



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

233733

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 09 C 01/36

- (22) Přihlášeno 21 09 82
(21) (PV 6754-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 23 09 81
(P 31 37 809.9)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 15 08 86

- (72) Autor vynálezu BERNHARD HORST dr., SCHWARZENBERG (Rakousko)
(73) Majitel patentu MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG, DARMSTADT (NSR)

(54) Perleťově lesklé pigmenty a způsob jejich výroby

Perleťově lesklé pigmenty na bázi slído-
vých destiček potažených kysličníkem titani-
čitým, které mají krycí vrstvu kysličníku
chromitého, přičemž vrstva kysličníku chro-
mitého obsahuje alespon 0,05 molu fosforeč-
nanových iontů, vztaženo na 1 mol chromité
sloučeniny ve vrstvě.

Způsob výroby perleťově lesklých pigmen-
tů se zelenou práškovou barvou spočívající
v potažení slídrového pigmentu s vrstvou
kysličníku titaničitého další krycí vrstvou
hydroxidu chromitého a v úpravě pigmentů
po potažení hydroxidem chromitým vodným
roztokem, který obsahuje alespon 0,05 molu
fosforečnanových iontů, vztaženo na 1 mol
chromité sloučeniny ve vrstvě.

Vynález se týká perleťově lesklých pigmentů na bázi slídových destiček potažených kysličníkem titaničitým, které mají krycí vrstvu kysličníku chromitého a způsobu jejich výroby.

Tyto pigmenty jsou známy např. z německého patentu č. 1 467 468. K přípravě těchto pigmentů se opatří slídové destičky potažené kysličníkem kovu krycí vrstvou hydroxidu chromitého, která se při sušení a kalcinaci pigmentu převede na vrstvu kysličníku chromitého.

Aby se získal pigment s optimálním perleťovým leskem, je zapotřebí, aby měly primární částice tvořící vrstvu velikost pod 10 nm, protože při větších částicích nastává rozptýl vzniklého světla, což je na újmu interferenčního účinku ovlivňujícímu perleťový lesk. Zatím co se může nanášení vrstvy hydroxidu chromitého řídit tak, aby se na podložce vysrážela poměrně tlustá hladká hydroxidová vrstva, dosud se nepodařilo vyrobit při kalcinaci uzavřenou vrstvu kysličníku chromitého. Většinou vzniknou při kalcinaci tepelným smrštěním při přeměně hydroxidu na kysličník trhlinité zrnité povlaky, kterými se lesk přípravku značně zhorší. V trhlinité a hrubozrnité vrstvě kysličníku chromitého nemohou také nastat žádné interferenční jevy, takže barvicí vrstva kysličníku chromitého základní pigmentové destičky spíše poškodí.

Dosud nebylo možné nanést kysličník chromitý na perleťově lesklé pigmenty v množství potřebném pro intenzivní zelené zbarvení v uzavřené vrstvě a potřebné jemnosti, aby se získaly vysoce lesklé pigmenty s žádanými interferenčními účinky.

Proto je úkolem nalézt způsob, podle kterého by se mohly potáhnout také perleťově lesklé pigmenty vrstvou kysličníku chromitého v dostatečné tloušťce, aniž by se nepříznivě ovlivnil lesk a interferenční účinky.

Tento úkol byl vyřešen předloženým vynálezem. Bylo zejména zjištěno, že se vrstva hydroxidu chromitého, která je před žíháním pokryta fosforečnanovými ionty, zahustí při kalcinaci na stejnoměrný transparentní povlak, čímž vzniknou perleťově lesklé pigmenty se zelenou práškovou barvou a velmi dobrým leskem. Neočekávaně se docílí tento účinek již s poměrně malým množstvím fosforečnanu.

Předmětem vynálezu jsou proto perleťově lesklé pigmenty na bázi slídových destiček potažených kysličníkem titaničitým, které mají krycí vrstvu kysličníku chromitého, vyznačující se tím, že vrstva kysličníku chromitého obsahuje alespoň 0,05 molu fosforečnanových iontů, vztaženo na 1 mol chromité sloučeniny ve vrstvě.

