

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

146 121

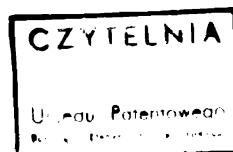
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 87 03 30 /P.264893/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 12 14

Opis patentowy opublikowano: 89 04 29



Int. Cl.⁴ C09C 1/34

Twórcy wynalazku: Cecylia Dziubak, Rajmund Chojnacki,
Henryk Pieczarowski, Michał Hnatyszak,
Elżbieta Sijka

Uprawniony z patentu: Instytut Szkła i Ceramiki, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA BARWNIKA CERAMICZNEGO ZIELEŃ WIKTORIA

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwnika ceramicznego zieleń Wiktoria trwałego do temperatury 1260°C.

Znany dotychczas z opisu patentowego PRL nr 31 179 sposób wytwarzania barwników zieleń Wiktoria polega na wymieszaniu dwuchromianu potasowego z krzemionką, skaleniem i fluorkiem wapnia, wyżarzeniem i zmieleniu na mokro w obecności 0,01-5% materiałów dodatkowych typu węglanów, siarczanów, szczawianów baru, wapnia, ołowiu i cynku.

Z prac Singera, E.C.Hilla, A.S. Bystrikowa, J.F. Pietrowa W.A. Wizina, M.A. Martynowa wynika, że w miejsce dwuchromianu potasowego można stosować dwuchromian sodowy lub chromian barowy oraz trójtlenek chromowy. Jako surowce wapniowe można stosować chlorek wapniowy, kredę, marmur, a jako mineralizatory kwas borowy, chlorek sodowy, azotan potasowy i tlenek ołowiowy. Mieszanie surowców odbywa się na mokro lub na sucho z nawilżaniem roztworami chromianów. Zestaw surowcowy przed procesem syntezy termicznej wymaga stosowania operacji suszenia. Synteza jest jedno lub dwu-etapowa. Po wstępnym przepażeniu, spiek poddany jest mieleniu i suszeniu, po czym wypalany jest ponownie. Otrzymanie barwnika znanymi sposobami jest pracochłonne i wysokoenergetyczne, z uwagi na skomplikowany i długotrwały proces ujednoludnienia i wypalania zestawu, a sam barwnik jest stabilny maksymalnie do 1200°C.

Nieoczekiwanie okazało się, że wprowadzenie do zestawu mieszaniny fosforanów i polifosforanów wapnia będących składnikami jednorodnej mieszaniny z węglanem i fluorkiem wapnia pozwoliło uzyskać barwnik o parametrach charakterystycznych dla barwnika zieleń Wiktoria. Ponadto barwnik ten charakteryzuje się podwyższoną do 1260°C odpornością termiczną, gdy

barwniki zieleni Wiktorii otrzymywane znanymi sposobami mają trwałość tylko do 1200°C. Niesoczekiwanie okazało się również, że istotnym parametrem wpływającym na proces syntezy barwnika zieleni Wiktorii jest nie ilość wprowadzonych jonów sodu i potasu lecz wzajemna proporcja. Okazało się, że najlepsze parametry barwy przy najniższej temperaturze syntezy barwnika uzyskuje się, jeżeli jony sodowe wprowadza się w postaci halogenków, a potasowe w postaci węglanów.

Istota wynalazku polega na tym, że do zestawu surowcowego składającego się z trójtlenku chromowego lub chromianu amonowego, krzemionki, węglanu wapniowego i fluorku wapniowego wprowadza się jednocześnie z fluorkiem i węglanem wapnia jednorodną drobnoziarnistą mieszaninę fosforanów i polifosforanów wapnia w ilości 5-25% masy surowców wapniowych oraz chlorek sodowy i węglan potasowy przy proporcji jonów potasowych do sodowych od 10:1 do 1:10. Korzystne jest wprowadzenie jonów potasowych w postaci węglanu potasowego. Tak przygotowany zestaw surowcowy ujednaradnia się na sucho, wypala i miele znanym sposobem.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że zastosowanie jednorodnej, drobnoziarnistej mieszaniny węglanów fluorków i polifosforanów wapnia eliminuje on konieczność stosowania toksycznych związków ołowiu i baru. Ponadto sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie barwnika o wysokiej intensywności $L = 74,8$ i nasyceniu 23,5 przy zwiększonej do 1260°C trwałości termicznej oraz umożliwia regulowanie odcienia barwy przez zmianę proporcji jonów potasowych do sodowych w zestawie surowcowym.

Mieszanie na sucho zestawu według wynalazku pozwala na wprowadzenie jednoetapowego wypalania i zapewnia znaczne oszczędności energetyczne oraz zmniejszenie pracochłonności. Barwnik wytworzony sposobem według wynalazku może być stosowany do barwienia szkieł ceramicznych zarówno na płytki ścienne jak i na wyroby sanitarne oraz do przygotowania podszkiełnych i naszkiełnych farb ceramicznych.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w poniższych przykładach.

P r z y k ł a d 1. Do 30 kg węglanu wapniowego, dodaje się 10 kg mieszaniny węglanów, fluorków fosforanów i polifosforanów wapnia, 14 kg węglanu potasowego i 1 kg chlorku sodowego i ujednaradnia się w mieszarce wstępowej na sucho. Jednorodny zestaw umieszcza się w osłonach ogniotrwałych i wypala w temperaturze 1140°C. Uzyskany spiek miele się na mokro do uziarnienia poniżej 60 μ m, filtruje i suszy. Uzyskany jasno zielony proszek o parametrach barwy: $L=64,4$, $a=13,1$, $b=15,7$, dodaje się w ilości 3-5% do szkliwa sanitarnego uzyskując po wypaleniu w temperaturze 1250°C - 1280°C jasno zieloną błyszczącą powierzchnię wyrobów.

P r z y k ł a d 2. Do 20 kg węglanu wapniowego, 30 kg chromianu amonowego i 20 kg krzemionki dodaje się 30 kg mieszaniny węglanów, fluorków, fosforanów i polifosforanów wapnia oraz 15 kg węglanu sodowo-potasowego. Po obróbce mechaniczno-termicznej analogicznej jak w przykładzie 1 uzyskuje się barwnik jasno zielony o strukturze uwarowitu stabilny w szkiełach do temperatury wypalania 1300°C charakteryzujący się następującymi parametrami barwy: $L = 74,8$, $a = 16,0$, $b = 14,5$.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania barwnika ceramicznego zieleni Wiktorii z mieszaniny surowców wapniowych, chromowych, krzemianowych i mineralizatorów przez wypalanie w atmosferze utleniającej, mielenie do uziarnienia poniżej 60 mikrometrów i suszenia, z n a m i e n n y t y m, że jednocześnie z fluorkiem i węglanem wapnia wprowadza się fosforany i polifosforany wapnia w ilości 5-25% masy surowców oraz mineralizatory przy proporcji związków potasowych do sodowych od 10:1 do 1:10 a zestaw miesza się na sucho.

2. Sposób według zastrz. 1 z n a m i e n n y t y m, że jako związki potasowe stosuje się węglan potasowy.