pigmentu potaženého jedním nebo více oxidy kovů přidá alespoň jednou roztok soli cínu a/nebo ceru, přičemž pH suspence se udržuje současným přidáváním báze na konstantní hodnotě v rozmezí, které ovlivňuje hydrolyzu přidané soli, a pigment potažený tímto způsobem oxidem cíničitým a/nebo ceričitým se oddělí, případně promyje a suší, a potom se kalcinuje.

Perleťově lesklé pigmenty na základě slídivých šupin potažených oxidy kovů, které mají vnější vrstvu oxidu cíničitého a/nebo oxidu ceričitého se používají k pigmentaci glazur a smaltů.

Perleťově lesklé pigmenty na základě slídivých šupin potažených oxidy kovů, které obsahují oxid cíničitý, jsou známy. V DE-PS 2 214 545 je uvedeno, že při obsahu oxidu cíničitého, přičemž koncentrace oxidu cíničitého je v bezprostřední blízkosti šupin nejvyšší, se může získat vrstva oxidu titaničitého v rutilové modifikaci. Vnější vrstva oxidu cíničitého není pro rutilizaci vrstvy oxidu titaničitého ani vhodná, ani není v tomto patentním spise popsána.

V DE-PS 2 522 572 je uvedeno, že k docílení vrstvy oxidu titaničitého v rutilové formě se vysrážejí střídavě na slídu vrstvy oxidu titaničitého a cíničitého. Jako krycí vrstva se zde použije výslovně vrstva oxidu titaničitého. Poznatek, že krycí vrstva oxidu cíničitého nebo ceričitého umožňuje zlepšit stálost v glazurách a smaltech, není ve stavu techniky obsažen.

Aby se dosáhlo žádané stabilisace, musí se nanést podstatné množství těchto oxidů. Je výhodné nanést ochrannou vrstvu v množství 5 až 30 % hmot., vztaženo k celkovému pigmentu. Přitom je výhodné množství 10 až 20 % hmot. Větší množství než 30 % je možné, avšak z hospodárných důvodů nikoliv opodstatněné. S menším množstvím než 5 % hmot. se zpravidla nedosáhne úplné stabilisace.

Nanášení další vrstvy se provádí známým způsobem hydrolytickým vysrážením hydrátu oxidu cíničitého a/nebo ceričitého a následujícím odvodněním a žíháním na oxid. K tomu se použije

vodná suspence pigmentu a přidá se při pH vhodném pro hydrolyzu příslušný roztok soli cínu a/nebo ceru, přičemž se zpravidla udržuje pH současným přidáváním báze na konstantní hodnotě. Hodnota pH vhodná pro hydrolyzu je zpravidla v rozmezí 1 až 7.

K nanášení oxidu cíničitého se může vycházet jak ze cínatých solí, jako například SnCl_2 nebo SnSO_4 , přičemž se současně přidá oxidační činidlo jako například H_2O_2 nebo KClO_3 , nebo přímo z cíničitých solí jako například SnCl_4 , SnBr_4 nebo $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Pro vysrážení oxidu ceričitého jsou vhodné obzvláště ceričité soli typu $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ nebo $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Přitom se mohou použít také jak směsi různých solí kovů tak také směsi solí cínu a ceru. Výhodně se nanesou vrstvy čistého oxidu cíničitého.

Jako základní materiály, které se stabilizují další vrstvou, se mohou použít slídkové pigmenty potažené obzvláště oxidem titaničitým. Kromě toho však mohou být obsaženy ve vrstvě oxidu titaničitého nebo jako oddělená vrstva ještě další oxidy kovů, jako například SnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 nebo SiO_2 . Výhodně jsou základní pigmenty potaženy oxidem titaničitým v rutilové formě.

Další potažení oxidem cíničitým a/nebo oxidem ceričitým se může provádět přímo po vysrážení vrstvy oxidu titaničitého na základní pigment, aniž by se základní pigment předem vyžíhal. S výhodou se však použije již předem vyžíhaný základní pigment.

Dále je možné provádět další vysrážení ve více stupních, přičemž se provede mezivyžíhání. To má za následek další zlepšení stálosti, je však tak nákladné, že se používá pouze ve vyjimečných případech. Teplota žíhání je v obvyklém rozmezí 700 až 900 °C.

Takto potažené pigmenty se mohou použít zásadně pro všechny známé účely, na základě zlepšené stálosti však nalézájí s výhodou použití při pigmentaci keramických materiálů a povrchových vrstev jako skla, smaltu, porcelánu a všech druhů glazur. Výhodné je použití v krycím a dekoračním smaltu a v dekoračních glazurách.

P ř í k l a d 1

K suspensi 100 g stříbrobílého pigmentu slída/oxid titaničitý v rutilové modifikaci připraveného podle způsobu v DE-PS 2 522 572 o velikosti částic 10 až 100 μm ve 2 000 ml vody se přidá při teplotě 75 °C a hodnotě pH 1,8 roztok 14 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 280 ml zředěné kyseliny solné při rychlosti 2 ml/min., přičemž se udržuje pH současným přikapáváním 30% louhu sodného na konstantní hodnotě. Po půlhodinovém míchání se pigment nechá usadit a potom se oddělí, promyje vodou, suší se při 120 °C a půl hodiny se žíhá při 800 °C.