Předmětem vynálezu je také způsob výroby perleťově lesklých pigmentů se zelenou práškovou barvou potažením slídového pigmentu s vrstvou kysličníku titaničitého další krycí vrstvou hydroxidu chromitého a kalcinací takto získaného pigmentu, který se vyznačuje tím, že se pigment po potažení hydroxidem chromitým uvede do styku s vodným roztokem, který obsahuje alespoň 0,05 molu fosforečnanových iontů, vztaženo na 1 mol chromité sloučeniny ve vrstvě.

S výhodou obsahuje roztok alespoň 0,1 molu fosforečnanových iontů na mol chromité sloučeniny.

Výhoda pigmentu podle vynálezu spočívá v tom, že se mohou nanést téměř libovolně tlusté vrstvy kysličníku chromitého, aniž by se podstatně snížil lesk. Naopak značně přispívá vrstva kysličníku chromitého na základě své hladké jednotné struktury a malé velikosti částic podle tloušťky vrstvy k vytvoření interferenční barvy, přičemž platí optické zákony pro interferenci v tenké vrstvě a přičemž vlastní barva kysličníku chromitého působí jako další filtr.

Na základě vlastní barvy vrstvy kysličníku chromitého mají perleťově lesklé pigmenty podle vynálezu zelenou práškovou barvu, zatím co se interferenční barva vytváří z celkové tloušťky vrstvy kysličníku kovu a vrstvy kysličníku chromitého. Výběrem základního pigmentu a tloušťky vrstvy kysličníku chromitého se může proto libovolně regulovat jak žádaná interferenční barva, tak také barevná sytost zelené práškové barvy.

Jako základní pigment může sloužit každý slídivý pigment potažený kysličníkem kovu. S výhodou se však použije slídivý pigment potažený kysličníkem titaničitým. U slídivých šupinatých pigmentů použitých jako základní pigmenty jde zpravidla o slídivé šupiny o průměru 5 až 200 μm , které jsou potaženy vrstvou kysličníku kovu. Jako povlak kysličníku kovu se použije pro výhodný index lomu hlavně kysličník titaničitý nebo jeho aquáty a/nebo kysličník zirkoničitý nebo jeho aquáty. Společně s těmito kysličníky kovů nebo střídavě se však mohou také použít jiné bezbarvé nebo případně také barevné kysličníky kovů, jako např. SnO_2 , Al_2O_3 nebo Fe_2O_3 .

Obzvláště často používaným pigmentem je např. slídivý šupinatý pigment, u kterého jsou slídivé šupiny o průměru 5 až 50 μm a tloušťky 0,5 μm stejnoměrně potaženy případně hydratovanou vrstvou kysličníku titaničitého, přičemž slídivý povrch nese TiO_2 -vrstvu v množství 50 až 500 $\text{mg TiO}_2/\text{m}^2$. Tyto perleťově lesklé pigmenty mají podle tloušťky vrstvy vysráženého kysličníku kovu různé interferenční barvy.

Zpravidla se jedná o produkty, které se kalcinují při vyšších teplotách 600 až 1 000 $^\circ\text{C}$. Všechny tyto pigmenty jsou známe a např. jsou popsány v německých patentech č. 14 67 468, 19 59 998 a 20 09 566 a německých vyložených spisech č. 20 60 850, 21 06 613, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 23 13 332, 24 29 762, 25 22 572, 25 22 573 a 26 28 353.

Potažením základního pigmentu kysličníkem chromitým se posune interferenční barva základního pigmentu do rozmezí, které odpovídá větší optické tloušťce vrstvy. Tím vzniknou obzvláště při použití základních pigmentů s modrou, zelenou nebo stříbrnou lesklou barvou zvláště působivé smíšené barvy. Zásadně jsou však vhodné pro nanášení vrstvy způsobem podle vynálezu také základní pigmenty se žlutou nebo červenou interferenční barvou a získají se přípravky, které se mohou použít pro obzvláštní kosmetické účely.

