



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207 841

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 05 79
(21) PV 2991-79

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

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)
Autor vynálezu NEDOROST MIROSLAV dr. ing., PÁLFFY ALEXANDER ing., HALAMOVÁ KVĚTOSLAVA, PŘEROV a
SLÁDEČEK LINHART, KOKORY

(54) Zlepšený způsob výroby perleťových pigmentů

1

Předmětem vynálezu je zlepšený způsob výroby perleťových pigmentů s dokonalým a rovnoměrně vysráženým povlakem kysličníku titaničitého na přírodních nebo syntetických podkladových látkách, zejména šupinkách slídy.

Pro výrobu syntetických perleťových pigmentů je zvláště zajímavá slída s povlakem kysličníku titaničitého, poněvadž v závislosti na granulometrickém složení slídy a tloušťce povlaku kysličníku titaničitého lze obdržet široký rozsah různých vlastností. Částice povlečené poměrně tenkou vrstvou kysličníku titaničitého odrážejí bílé světlo s modrým odstínem, při zvětšování tloušťky (pokud je tato jednotná) dává postupně odrazy žluté, purpurové, modré a zelené. Na perleťový efekt má především vliv hladkost a stejnoměrnost nanášené vrstvy kysličníku titaničitého. Každá nerovnoměrnost na povrchu naneseného povlaku kysličníku titaničitého snižuje perleťové vlastnosti tj. zrcadlový odraz a zvyšuje difuzní rozptyl světla.

Je známo několik technologických postupů, jak nanášet kysličník titaničitý na povrch látek : např. hydrolýzou z okyselených roztoků síranu nebo chloridu titaničitého, hydrolýzou esterů kyseliny titaničité, napařováním kovového titanu na povrch s následující oxidací, nebo hydrolýzou chloridu titaničitého v plynné fázi s vodní parou.

Průmyslově nejvíce použitelné jsou především technologie vycházející z vodných roztoků titaničitých solí kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové, jejichž správně ve-

denou hydrolýzou je možno vysrážet kysličník titaničitý na povrchu slídy i jiných látek s destičkovitou strukturou.

Způsob výroby takto připravených slídových pigmentů je popsán v americkém patentu 3 087 828.

Podle tohoto způsobu jemně rozptýlené částičky slídy se povlékají ve vodné suspenzi hydratovaným kysličníkem titaničitým termickou hydrolýzou zředěného roztoku titaničité soli kyseliny sírové za varu.

Obdobný způsob je popsán v americkém patentu 3 437 515. Způsob výroby zahrnuje nanášení takových látek na povrch slídy, které tvoří komplexní sloučeniny s peroxidem vodíku za účelem dokonalejšího vysrážení těchto látek na povrchu slídy, zvláště při jejich zvýšeném obsahu.

Další postupy jsou uvedeny v německých patentech 1 959 998, 2 009 566 a v americkém patentu 3 874 890, kde pro obdržení rovnoměrného povlaku kysličníku titaničitého na přírodních nebo syntetických podkladových látkách, zejména šupinkách slídy, se používá srážecí neutralizační hydrolýza titaničitých solí kyseliny sírové a kyseliny chlorovodíkové za přesně definovaných podmínek, aby se získal stejnoměrný povlak kysličníku titaničitého.

Těmito známými postupy je možné sice obdržet rovnoměrný povlak kysličníku titaničitého, ale část hydratovaného kysličníku titaničitého se sráží mimo a nepřilne na slídu. Mimo slídu vysrážený kysličník titaničitý značně snižuje perleťový lesk, zvyšuje difuzní rozptyl světla a tím dochází ke zhoršení kvality perleťového pigmentu.

Hlavním účelem vynálezu je poskytnout nový a zlepšený způsob výroby perleťových pigmentů, při němž se téměř veškerý vysrážený hydrát kysličníku titaničitého zachytí na povrchu slídy a to, jak při termické, tak i neutralizační hydrolýze.

Tohoto účelu bylo dosaženo tím, že se slída nejprve aktivuje minerální kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou za zvýšené teploty. Použije-li se při hydrolýze roztok síranu titaničitého, provádí se aktivace v kyselině sírové, při použití chloridu titaničitého, aktivuje se slída kyselinou chlorovodíkovou. Bylo prokázáno, že aktivace slídy minerální kyselinou závisí na koncentraci kyseliny, teplotě, době a účinnosti míchání.

