



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 351

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 09 C 1/36

(21) PV 3776-85.T
(22) Přihlášeno 27 05 85

(40) Zveřejněno 11 06 87
(45) Vydáno 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

CHALOUPKA VLADIMÍR ing., BRODEK u PŘEROVA
NEDOROST MIROSLAV dr.ing.,
MRAZ LADISLAV ing.,
PÁLFFY ALEXANDER ing.,
POKORNY MILAN ing.,
HUDEČEK FRANTIŠEK ing.,
KORYČANEK LADISLAV ing., PŘEROV

(54)

Pigment na bázi oxidu titaničitého a
oxidu titaničitého upraveného oxidem
hlinitým a oxidem křemičitým

(57) Nové druhy mikronizovaných pigmentů oxidu titaničitého s dobrou dispergovatelností a odolností na bázi oxidu titaničitého upraveného oxidem hlinitým a oxidem křemičitým a neupraveného oxidu titaničitého, obsahující vždy hmotnostně vztaženo na hmotnost pigmentu jako celku 4,7 až 49,7 %, výhodně 15 až 35 % upraveného oxidu titaničitého, 50 až 95 %, výhodně 65 až 85 % neupraveného oxidu titaničitého, 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 5 % oxidu hlinitého nebo 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 10 % oxidu křemičitého nebo jejich směsí 2 : 1 až 5 : 1 nebo 1 : 1 až 1 : 5 nebo 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 10 % křemičitanů hliníku, alkalických zemin a hořčíku a 0,1 až 3 %, výhodně 0,1 až 0,5 % polymethylhydrogensiloxanu, nebo 0,1 až 3 %, výhodně 0,1 až 0,5 % trietanolaminu, nebo jejich směsí v poměru 1 : 2 až 1 : 5, nebo 0,1 až 3 %, výhodně 0,1 až 0,8 % octanu kondenzačního produktu kyseliny stearové a etanolaminem, se připravují tak, že se upravený oxid titaničitý a neupravený kalcinovaný oxid titaničitý společně mikronizují za přítomnosti anorganických přísad, jako jsou oxid hlinitý, oxid křemičitý, křemičitany hliníku, alkalických zemin a hořčíku. Organické aktivní látky se přidávají před nebo během mikronizace.

Vynález se týká nových druhů mikronizovaných pigmentů TiO_2 s dobrou odolností a dispergovatelností, které se připravují společnou mikronizací upravených a neupravených pigmentů TiO_2 /kalcinátu/ za přídavku anorganických přísad Al_2O_3 , SiO_2 , křemičitanů hliníku, alkalických zemin a hořčíku a organických hydrofilních a hydrofobních aktivních látek.

Od pigmentů TiO_2 se vedle optických vlastností především vyžaduje, aby byly odolné proti povětrnostnímu namáhání a dobře se zpracovávaly - dispergovaly v různých pojivových systémech, plastických hmotách, papíru a pod. Toho lze dosáhnout pouze povrchovou úpravou pigmentů TiO_2 anorganickými oxidy nebo hydráty jako jsou Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO_2 a přísadami organických aktivních látek.

Povrchová úprava pigmentu TiO_2 je velmi náročný a drahý proces. Je nutné dvojí mletí, vlastní povrchová úprava se značnou spotřebou vody a energie na sušení, dalším nepříjemným problémem je solnost odpadních vod.

Z těchto důvodů byla snaha výzkumných pracovníků zabývajících se vývojem titanové běloby nahradit náročný proces povrchové úpravy jednodušší technologií. Částečně tento problém z hlediska dispergovatelnosti řeší patent NSR 2946 549, kde je popsán způsob přípravy pigmentů TiO_2 společnou mikronizací neupravených a upravených pigmentů TiO_2 . Takto připravené pigmenty TiO_2 mají sice dobrou dispergovatelnost, ale nižší odolnost vůči povětrnostním vlivům nežli pigmenty s povrchovou úpravou. Z těchto důvodů byla zkoušena mikronizace upraveného pigmentu TiO_2 a neupraveného kalcinovaného TiO_2 s anorganickými přísadami Al_2O_3 , SiO_2 , křemičitanů hliníku, alkalických zemin a hořčíku o vysokém měrném povrchu za přítomnosti organických aktivních látek a hydrofilním a hydrofobním charakterem. S překvapením bylo zjištěno, že lze tímto způsobem připravit pigmenty TiO_2 nejen s dobrou dispergovatelností, ale i s dobrou odolností. Současně byly zlepšeny reologické vlastnosti hmoty a snížena sedimentovatelnost pigmentu během skladování v nátěrové hmotě. Vzniklý sediment se zamícháním opět stejnoměrně rozptýlí v nátěrové hmotě.

