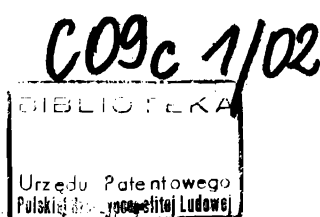


20 maja 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 5731.

L. A. Sanders J. i K. A. Roth
(Rijswijk, Niderlandy).

Kl. 22 f 1/02

Sposób otrzymywania pigmentów.

Zgłoszono 11 stycznia 1926 r.

Udzielono 4 września 1926 r.

Jest wiadomem, że nie można używać kredy jako pigmentu przy wyrobie farb olejnych. Używa się jej jedynie jako środka napełniającego lub rozcieńczającego zabarwione pigmenty i to tylko do najgorszych gatunków, ponieważ nie posiada ona zdolności pokrywania. Z olejem lnianym maże się i przyjmuje szary odcień. W technice malarskiej używa się dlatego kredy tylko do wyrobu kitu szklarskiego, albo masy do gruntowania (podmalowania) i dodaje się jej do zabarwionych pigmentów wtedy tylko, jeżeli nie zależy na gatunku ani czystości farby. Kreda posiada jednak duże zalety jako podkład barwnika, ponieważ łatwo staje się mialką, stanowi prawie że najtańszy podkład i jest odporna na wpływy atmosferyczne.

Według niniejszego wynalazku udało się

otrzymać z kredy, uważanej zawsze za materiał małowartościowy, doskonałe pigmenty. Miałko zmielony cement portlandzki, wapno i magnezja nie bywają wogóle używane jako pigment. Barwiono wprowadzie wapno i magnezję przez dodanie farby, ale wynik nie był zadowalający, ponieważ zużywano bardzo duże ilości farb, które były do tego celu za drogie. Według niniejszego wynalazku można otrzymać doskonałe pigmenty z cementem portlandzkim, wapnem, magnezją i t. p. materiałami zwłaszcza do wyrobu barwionych zapraw, cementów granitu drzewnego i t. d.

Wymienione materiały, które według wynalazku mogą być stosowane, są to nierozpuszczalne lub prawie nierozpuszczalne związki metali ziem alkalicznych o zasadowych własnościach.

Ciała te w patencie niniejszym określone są nazwą kredy lub t. p. materiału.

Wynalazek polega na tem, że wywołuje się reakcję w wodnym środowisku pomiędzy masą drobno sproszkowanej kredy lub t. p. materiału i stosunkowo małą ilością jednej lub więcej soli metalicznych, które zawierają nierozpuszczalny wodorotlenek lub siarczek, przyczem musi mieć miejsce reakcja chemiczna lub fizykalna pomiędzy jedną lub kilkoma solami metalicznymi, lub produktem reakcji z warstwą powierzchnią wszystkich (praktycznie biorąc) części kredy albo t. p. materiału.

W wielu wypadkach zachodzi chemiczna reakcja z kredą lub t. p. materiałem, w innych wypadkach następuje wyłącznie lub w znacznej części połączenie fizykalne w ten sposób, że przez adsorbcję jeden lub więcej produktów reakcji jednej lub więcej soli adsorbuje się przez kredę lub t. p. materiał. Może także mieć miejsce połączenie chemicznego i fizykalnego wiązania pomiędzy kredą lub t. p. produktem lub produktami reakcji. W każdym wypadku zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy najmniej jedną solą jednego metalu o nierozpuszczalnym wodorotlenku lub siarczku, a jednym czy więcej połączeniami metalu. Połączeniem metalu może być kreda lub t. p. materiał, lecz może niem być i inna sól metaliczna, kwas, zawierający jon metaliczny albo zasada, zawierająca jon metaliczny, w którym to wypadku musi być produkt reakcji w całości przez kredę lub t. p. materiał adsorbowany. Obok ciał wymienionych mogą brać udział w reakcji także i inne związki, jak również i w innych reakcjach i mogą to być nie tylko połączenia metalowe ale np. utleniające lub odtleniające substancje, kwasy, zasady, ciała organiczne, organiczne barwniki i t. d.