Experimentálně bylo prokázáno, že při normálním laboratorním míchání lze aktivovat suspenzi slídy o koncentraci 5 až 10% minerální kyselinou o koncentraci 1 až 20%, výhodně 1 až 5%, při teplotách 50 až 100 °C, výhodně při 90 °C a době 5 až 60 minut, výhodně 20 minut. Při volbě koncentrace minerální kyseliny musíme mít na zřeteli aciditu vodného roztoku titaničité soli tak, abychom nepracovali s příliš velkou kyselostí, což především při termické hydrolýze ovlivňuje rychlost a velikost vyloučených hydratovaných částic a tím i adsorpční schopnost vázat se na povrch slídy. Výtěžek vyloučeného kysličníku titaničitého je rovněž ovlivňován aciditou vodného roztoku titaničité soli. Je také možné upravit pH po aktivaci slídy na hodnotu 0,5 až 5 přidávkou neutralizačního činidla.

Příznivý vliv aktivace slídy před hydrolýzou titaničité soli lze vysvětlit zvýšenou sorpcí H-iontů na slídě, která se chová v první fázi hydrolýzy jako ionex. Usnadní se tím adsorpce hydratovaného kysličníku titaničitého na povrchu slídy, na kterém se vytvá-

její zárodečná centra s kysličníkem titaničitým, na nichž se pak snadněji ukládají další hydratované částice kysličníku titaničitého. Tento teoretický výklad není ještě zcela objasněn a je ve stádiu dalšího teoretického zkoumání.

Pokrok dosažený vynálezem je hlavně v tom, že se aktivací slídy sníží vylučování kysličníku titaničitého mimo slídu na minimum, přičemž se obdrží stejněměrný homogenní povlak kysličníku titaničitého a dosáhne se kvalitnější perleťový pigment s vysokým leskem.

Způsobem podle vynálezu lze připravit pigmenty jakékoliv požadované barvy, protože výsledná interferenční barva je závislá pouze na tloušťce vrstvy kysličníku titaničitého. Prakticky se interferenční barva charakterizuje množstvím kysličníku titaničitého na 1 m^2 slídy, jak uvádí následující tabulka :

Barva	mg TiO_2/m^2
stříbrná	50 - 100
žlutá - zlatá	100 - 180
červená	180 - 240
modrá	240 - 260
zelená	260 - 280
zlatá s několika odstíny	280 - 300

Po hydrolýze kysličníku titaničitého se upravená slída zfiltruje, promyje demineralizovanou vodou, vysuší a kalcinuje. Zvláště dobře se perleťový pigment stabilizuje při teplotě 700 až 1000 °C, s výhodou 800 až 900 °C. Kalcinací se zvýší index lomu kysličníku titaničitého, zpevní se vrstva kysličníku titaničitého se slídou a zlepší se světlostálost pigmentu.

Pro některé méně náročné aplikace, především v umělých a nátěrových hmotách, je možno používat i vysušený pigment.

Způsob podle vynálezu lze výhodně použít i pro zlaté a barevné perleťové pigmenty, kde pro zesílení interferenční barvy se vysráží na povrchu hydratovaného kysličníku titaničitého hydroxidy barevných kovů.

Tak na příklad vysrážením hydroxidu železa trojmocného nebo železa dvojmocného lze obdržet po kalcinaci zlatý pigment. Vysrážením hydroxidu chromitého zelený pigment, hydroxidu kobaltnatého modrý pigment a hydroxidu nikelnatého žlutý pigment. Intenzita barvy je závislá na koncentraci barevných kysličníků a pohybuje se ve výrobku v množství 1 až 10 %.

I zde se projevuje příznivý vliv aktivace slídy před hydrolýzou titaničité soli. Získané barevné perleťové pigmenty vynikají především vysokým leskem a čistotou barevného odstínu. Zvláště dobrých výsledků bylo dosaženo, sráží-li se hydroxidy barevných kovů po hydrolýze na zfiltrovaný a promytý perleťový pigment, který je ve formě suspenze. Sníží se tím náklady na neutralizační činidlo, sníží se obsah vodorozpustných solí v odpadních vodách a oddělenou minerální kyselinu je možno také použít.

Pro objasnění pracovního postupu jsou uvedeny příklady.

207 841

Příklad 1

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 250 ml 1% H_2SO_4 a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Potom se ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání okyselený roztok soli čtyřmocného titanu o konc. $97,50 \text{ g TiO}_2/\text{l}$ s obsahem $226,98 \text{ g/l}$ celkové H_2SO_4 . Roztok se přidá v množství 97,2 ml. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje, promyje, vysuší při 120°C a kalcinuje při teplotě 900°C po dobu 30 minut. V odraženém světle je barva pigmentu stříbrná. Pigment interferuje stříbrnou barvu, vyniká vysokým leskem, PE = 49, po rozplavení ve vodě intenzivně perlí a nejeví bílý zákal volného kysličníku titaničitého.