Zvláště snadno lze tímto způsobem obdržet pigmenty s vyšším obsahem 10 až 15 % hmot. Al_2O_3 a SiO_2 , které se dobře a výhodně zpracovávají do vodných a disperzních barev. Technologický problém leží především v přesném odměřování jednotlivých složek před nebo během mikronizace tak, aby mikronizovaný pigment odpovídal určenému složení.

Podstatu vynálezu spočívá v tom, že byly připraveny nové druhy mikronizovaných pigmentů TiO_2 s dobrou dispergovatelností a odolností, vyznačující se tím, že jsou složeny hmotnostně z 50 až 95 % oxidu titaničitého, výhodně 65 až 85 % a hmotnostně 65 až 85 % a hmotnostně z 4,7 až 49,7 %, výhodně 15 až 35 % upraveného oxidu titaničitého, obsahujícího hmotnostně 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 5 % oxidu hlinitého a hmotnostně 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 10 % oxidu křemičitého.

Dále obsahují vztaženo na pigment jakožto celek hmotnostně 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 5 % oxidu hlinitého a 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 10 % oxidu křemičitého. Místo oxidu hlinitého a křemičitého lze použít 0,1 až 20 %, výhodně 0,5 až 10 % křemičitanů hliníku, alkalických zemin a hořčíku. Pro zlepšení dispergovatelnosti obsahují nové druhy mikronizovaných pigmentů oxidu titaničitého podle použití v aplikaci hydrofilní nebo hydrofobní aktivní látky hmotnostně 0,1 až 3 %, výhodně 0,1 až 0,5 % nebo jejich směsi.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy těchto pigmentů spočívající v tom, že se upravený pigment TiO_2 a neupravený pigment TiO_2 - kalcinát společně mikronizují za přídavku anorganických přísad Al_2O_3 a SiO_2 nebo jejich směsí nebo křemičitanů hliníku, alkalických zemin a hořčíku a přídavkem organických aktivních látek, které se přidávají před mikronizací nebo během mikronizace. Použité anorganické přísady nesmí snižovat optické vlastnosti pigmentů TiO_2 , musí mít vysoký měrný povrch i měrný odpor.

Jako hydrofobní organické látky se nejlépe osvědčily silikonové sloučeniny - polysiloxany /polyhydrogenmetylsiloxan, polydimetylsiloxan, polymetylfenylsiloxan, poly-

metylalylsiloxan, polymetylbenzylsiloxan/. Z hydrofobních sloučenin se dobře osvědčil monoetanolamin, trietanolamin, tripropanolamin a triisopropanolamin. Ze sloučenin s vyváženou polaritou a hydrofobně-hydrofilním charakterem byly použity dvojmocné polyetylen glykoly o molekulové hmotnosti 200 až 1000 a kondenzační produkty alifatických nebo aromatických aminů s vyššími mastnými kyselinami nebo etylenoxidem.

Pokrok dosažený vynálezem spočívá především v tom, že byly připraveny nové druhy mikronizovaných pigmentů TiO_2 a podstatně nižší spotřebou energie při zachování dobré dispergovatelnosti a odolnosti vůči povětrnostním vlivům.

Příklad 1

76 kg rutilového kalcinátu a 20 kg upravené rutilové běloby /3 % Al_2O_3 , 1 % SiO_2 , 1 % TiO_2 / se stejnoměrně zhomogenizuje s přísadkou 2,4 kg Al_2O_3 , 0,8 kg SiO_2 a mikronizuje se za přísadku 0,8 kg polyetylen glykolu /PEG/. Obdrží se univerzální pigment s 95,2 % TiO_2 .

Příklad 2

71,6 kg rutilového kalcinátu a 15 kg upravené rutilové běloby /10 % SiO_2 a 5 % Al_2O_3 / se stejnoměrně zhomogenizuje s přísadkou 8,5 kg SiO_2 , 4,25 kg Al_2O_3 , 0,15 kg polymethylhydrogensiloxanu a 0,45 kg trietanolaminu a mikronizuje se. Obdrží se univerzální pigment s 84,3 % TiO_2 .

Příklad 3

Totéž co příklad 1 s tím rozdílem, že místo PEG se přidá 0,25 kg polymethylhydrogensiloxanu a 0,75 kg trietanolaminu. Obdrží se univerzální pigment s 95 % TiO_2 .