P ř í k l a d 2

K suspensi 100 g stříbrobílého pigmentu slída/oxid titaničitý v rutilové modifikaci připraveného podle DE-PS 2 522 572 o velikosti částic 10 až 60 μm ve 2 000 ml vody se přidá při teplotě 75 °C a hodnotě pH 1,8 současně roztok 16,7 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v 520 ml zředěné kyseliny solné a roztok 3,8 g KClO_3 v 520 ml vody při rychlosti 2 ml/min, přičemž se pH udržuje přikapáváním 30% louhu sodného na konstantní hodnotě. Po půlhodinovém míchání se nechá pigment usadit, potom se oddělí, promyje vodou, suší se při 120 °C a žíhá se půl hodiny při 800 °C.

P ř í k l a d 3

Podle příkladu 1 se potáhne 100 g stříbrobílého pigmentu slída/oxid titaničitý v rutilové modifikaci připraveného podle DE-PS 2 522 572 o velikosti částic 10 až 60 μm oxidem cíničitým za použití 16,3 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 330 ml zředěné kyseliny solné, oddělí se, promyje, suší a žíhá. Takto získaný pigment se znova suspenduje ve vodě a stejným způsobem se potáhne druhou vrstvou oxidu cíničitého.

P ř í k l a d 4

Slída o velikosti částic 10 až 60 μm se podle způsobu popsaného v DE-PS 2 522 572 potáhne oxidem titaničitým a oddělí se, promyje a suší. Před kalcinací se suspenduje 187 g stříbrobílého pigmentu v 2 000 ml vody a při 75 °C a pH 1,8 se přidáním roztoku 46,5 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v 465 ml zředěné kyseliny solné potáhne oxidem cíničitým. Po půlhodinovém míchání se nechá pigment usadit, potom se oddělí, promyje vodou, suší se při 120 °C a žihá se půl hodiny při 800 °C.

P ř í k l a d 5

K suspenzi 100 g slídy o velikosti částic 10 až 60 μm ve 2 000 ml vody se přidá při teplotě 75 °C a hodnotě pH 2,1 15% roztok chloridu titaničitého při rychlosti 2 ml/min, přičemž se pH udržuje přikapáváním 30% louhu sodného na konstantní hodnotě. Po dosažení stříbrobílé interferenční barvy se ještě míchá půl hodiny, potom se nechá pigment usadit, potom se oddělí, promyje vodou a suší se při 120 °C. K suspenzi 100 g takto připraveného nevyžíhaného pigmentu ve 2 000 ml vody se přidá při 75 °C a hodnotě pH 2,4 roztok 34,9 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v 350 ml zředěné kyseliny solné při rychlosti 2 ml/min, přičemž se pH udržuje přidávkem 30% louhu sodného na konstantní hodnotě. Po půlhodinovém míchání se pigment oddělí, promyje vodou, suší se při 120 °C a žihá se půl hodiny při 800 °C.

P ř í k l a d 6

K suspenzi 100 g stříbrobílého pigmentu slída/oxid titaničitý v rutilové modifikaci připraveného podle DE-OS 2 522 572 o velikosti částic 10 až 60 μm ve 2 000 ml vody se přidá při teplotě 60 °C a hodnotě pH 5,5 roztok 26 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 420 ml zředěné kyseliny sírové při rychlosti 2 ml/min, přičemž se pH udržuje současným přikapáváním 25% louhu sodného na konstantní hodnotě. Po půlhodinovém míchání se pigment oddělí, promyje vodou, suší se při 120 °C a žihá se půl hodiny při 800 °C.

P ř í k l a d 7

K suspenzi 100 g šeríkové modře zbarveného rutilového interferenčního pigmentu (velikost částic 10 až 50 μm ; 51 % slídy, 48 % TiO_2 , 1 % SnO_2) ve 2 000 ml vody se přidá při teplotě 75 °C a hodnotě pH 1,8 roztok 14 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 280 ml zředěné kyseliny solné při rychlosti 2 ml/min, přičemž se pH udržuje současným přikapáváním 30% louhu sodného na konstantní hodnotě. Po půlhodinovém míchání se nechá pigment usadit a potom se oddělí, promyje vodou, suší se při 120 °C a žihá se půl hodiny při 800 °C.

P ř í k l a d 8

Pigment připravený podle příkladu 1 se suspenduje před sušením a žiháním znova ve 2 000 ml vody při teplotě 60 °C a pH 5,5 a přidá se roztok 13 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 210 ml zředěné kyseliny sírové, přičemž se udržuje pH současným přikapáváním 25% louhu sodného na konstantní hodnotě. Po půlhodinovém míchání se pigment oddělí, promyje vodou, suší se při 120 °C a žihá půl hodiny při 800 °C.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Perleťově lesklé pigmenty na základě slídových šupin potažených oxidy kovů, obzvláště oxidem titaničitým, se zlepšenou stálostí v glazurách a smaltech, vyznačené tím, že mají krycí vrstvu oxidu cíničitého a/nebo oxidu ceričitého, která tvoří 5 až 30 % hmot. celkového pigmentu.

2. Způsob přípravy perleťově lesklých pigmentů podle bodu 1, vyznačený tím, že se k vodné suspenzi vyžíhaného nebo nevyžíhaného slídového pigmentu potaženého jedním nebo více oxidy kovu, obzvláště oxidem titaničitým v rutilové formě, přidá alespoň jednou roztok soli cínu a/nebo ceru, přičemž pH suspenze se udržuje současným přidáváním báze na konstantní hodnotě v rozmezí, které ovlivňuje hydrolýzu přidané soli a pigment potažený tímto způsobem oxidem cíničitým a/nebo oxidem ceričitým se oddělí, případně promyje a suší a potom se kalcinuje.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se pH suspenze udržuje na hodnotě v rozmezí 1 až 7.