Przy powyżej opisanych reakcjach tworzą się ciała, które stanowią wartościowe pigmenty, albo produkty pośrednie do wyrobu pigmentów z których to produktów

pośrednich otrzymać można drogą np. reakcji zapomocą związków chemicznych, jak sole metaliczne, barwniki organiczne i t. d., lub przez ogrzanie przy jednoczesnem utlenianiu (kalcynacji) lub bez niej, wartościowe pigmenty. W wielu wypadkach nie trzeba produktu pośredniego suszyć przed ostateczną przeróbką.

Niżej podane przykłady objaśniają dokładniej wynalazek, przyczem nie ograniczają one jednak istoty wynalazku.

Przykład I. 1 kg kredy rozrabia się w wodzie, dodaje się najpierw zawiesinę z 60 g octanu ołowiu, potem 20 g żółtego żelazocyjanku potasowego i wreszcie 20 g siarczanu żelaza. Mieszaninę gotuje się, poczem dodaje się do niej w celu otrzymania ładnej niebieskiej barwy, odpowiednią ilość dwuchromianu potasowego.

Przykład II. Rozrabia się 1 kg kredy w wodzie i dodaje się, ciągle mieszając, 100—200 g chlorku miedziowego, poczem mieszaninę pozostawia się aż do ukończenia reakcji chemicznej. Lepiej jest prowadzić reakcję tę na gorąco. Otrzymany w ten sposób pigment jest w oleju zielony. Jeśli jednak dodać po gotowaniu ługu sodowego, to otrzymuje się pigment czarny. Także przy kalcynowaniu zamienia się zielony pigment na czarny.

Przykład III. Do zawiesiny 1 kg kredy w wodzie dodaje się 50 g siarczanu manganowego i odpowiednią ilość roztworu sody. Otrzymaną mieszaninę kredy wraz z wytrąconem na niej połączeniem manganowem kalcynuje się po poprzedniem wypłókanii i otrzymuje się piękny brązowo czarny pigment.

Przykład IV. Do 1 kg zawieszanej w wodzie kredy dodaje się 150 g siarczanu żelazawego i amonjaku, filtruje się, płócze, kalcynuje i otrzymuje się dobrze pokrywającą sztuczną ochrę. Bez kalcynowania otrzymuje się w tym wypadku niedobrze pokrywające pigmenty.

Przykład V. Do 1 kg kredy rozpuszczo-

nej w wodzie dodaje się roztworu z 50 g siarczanu żelazawego i równoważną ilość żółtego żelazocyjanku potasowego. Tworzy się koloidalny biały żelazocyjanek żelazowy, który zostaje przez kredę adsorbowany. Jeżeli się następnie doda chlorku miedziowego, dwuchromianu potasowego i nadmanganianu potasowego otrzymuje się ładne, dobrze pokrywające pigmenty.

Można w ten sposób łatwo otrzymać najrozmaitsze farby.

Rzeczą pierwszorzędną wagi dla przemysłu (pokostniczego) malarskiego jest otrzymanie dobrze pokrywającej i odpornej na wpływy atmosferyczne bieli do mieszania lub pokrywania. Biel, dobrze pokrywającą, można otrzymać z kredy np. przy pomocy soli ołowiowej lub cynkowej w sposób następujący:

1 kg kredy, zawieszony w wodzie, wprowadza się do roztworu 80 g octanu ołowiu i 40 g glejty ołowianej, który to roztwór przez dłuższy czas się gotował, poczem mieszaninę jeszcze gotuje się aż do ukończenia reakcji chemicznej. W ten sposób otrzymany pigment daje po osuszeniu i zmieleniu z olejem dobrze pokrywającą biel do mieszania.

Aby otrzymać żądane odcienie barw, można zabarwione pigmenty mieszać z bielą do mieszania. Postępowanie to jest bardzo korzystne, jeśli zabarwione pigmenty sporządzone są także z kredy, mianowicie nie mogą wtedy chemicznie na siebie oddziaływać i posiadają ten sam ciężar gatunkowy, przez co mieszanie jest bardzo ułatwione, i nie zachodzi obawa osadzania się, odłączania składników po dłuższym stanie.

Po powyżej opisanej obróbce kreda traci swoje złe własności w połączeniu z olejem, i farby olejne zasychają na twarde warstwy, odporne na zmiany atmosferyczne.