Potažení základních pigmentů hydroxidem chromitým se provádí známým způsobem. Protože jsou stabilní vodné roztoky chromitých solí silně kyselé, může se postupovat buď tak, že se suspenze základního pigmentu v silně kyselém roztoku chromité soli pomalu neutralizuje, přičemž se při tom vytvořený hydroxid chromitý vysráží na pigmentové šupiny, nebo se nechá k vodné suspenzi základního pigmentu současně přitéci roztok chromité soli a zásady, takže v suspenzi se udržuje hodnota pH vhodná k vysrážení hydroxidu chromitého. Hodnota pH je při srážení nad 3, s výhodou v rozmezí 4,5 až 9. K nastavení hodnoty pH se může použít každá zásada. Např. je možné uvést amoniak (v roztoku nebo plynný), louh sodný nebo louh draselný. Výhodně se použije amoniakální roztok.

K vysrážení se může v principu použít každý roztok obsahující chromité ionty, přičemž se tím také rozumí hydrolyzovatelné komplexy chromitých iontů, jako např. aminový komplex. S výhodou se použije roztok chloridu chromitého nebo kamence chromitého.

Roztok obsahující chromité ionty se však může také vyrobit v suspenzi základního pigmentu tak, že se roztok obsahující chromové ionty redukuje vhodným redukčním činidlem, jako např. hydrazinem. Např. se mohou roztoky dvojchromanu draselného a hydrazin-sulfátu dávkovat k suspenzi buď současně tak, že je v reakční nádobě stále mírný přebytek redukčního činidla, nebo může být chroman nebo hydrazin-sulfát v suspenzi a druhá složka se přidává.

Podle způsobu srážení se nařídí rychlost srážení tak, aby ke každému časovému okamžiku nanášení vrstvy vzniklo jen tolik hydroxidu chromitého, kolik se může usadit na pigmentovém povrchu, aniž by vznikly v roztoku další zárodky.

Srážení hydroxidu chromitého se může provádět při každé teplotě mezi teplotou tuhnutí a varu suspenze. Ukázalo se však, že při poměrně nízkých teplotách mohou nastat vedlejší srážení. Je proto výhodné pracovat při zvýšené teplotě, např. 50 až 100 °C, obzvláště 60 až 90 °C. Avšak také při jiné teplotě se zpravidla dosáhne kvalitativně dobrého vysrážení.

Po vysrážení žádaného množství hydroxidu chromitého se ještě míchá asi půl hodiny, s výhodou při zvýšené teplotě asi 70 °C a potom se nechá pomalu přitéci roztok obsahující fosforečnanové ionty. Pro úplný průběh reakce s vrstvou hydroxidu chromitého se potom ještě nějakou dobu, např. asi půl až hodinu, míchá při zvýšené teplotě.

Pro dodání fosforečnanových iontů je vhodná jak kyselina orthofosforečná, tak také její primární, sekundární a terciární soli a také polymerní fosforečnany. Předpokladem je pouze, aby se mohly vnést ve vodném roztoku do suspenze základního pigmentu potaženého hydroxidem chromitým. Kromě kyseliny fosforečné je např. vhodný KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NaPO}_3)_x$. Nezávisle na druhu materiálu obsahujícího fosforečnanové ionty se získají prakticky stejné výsledky.

Množství přidávaných fosforečnanových iontů se řídí podle množství vysráženého hydroxidu chromitého. Ukázalo se však, že je již vhodné velice nepatrné množství fosforečnanu, které ovlivní žádané zlepšení lesku pigmentu. Již při množství 0,1 % fosforečnanu, vztaženo na potřebné stechiometrické množství k vytvoření CrPO_4 , se docílí velice značného zlepšení. Asi při 0,5 % fosforečnanu se docílí již úplného účinku. Dalším zvyšováním množství fosforečnanu se nemohou leskové vlastnosti pigmentu dále zlepšovat, jinak se však neprojeví žádný negativní vliv většího množství fosforečnanu. Může se přidat až 100 % stechiometrického množství a také i více, aniž by se negativně ovlivnily leskové vlastnosti přípravku. Při velice vysokých množstvích fosforečnanu nemůže být přirozeně celkové množství fosforečnanu pojmuto do vrstvy. V každém případě by měla vrstva obsahovat alespoň 0,05 % fosforečnanu, s výhodou alespoň 0,1 %.