Příklad 2

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 250 ml 1% H_2SO_4 a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Potom se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání 97,2 ml okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o koncentraci $97,5 \text{ g TiO}_2/\text{l}$ s obsahem celkové H_2SO_4 $226,98 \text{ g/l}$ a za normální teploty se provede plynulé vysrážení hydratovaného kysličníku titaničitého pozvolným přidáváním 20% roztoku hydroxidu sodného do pH 3 během 360 minut; po neutralizaci se nechá suspenze 30 minut míchat. Pak se suspenze upravené slídy zahřeje k varu a 30 minut se vaří. Další postup je shodný s příkladem 1. Obdržенý pigment interferuje v odraženém světle stříbrnou barvu, má vysoký lesk, PE = 46, ve vodě intenzivně perlí a nejeví bílý zákal.

Příklad 3

15 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 500 ml 1% H_2SO_4 a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Potom se suspenze slídy ochladí na 70°C , upraví se za míchání pH suspenze na 2,5 5% roztokem NaOH a dále se pak stejnoměrně dávákuje 280 ml okyseleného roztoku titaničité soli o koncentraci $17,6 \text{ g TiO}_2/\text{l}$ rychlostí 47 ml/hod. a současně se dávákuje 5 % roztok NaOH tak, aby výsledné pH se udržovalo na konstantní hodnotě 2,5 během povlékání slídy. Po ukončení dávkování následuje 15 minut prodleva při 70°C a pak se suspenze uvede do varu. Nato se zfiltruje, promyje a vysuší při teplotě 120°C . Další postup je stejný jako u příkladu 1. Obdržенý pigment interferuje v odraženém světle stříbrnou barvu, ve vodě intenzivně perlí PE = 50 a nejeví bílý zákal.

Příklad 4

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 250 ml 1% H_2SO_4 a aktivuje se za míchání při teplotě 90°C 20 minut. Nato se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání 136,4 ml okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o koncentraci $97,5 \text{ g TiO}_2/\text{l}$ s obsahem celkové H_2SO_4 $226,98 \text{ g/l}$. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje, promyje, vysuší při 120°C a kalcinuje se při teplotě 900°C po dobu 30 minut. Pigment interferuje v odraženém světle zlatou barvu, má vysoký lesk, PE = 90, ve vodě vy-

kazuje zlatý perleťový lesk a nejeví bílý zákal.

Příklad 5

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 250 ml 1% H_2SO_4 a suspenze se aktivuje za míchání při teplotě 90°C 20 minut. Nato se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání 136,4 ml okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o koncentraci 97,5 g TiO_2/l s obsahem celkové H_2SO_4 226,98 g/l. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje a promyje. Filtrační koláč se rozplaví s dest. vodou na objem 200 ml, k suspenzi se přidá za chladu a za míchání 23 ml okyseleného roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 300 g/l a nato se sráží 10 % vodným roztokem NH_4OH během 30 minut do $\text{pH} = 8$. Pak se suspenze s vysráženým hydroxidem železnatým nechá 30 minut míchat, načež se zahřeje k varu. Po ochlazení se zfiltruje, promyje destilovanou vodou do negativní reakce SO_4^{2-} . Vysuší se při 120°C , kalcinuje se 30 minut při teplotě 900°C . Obdržený pigment má sytější zlatou barvu s vysokým leskem $\text{PE} = 98$. Po rozplavení ve vodě intenzivně perlí a nejeví žlutý zákal.

Příklad 6

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 250 ml 1% H_2SO_4 a suspenze se aktivuje za míchání při teplotě 90°C 20 minut. Nato se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání 259,6 ml okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o koncentraci 97,5 g TiO_2/l s obsahem celkové H_2SO_4 226,98 g/l. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje a promyje dest. vodou. Filtrační koláč se rozplaví s dest. vodou na objem 200 ml. K suspenzi se přidá za chladu a za míchání 14,7 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěného v 50 ml vody a sráží se 10% vodným roztokem NH_4OH do $\text{pH} 8$ během 30 minut. Pak se suspenze s vysráženým hydroxidem chromitým nechá 30 minut míchat, načež se zahřeje do varu, zfiltruje, promyje dest. vodou do negativní reakce SO_4^{2-} , vysuší při 120°C a kalcinuje 30 minut při teplotě 900°C . Obdržený pigment interferuje v odraženém světle sytější zelenou barvu s velmi vysokým leskem, $\text{PE} = 111$. Po rozplavení ve vodě intenzivně perlí a nejeví zelený zákal.