Příklad 4

Totéž co příklad 1 s tím rozdílem, že místo Al_2O_3 a SiO_2 se přidá 3,2 kg syntetického křemičitanu hlinitého.

Příklad 5

Totéž co příklad 1 s tím rozdílem, že místo Al_2O_3 a SiO_2 se přidá 3,2 kg jemně mletého mastku.

Příklad 6

Totéž co příklad 1 s tím rozdílem, že místo Al_2O_3 a SiO_2 se přidá 3,2 kg syntetického křemičitanu vápenatého.

Příklad 7

Totéž co příklad 1 s tím rozdílem, že místo PEG se přidá 0,6 kg trietanolaminu. Obdrží se speciální pigment pro vodné prostředí s 95,4 % TiO_2 .

Příklad 8

Totéž co příklad 1 s tím rozdílem, že místo PEG se přidá 0,5 kg polymetylenhydrogensiloxanu. Obdrží se speciální pigment pro hydrofobní prostředí s 95,5 % TiO_2 .

Příklad 9

Totéž co příklad 1 s tím rozdílem, že místo PEG se přidá před mikronizací Syntamin PA /octan kondenzačního produktu kyseliny stearové a etanolaminem/. Obdrží se univerzální pigment s 95,2 % TiO_2 .

Zkoušky dispergovatelnosti a odolnosti vůči povětrnostnímu namáhání byly provedeny ve vypalovacím alkydomelaminovém pojivu v poměru alkyd - melamin 3:1. Nátěrová hmota byla dispergována 1 hod. v attritoru a jemnost tření změněna na grindometru. Po 40 denním stání byly nátěry nanесeny na zkušební plechy a vypáleny 30 min. při 120°C. Vyhodnocení odolnosti bylo provedeno ve weatherometru Xenotest 450 bez ultrafialových

filtrů podle Kempfovy metody. Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1 se 2 referenčními vzorky rutilové běloby. Jak patrně z tabulky 1 mají nové druhy mikronizovaných pigmentů rutilového TiO_2 podle vynálezu přibližně stejnou dispergovatelnost a odolnost v nátěru jako referenční vzorky.

T a b u l k a 1

Příklad	Druh pigmentu	Údaj na grindometru / μm	Odolnost podle Kempfy /5/ hod.
1	Universální rutil. pigment	13	85
2	Universální rutil. pigment	12	110
3	Universální rutil. pigment	10	87
4	Universální rutil. pigment	12	90
6	Universální rutil. pigment	13	86
	Upravená rutilová běloba		
	/3 % Al_2O_3 , 1 % SiO_2 , 1 % TiO_2 /	10	90
	Upravená rutilová běloba		
	/5 % Al_2O_3 , 9 % SiO_2 /	12	115

Vzorky připravené podle příkladu 5, 7, 8 a 9 nebyly v alkydomelaminovém pojivu hodnoceny.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Pigment na bázi oxidu titaničitého upraveného oxidem hlinitým a oxidem křemičitým a neupraveného oxidu titaničitého, vyznačený tím, že obsahuje vztaženo na hmotnost pigmentu jako celku
 - A/ 4,7 až 49,7 % upraveného oxidu titaničitého, který obsahuje kromě vlastního oxidu titaničitého
 - a/ 0,1 až 20 % oxidu hlinitého a
 - b/ 0,5 až 10 % oxidu křemičitého,
 - B/ 50 až 95 % oxidu titaničitého,
 - C/ 0,1 až 20 % oxidu hlinitého nebo oxidu křemičitého nebo jejich směsí ve hmotnostním poměru 2 : 1 až 5 : 1 nebo 1 : 1 až 1 : 5 nebo křemičitanů hliníku, alkalických zemin a hořčíku a
 - D/ 0,1 až 3 % polymethylhydrogensiloxanu nebo triethanolaminu nebo jejich směsí v poměru 1 : 2 až 1 : 5 nebo octanu kondenzačního produktu kyseliny stearové a ethanolaminem, přičemž procenta jsou míněna vždy hmotnostně.
2. Způsob přípravy mikronizovaných pigmentů oxidu titaničitého podle bodu 1 vyznačující se tím, že upravený oxid titaničitý a neupravený kalcinovaný oxid titaničitý se společně mikronizují po přidavku oxidu hlinitého, oxidu křemičitého, křemičitanů hliníku, alkalických zemin a hořčíku, přičemž organické aktivní látky se přidávají před nebo během mikronizace.