Po potažení základního pigmentu hydroxidem chromitým a po úpravě fosforečnanovými ionty způsobem podle vynálezu se získají pigmenty obvyklým způsobem. Zpravidla se odfiltrují, promyjí a suší a žíhají. Při žíhání, které se provádí při teplotě 600 až 1 000 °C, s výhodou 700 až 900 °C, se vrstva hydroxidu chromitého odvodní a přemění na Cr_2O_3 . Při této kalcinaci, která se obvykle provádí půl až hodinu, se ukáže, že pigmenty podle vynálezu mají vrstvu bez trhlin s velice dobrým leskem. Obzvláště se projevují výhody způsobu podle vynálezu u takových pigmentů, které nesou poměrně silnou vrstvu kysličníku chromitého, protože u těchto je nebezpečí tvorby trhlin obzvláště veliké a tyto se nemohly prakticky připravit podle známých způsobů s uspokojivým leskem. Poprvé se mohou způsobem podle vynálezu připravit také pigmenty potažené vrstvou kysličníku chromitého s dobrým leskem, které mohou obsahovat např. alespoň až 60 % Cr_2O_3 . Pigmenty podle vynálezu by měly mít v každém případě hmotnostní obsah alespoň 5 % Cr_2O_3 .

Pigmenty podle vynálezu se mohou použít jako dosud známé pigmenty, také např. jako přísady k plastickým hmotám, barvám a lakům, obzvláště však také v kosmetice. Při tom se přidávají nové perleťově lesklé pigmenty zpravidla v množství hmotnostně 0,1 až 80 %. Obvyklé formy přípravků jsou např. pudry, masti a mastné tyčinky, např. oční stíny, oční práškovité stíny, kapalně přípravky pro oční stíny a oční linky, make-up v tyčinkovité formě, make-up v pudrovité formě, make-up ve formě emulze, make-up ve formě mastného gelu, ochranné emulze před světlem a opalovací emulze, pěnové koncentráty do lázně s barevným leskem a lotiony k ošetřování vlasů. Perleťově lesklé pigmenty podle vynálezu se při tom vyznačují intenzivně zelenou práškovou barvou a vynikajícím leskem.

V následujících příkladech bude popsána příprava některých perleťově lesklých pigmentů podle vynálezu. Se stejným dobrým úspěchem se mohou potáhnout místo při tom použitých základních pigmentů také jiné základní pigmenty a rovněž jsou možné jiné variace pracovních podmínek podle předešlého popisu. Díly a procenta jsou míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

K suspenzi 100 g TiO_2 -slídového pigmentu s modrou interferenční barvou (velikost destiček 10 až 60 μm , 50 % slídy, 50 % TiO_2) ve 2 l vody se nechá pomalu přitéci při 70 °C během 2 hodin roztok 175 g $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ v 0,6 l vody. Současným přidáváním 5% NH_3 -roztoku se udržuje hodnota pH suspenze konstantní při 6. Asi po půlhodinovém míchání se přidá během 15 minut roztok 5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ve 100 ml vody a míchá se ještě 1 hodinu při 70 °C. Potom se filtruje, promyje se vodou, suší se při 120 °C a žihá se 30 minut při 840 °C.

Ke zhodnocení lesku se vpracuje pigment jako 2% suspenze do laku nitrocelulóza-akrylová pryskyřice a vytáhne se na kartě na fólii o tloušťce mokrého filmu 500 μm a po usušení filmu se zhodnotí. Přitom ukazuje pigment vyrobený podle příkladu výraznou zelenou interferenční barvu a jiskrný zelený lesk.

Pigment vyrobený stejným způsobem, který však nebyl potažen fosforečnanem, ukazuje nižší lesk, přičemž vrstva kysličníku chromitého stěží přispívá k vytvoření interferenční barvy.

