

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 101755

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 18.08.75 (P. 182784)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

Int. Cl².

C09B 45/00

Twórcy wynalazku: Henryk Kycia, Piotr Kuśnierek, Jerzy Szulc, Jan Zaniuk

Uprawniony z patentu: Instytut Szkła i Ceramiki,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania barwników, zwłaszcza do szkliv ceramicznych

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania barwników, zwłaszcza do szkliv ceramicznych.

Znane dotychczas środki do barwienia szkła, szkliv i tworzyw ceramicznych są pigmentami, które stanowią spieczone tlenki metali. Pigmenty te wykazują małą reaktywność w stosunku do barwionych tworzyw, wynikającą z ich struktury i kształtu rozdrobnionych cząstek w postaci owalnej, a więc o stosunkowo małej powierzchni zetknięcia z podłożem. Sposób wytwarzania tych pigmentów polega na utlenianiu metali w wysokiej temperaturze do tlenków oraz na zmieszaniu wytworzonych spieków tych tlenków.

Istota wynalazku polega na wytworzeniu homogenicznej kompozycji dwu lub kilku, równocześnie strączanych związków chelatowych acetyloacetonu z solami metali, np. miedzi kobaltu, żelaza i chromu. Związki te zmieszane z tworzywem ceramicznym lub szklanym lub też ze szklivem, zarówno surowym jak i przetopionym powodują zabarwienia tych tworzyw i szkliv w wyniku ich obróbki termicznej, przy czym powstałe zabarwienie spowodowane jest reakcją chemiczną rozkładanego termicznie związku chelatowego z omawianym tworzywem lub szklivem w czasie ich obróbki termicznej. Zabarwienie szkliv i tworzyw ceramicznych oraz szkła spowodowane jest przez barwniki będące przedmiotem wynalazku zależnie od rodzaju metalu wchodzącego w skład chelatowego związku. Na przykład chelat trójwartościowego chromu i acetyloacetonu powoduje powstanie zabarwienia perłowego, chelat dwuwartościowej miedzi i acetyloacetonu daje zabarwienie turkusowo-niebieskie, chelat trójwartościowego żelaza i dwuwartościowego manganu – zabarwienie brązowe, chelat acetyloacetonianu niklu daje zabarwienie beżowe, chelat acetyloacetonianu kobaltu – zabarwienie fioletowo-granatowe, zabarwienie czerwone dają chelaty acetyloacetonu prazeodymu i miedzi jednowartościowej, natomiast żółte – chelaty neodymu i dwuwartościowego tytanu z acetyloacetonem. Odpowiednie zabarwienie odmienne występują przy zastosowaniu mieszanin chelatów. Szczególnie wyraźny wpływ na zmiany zabarwień mają chelaty dwuwartościowego ołowiu, a także dwuwartościowej cyny z acetyloacetonem.

Jak wspomniano wyżej barwniki według wynalazku stanowią kompozycję chelatową, związki acetyloacetonu z metalami. Posiadają one budowę wewnętrznych kompleksów, chronią metal przed utlenianiem w czasie termicznego rozkładu związku, zapewniając tym samym niezmienność stopnia utleniania metalu w stosunku do istniejącego w związku chelatowym. Reaktywność związków metali w czasie ich powstawania na skutek termicz-

nego rozkładu związków chelatowych jest bardzo wysoka i z tego powodu barwniki według wynalazku zapewniają trwałość i powtarzalność zabarwienia. Reaktywność tych barwników zwiększona jest również dużym rozwinieniem powierzchni cząstek powstałych w wyniku tworzenia związków chelatowych.

Sposób według wynalazku polega na dodaniu do wodnego roztworu acetyloacetonu o temperaturze do 90°C wodnego roztworu dwu lub kilku soli metali, np. miedzi, kobaltu, żelaza i chromu w obecności jako neutralizatora ługu sodowego, sodu lub octanu sodu w ilościach stechiometrycznych.

Barwniki wytworzone sposobem według wynalazku wykazują wysoką jednorodność i rozdrobnienie zapewniającą stabilność barwy, zależną od rodzaju związanych metali oraz od ich stosunku ilościowego w kompozycji, stwarzającego żądaną gamę barw. Ponadto posiadają wysoką zdolność krycia i reagowania z tworzywem ceramicznym lub szklivem w czasie procesu obróbki termicznej tego tw. orzywa lub szkliwa.

P r z y k ł a d I. 20 cz. wagowych acetyloacetonu miesza się z 60 cz. wagowymi wody i z 25 cz. wagowymi pięciowodnego siarczanu miedzi, rozpuszczonego w 75 cz. wagowych wody. Do mieszaniny dodaje się 10,6 cz. wagowych węglanu sodu rozpuszczonego w 40 cz. wagowych wody. Wytrącony osad acetyloacetonianu miedzi odfiltruje się. Po wysuszeniu ilość osadu wynosi 32,6 cz. wagowych.

P r z y k ł a d II. 30 cz. wagowych acetyloacetonu miesza się z 90 cz. wagowymi wody i z 19,6 cz. wagowymi siarczanu chromu rozpuszczonego w 60 cz. wagowych wody. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i dodaje 12 cz. wagowych ługu sodowego, rozpuszczonego w 36 cz. wagowych wody. Po ostudzeniu mieszaniny odfiltruje się wytrącony osad, który po wysuszeniu wynosi 34 cz. wagowe.

P r z y k ł a d III. 20 cz. wagowych acetyloacetonu miesza się z 60 cz. wagowymi wody i z 8,1 cz. wagowymi siedmiowodnego siarczanu niklu rozpuszczonego w 85 cz. wagowych wody. Do mieszaniny dodaje się 16,4 cz. wagowych octanu sodu, rozpuszczonego w 40 cz. wagowych wody. Mieszaninę podgrzewa się do wrzenia, po czym oziębia się, w celu ilościowego wytrącenia acetyloacetonianu niklu w ilości 25,7 cz. wagowych.

P r z y k ł a d IV. 20 cz. wagowych acetyloacetonu miesza się z 60 cz. wagowymi wody i z 11,9 cz. wagowymi węglanu kobaltowego. Mieszaninę ogrzewa się do 100°C i w tej temperaturze dozuje się 3,4 cz. wagowych wody utlenionej w 30,6 cz. wagowych wody. Mieszaninę oziębia się wytrącając osad acetyloacetonianu kobaltowego w ilości 21 cz. wagowych.

P r z y k ł a d V. 20 cz. wagowych acetyloacetonu miesza się z 60 cz. wagowymi wody i z 14,05 cz. wagowymi siedmiowodnego siarczanu kobaltowego i z 14,05 cz. wagowymi siedmiowodnego siarczanu niklowego, rozpuszczonych w 85 cz. wagowych wody. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100°C i w tej temperaturze dozuje się 1,7 cz. wagowych wody utlenionej w 15,3 cz. wagowych wody oraz 16,4 cz. wagowych octanu sodu w 40 cz. wagowych wody. Mieszaninę oziębia się i odfiltruje wytrącony osad w ilości 23 cz. wagowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania barwników, zwłaszcza do szkliv ceramicznych poprzez reakcję wytrącania chelatowych związków acetyloacetonu z solami metali, z n a m i e n n y t y m, że do wodnego roztworu acetyloacetonu dodaje się wodny roztwór dwu lub kilku soli metali, korzystnie miedzi, kobaltu, żelaza i chromu w obecności jako neutralizatora ługu sodowego, sodu lub octanu sodu w ilościach stechiometrycznych i w temperaturze do 90°C.