Příklad 7

31 g slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 250 ml 1% H_2SO_4 a suspenze se aktivuje za míchání při teplotě 90°C 20 minut. Nato se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání 259,6 ml okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o koncentraci 97,5 g TiO_2/l s obsahem celkové H_2SO_4 226,98 g/l. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje a promyje dest. vodou. Filtrační koláč se rozplaví s dest. vodou na objem 200 ml. K suspenzi se přidá za chladu a za míchání 10,26 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěného v 50 ml H_2O a sráží se 10% vodným roztokem NH_4OH do $\text{pH} 9$ během 30 minut. Pak se suspenze s vysráženým hydroxidem kobaltnatým nechá 30 minut míchat, načež se zahřeje do varu, zfiltruje, promyje destilovanou vodou do negativní reakce SO_4^{2-} , vysuší při 120°C a kalcinuje 30 minut při teplotě 900°C . Obdržený pigment inter-

207 841

feruje v odraženém světle modrozelenou barvu s vysokým leskem, PE = 108. Po rozplavení ve vodě intenzivně perlí a nejeví zelený zákal.

Příklad 8

35 g za mokra pomletého grafitu o měrném povrchu $2,8 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví ve 250 ml 3% H_2SO_4 a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Nato se suspenze ochladí na normální teplotu, přidá se zamíchání okyselený roztok soli čtyřmocného titanu o konc. $97,5 \text{ g TiO}_2/\text{l}$ s obsahem $210,6 \text{ g/l}$ celkové H_2SO_4 . Roztok se přidá v množství 100 ml. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje a vysuší při 200°C . Výsledný perleťový pigment má bronzovou barvu a obsahuje $28,1 \%$ TiO_2 . Ve vodě intenzivně perlí a nejeví bílý zákal volného kysličníku titaničitého.

Příklad 9

11 kg slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 88 l 1% H_2SO_4 a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Potom se ochladí na normální teplotu, přidá se za míchání 34 l okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o konc. $97,5 \text{ g TiO}_2/\text{l}$ s obsahem $226,98 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$. Suspenze se zahřeje k varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje, promyje, vysuší při 120°C a kalcinuje se při teplotě 900°C po dobu 30 minut. V odraženém světle je barva pigmentu stříbrná. Pigment interferuje stříbrnou barvu, vyniká vysokým leskem, PE = 52, po rozplavení ve vodě vykazuje intenzivní perleťový efekt a nejeví bílý zákal volného kysličníku titaničitého.

Příklad 10

11 kg slídy o měrném povrchu $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ se rozplaví v 88 l 1% H_2SO_4 a aktivuje se při teplotě 90°C 20 minut. Potom se ochladí na normální teplotu, přidá se 48 l okyseleného roztoku soli čtyřmocného titanu o konc. $97,5 \text{ g TiO}_2/\text{l}$ s obsahem celkové H_2SO_4 $226,98 \text{ g/l}$. Suspenze se zahřeje během 20 minut do varu, ve varu se udržuje 120 minut, načež se zfiltruje a promyje. Filtrační koláč se rozplaví s dest. vodou na objem 70 l. K suspenzi se přidá za chladu a míchání 8 l okyseleného roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o konc. 300 g/l a nato se srazí 10% vodným roztokem NH_4OH během 30 minut do pH 8. Pak se suspenze s vysráženým hydroxidem železnatým nechá 30 minut míchat, načež se zahřeje k varu. Po ochlazení se zfiltruje, promyje dest. vodou do negativní reakce SO_4^{2-} . Vysuší se při 120°C , kalcinuje se při teplotě 900°C 30 minut. Obdrženy pigment má sytě zlatou barvu s vysokým leskem PE = 107. Po rozplavení ve vodě intenzivně perlí a nejeví žlutý zákal.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Zlepšený způsob výroby perleťových pigmentů s dokonalým a rovnoměrně vysráženým povlakem kysličníku titaničitého na šupinkách slídy a grafitu, k přípravě perleťových pigmentů stříbrných, zlatých a barevných, hydrolýzou solí čtyřmocného titanu, vyznačující se tím, že před vlastní hydrolýzou se nejdříve slída a grafit aktivují minerální kyselinou, nejlépe chlorovodíkovou nebo sírovou, o koncentraci 1 až 20 %, výhodně 3 %

při teplotě 50 až 100 °C, výhodně 90 °C, po dobu 5 až 60 minut, výhodně 20 minut.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pH po aktivaci slídy a grafitu upraví na hodnotu 0,5 až 5 přidavkem neutralizačního činidla.