P ř í k l a d 2 a až g

K suspenzi 10 kg TiO_2 -slídového pigmentu s modrou interferenční barvou (velikost destiček 10 až 60 μm , 49 % slídy, 51 % TiO_2) ve 200 l vody se pomalu přidá (rychlost přitékání 20 l/h) při 75 °C roztok 17,5 kg $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ v 80 l vody, přičemž se udržuje současným přidáváním 5% NH_3 -roztoku hodnota pH na 6. Během nanášení vrstvy hydroxidu chromitého se odebírají po různé době alikvotní části suspenze a oddělí se, avšak zpracují se stejným způsobem. Ke každému vzorku se přidá 0,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ /g základního pigmentu ve vzorku, po půlhodinovém míchání se odfiltruje, promyje se a suší a žihá se 30 minut při 880 °C. Při tom se získají následující pigmenty:

Vzorek č.

Vrstva kysličníku chromitého
/g Cr_2O_3 /g základního pigmentu/

2 a	0,168
2 b	0,192
2 c	0,222
2 d	0,231
2 e	0,242
2 f	0,247
2 g	0,266

Při zhodnocení získaných pigmentů podle metody uvedené v příkladu 1 se ukáže, že všechny pigmenty mají dobrý lesk a vysokou barevnost, a se stoupejícím množstvím kysličníku chromitého se posunuje interferenční barva směrem ke žluté, jak to odpovídá vývoji opticky silných vrstev.

P ř í k l a d 3 a až i

Podle příkladu 1 se připraví pigmenty, přičemž se však použijí na rozdíl od příkladu 1 rozdílná množství $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ pro další úpravu. V následující tabulce je udáno množství fosforečnanu, které se použije pro jednotlivé pigmenty, v procentu množství nezbytného ke stechiometrické reakci na CrPO_4 .

Vzorek č.	Množství fosforečnanu
3 a	0
3 b	0,01 %
3 c	0,1 %
3 d	0,5 %
3 e	1,0 %
3 f	2,0 %
3 g	4,0 %
3 h	10,0 %
3 i	100,0 %

Podle zhodnocení pigmentů podle metody uvedané v příkladu 1 se zjistí, že s 0,1 % fosforečnanu je již lesk a barva pigmentu příznivě ovlivněna a s 0,5 % fosforečnanu se dosáhne žádaného zeleného tónu a dobrého lesku a s větším množstvím fosforečnanu se již nezávislá žádná další zlepšení.

Příklad 4 a až e

Podle příkladu 1 se připraví pigmenty, přičemž však na rozdíl od příkladu 1 se použijí k další úpravě fosforečnanem látky obsahující fosforečnanové ionty a uvedené v následující tabulce v množství odpovídajícím 66 % stechiometrického množství.

Vzorek č.	fosforečnanová sloučenina
4 a	H_3PO_4
4 b	KH_2PO_4
4 c	$Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$
4 d	Na_3PO_3/x
4 e	$Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$

Při zhodnocení pigmentů podle metody uvedené v příkladu 1 se zjistí, že pigmenty mají nezávisle na druhu použitých fosforečnanových sloučenin dobrý lesk a výraznou barvu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Perleťově lesklé pigmenty na bázi slídivých destiček potažených kysličníkem titaničitým, které mají krycí vrstvu kysličníku chromitého, vyznačené tím, že vrstva kysličníku chromitého obsahuje alespoň 0,05 molu fosforečnanových iontů, vztaženo na 1 mol chromité sloučeniny ve vrstvě.

2. Perleťově lesklé pigmenty podle bodu 1, vyznačené tím, že obsah fosforečnanových iontů ve vrstvě kysličníku chromitého je alespoň 0,1 molu, vztaženo na 1 mol chromité sloučeniny ve vrstvě.

3. Způsob výroby perleťově lesklých pigmentů se zelenou práškovou barvou potažením slídivého pigmentu s vrstvou kysličníku titaničitého další krycí vrstvou hydroxidu chromitého a kalcinací takto získaného pigmentu, vyznačený tím, že se pigment po potažení hydroxi-

dem chromitým uveďte do styku s vodným roztokem, který obsahuje alespoň 0,05 molu fosforečnanových iontů, vzteženo na 1 mol chromité sloučeniny ve vrstvě.

4. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že roztok obsahuje alespoň 0,1 molu fosforečnanových iontů na mol chromité sloučeniny.