Węglan wapniowy łączy się przytem z olejem lnianym i tworzy połączenie, twardniejące podobnie do kitu szklarskiego. Far-

ba nie ulega sproszkowaniu, nie zmienia barwy i nadaje się doskonale do robót na powietrzu w przeciwieństwie do litoponu, bieli cynkowej i pokostów z temi materiałami otrzymanymi.

Różne odcienie farb otrzymać można nie tylko przez mieszanie specjalnie otrzymanych pigmentów z bielą do mieszania, ale także wprost z materiałów podstawowych w ten sposób, że działa się na kredę jedną lub wieloma solami, które dają biel do mieszania lub inny podkład o innem zabarwieniu i następnie jedną lub więcej soli metalicznych w celu otrzymania żądanej barwy. Można też zmieniać odcienie barw przez uzupełniające działanie, jak np. kalcynowanie, oksydowanie, dodatek ciał organicznych i t. d.

Do niektórych nielicznych farb pożądany jest dodatek barwnika organicznego, który zostaje przez kredę adsorbowany i chemicznie związany.

Otrzymywanie wszystkich pigmentów jest nadzwyczaj łatwe i tanie. Pigmenty mają nie tylko wielkie znaczenie dla wyrobu olejów, lakierów i pokostów, ale dają także doskonałe wodne, zaprawowe i kazeinowe farby. Ponieważ węglan wapniowy jest masą podstawową wszystkich pigmentów, farby te nie tylko nie ustępują innym produktom, lecz przewyższają je w wielu wypadkach. Zamiast kredy można użyć w pewnych wypadkach także wapna, cementu portlandzkiego lub magnezji, gdyż i wtedy zachodzą reakcje chemiczne, lecz otrzymane w ten sposób farby różnią się od farb, otrzymanych z kredy.

Bardzo cenne są według wynalazku otrzymane farby do zapraw wapiennych, barwione wapno i zaprawa gipsowa. Do zwykłego gaszonego, świeżego wodnistego wapna dodaje się 5 — 100% kredy, barwionej według wynalazku i miesza się dokładnie. Pigment kredowy nie wymaga uprzedniego suszenia, wskutek czego wykonanie niniejszego sposobu jest zupełnie proste.

Otrzymana zabarwiona zaprawa wapnienna jest nadzwyczaj tania i można ją latami przechowywać w dobrze zamkniętych naczyniach lub puszkach blaszanych, przyczem zupełnie nie twardnieje i można ją od razu używać zamiast białego wapna do bielenia lub z farbami do malowania sufitów czy ścian. W praktyce zwykle dodają w podobnych wypadkach przed malowaniem nieco oleju lnianego do mieszaniny, aby zapobiec odbarwianiu (zanikowi barwy). Ważniejsze znaczenie mają barwione zaprawy, jeśli je można użyć do kolorowego ozdabiania ścian i sufitów. W tym celu dodaje się przed robotą sztukatorską 10 — 15% gipsu maksymalnie i nieco wody. Tak zdobione ściany, lub sufity twardnieją na powietrzu, nie tracą barwy, można je zmywać wodą, nacierać woskiem lub lakierować. Takie własności posiada barwiona zaprawa jakiej dotychczas napróżno poszukiwano.

Ponieważ ciężar gatunkowy kredy i wapna jest prawie ten sam, zostaje w naczyniach zawsze jednolita masa, można więc być pewnym, że farba jest jednolita, czego nie można było osiągnąć przy dotychczas stosowaniem barwienia wapna przy pomocy farb ziemnych. Wszystkie prawie w rachubę wchodzące farby do celów dekoracyjnych otrzymać można drogą niniejszego wynalazku.

Wielkie zalety otrzymanej w ten sposób zaprawy są widoczne, zwłaszcza, że dotychczas używano do barwienia takich zapraw farb ziemnych, mielonych kamieni sztucznych albo kamienia naturalnego, a w poszczególnych wypadkach z dużym nakładem kosztów — żółć chromową lub ultramarynę.

Ciężar gatunkowy wszystkich farb ziemnych większy jest od ciężaru gatunkowego wapna lub zaprawy gipsowej i farby ziemne trudno dają się z nimi mieszać i w stanie zmieszanym zachować. Grubość ziarna farb ziemnych zawsze jest większa

od grubości ziarn wapna czy gipsu, co utrudnia otrzymanie jednolitej farby. Aby otrzymać wyraźną barwę, trzeba zawsze dużo farby ziemnej użyć, przyczem farby ziemne są droższe od pigmentów według wynalazku.

Inne zastosowanie, mające duże widoki powodzenia, dotyczy farb wodnych, klejowych, dekstrynowych i kazeinowych; znajdujące się dotychczas w handlu pigmenty do wyrobu farb klejowych dekstrynowych i kazeinowych, służących również do drukowania tapet, składają się zwykle z produktu, na którym wytracono zapomocą sody lub innych materiałów — farby anilinowe. Wiele z nich jest nietrwałych i tracą barwę lub zmieniają ją pod wpływem światła słonecznego. Na ścianach, które się czyści na mokro, zanika barwa bardzo prędko, ponieważ pigmenty przeważnie nie są odporne wobec wapna. Według wynalazku otrzymuje się nietylko tanie, ale także trwałe i odporne na działanie światła i wapna pigmenty. Z pigmentów otrzymuje się także doskonałe farby pokostowe, których nie trzeba poprzednio przygotowywać, a można je w stanie suchym dostarczyć odbiorcom.

Oczywiście można ich także używać, jako farb do linoleum. Pigmenty otrzymane według wynalazku, posiadają w odniesieniu do lakierów tę przewagę, że kreda daje się z łatwością rozdrobnić do najmniejszej miążkości, i że ciężar gatunkowy kredy jest mniejszy od innych pigmentów nieorganicznych, wskutek czego nie opada ona tak prędko na dno wiaderek czy puszek, w których się farbę (lakier) przechowuje, przez co łatwiejsze jest jej stosowanie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki miążko rozdrobionych stałych związków metali ziem alkalicznych o podstawowych własnościach

na technicznie używalne pigmenty lub na produkty pośrednie, służące do otrzymania pigmentów, znamienny tem, że w wodnym roztworze miało rozdrobionego połączenia metalu ziem alkalicznych o własnościach alkalicznych (ciała podstawowe) wywołuje się reakcję chemiczną między małą stosunkowo ilością jednej czy więcej soli metali, a nierozpuszczalnym wodorotlenkiem lub siarczkiem i jednym lub więcej połączeniami metalu, i to w takich warunkach, że zachodzi chemiczne lub fizyczne (adsorbowanie) połączenie soli metalu albo metali lub pochodnego z niej produktu z warstwą powierzchniową, w praktyce — wszystkich cząsteczek odnośnego połączenia metalu ziem alkalicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że połączeniem metalu ziem alkalicznych o podstawowych własnościach jest kreda.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że materiał podstawowy (kreda lub t. p. materiał) bierze udział w reakcji chemicznej z jedną czy wieloma dodatkami solami i nierozpuszczalnym wodorotlenkiem czy siarczkiem.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że inne jeszcze ciała, niż związki metaliczne, zostają dodane jako połączenia metalu i biorą udział w reakcji, jak ciała utleniające, odtleniające lub organiczne, szczególnie barwniki organiczne.

5. Sposób według zastrz. 1—4, zna-

mienny tem, że na pierwotnie otrzymany produkt pośredni działa się, bez poprzedniego suszenia go, dalszemi solami metali, a w razie potrzeby i innemi produktami.

6. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że pierwotnie otrzymany produkt pośredni suszy się i kalcynuje.

7. Pigment, składający się z kredy, której cząstki posiadają warstwę powierzchniową, zawierającą jedno lub więcej połączeń metalu z nierozpuszczalnym wodorotlenkiem lub siarczkiem.

8. Pigment według zastrz. 7, którego warstwa powierzchniowa cząsteczek kredy zawiera białe połączenie ołowiu.

9. Pigment według zastrz. 8, który zawiera oprócz białego połączenia ołowiu jeszcze jedno lub kilka zabarwionych połączeń metalu w warstwie powierzchniowej.

10. Sposób mieszania farb w celu otrzymania danej barwy, znamienny tem, że się do farb używa pigmentów o równych ciężarach gatunkowych, składających się z kredy, której cząsteczki tworzą warstwę powierzchniową, zawierającą jedno lub więcej połączeń metalowych z nierozpuszczalnym wodorotlenkiem, czy siarczkiem.

L. A. Sanders J.

K. A. Roth.

Zastępca: A. Bolland,

rzecznik patentowy.