

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

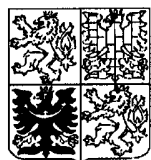
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3458-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 11. 96**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:
C 09 C 1/00

(71) Přihlášovatel:

ÚSTAV ANORGANICKÉ CHEMIE AV ČR,
Praha, CZ;

(72) Původce:

Šubrt Jan Ing. CSc., Praha, CZ;
Štengl Václav RNDr., Řež, CZ;
Šafařík Jiří Ing. CSc., Klášterec nad Ohří,
CZ;
Weisser Petr Ing., Klášterec nad Ohří, CZ;

(74) Zástupce:

Patentové a licenční služby Kancelář AV ČR,
tř. Politických vězňů 7, Praha 1, 11121;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby povrchově barveného
slídového pigmentu**

(57) Anotace:

Způsob výroby povrchově barveného slídového pigmentu spočívající v tom, že se směs slídy a anorganické soli přechodného kovu ve vodném prostředí zahřívá k varu a postupně se přidává močovina nebo směs močoviny a alkalického hydroxidu až do slabě zásadité reakce roztoku nad suspenzí slídy, načež se vzniklý slídový prekurzor oddělí a tepelně upraví sušením nebo žíháním.

CZ 3458-96 A3

Způsob výroby povrchově barveného slídového pigmentu

č.j.	8 6 1 7 5
DOŠLO	
25. XI. 96	
URAD	
PRŮMYŠLOVÉHO	
VLASTNICTVÍ	
PŘÍL	

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby barveného pigmentu ze slídy na základě hydrolýzy anorganické soli přechodného kovu.

Dosavadní stavy techniky

Lístečkové pigmenty na základě synteticky obarvené slídy nejsou doposud známy. Existují pouze syntetické lístečkové pigmenty s perleťovým efektem, kde se jedná o chemické sloučeniny na bázi TiO_2 s definovanou velikostí částic, dále lístečkový fosforečnan železato-amonný, oxid-chlorid bizmutitý BiOCl a přírodní pigment spekularit Fe_2O_3 .

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby povrchově barveného slídového pigmentu spočívající podle vynálezu v tom, že se směs slídy a anorganické soli přechodného kovu ve vodném prostředí zahřívá k varu a postupně se přidává močovina nebo směs močoviny a alkalického hydroxidu až do slabě zásadité reakce roztoku nad suspenzí slídy, načež se vzniklý slídový prekurzor oddělí a tepelně upraví sušením nebo žiháním.

Jako anorganické soli přechodného kovu lze s výhodou použít sírany titanu, chromu, železa, kobaltu, niklu, manganu, zinku, hliníku a antimonu (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Al, Sb). Tepelná úprava se s výhodou provádí při 30 až 1000 °C. Velmi výhodné je, použije-li se jako anorganické soli přechodného kovu síran železitý a slídový nosič je v intervalu velikosti 60-80 μm nebo 100-120 μm a do síly 2 μm .

Podle tohoto postupu při žihání v peci nedochází k destrukci tvaru a spékání částic slídového pigmentu, dochází pouze ke změně barvy. Výsledné zabarvení slídového pigmentu závisí na teplotě a době žihání.

Barevné pigmenty na principu obarvené slídy směsnými oxidy přechodných kovů typu slída - Fe_2O_3 , slída - Cr_2O_3 , slída - $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, slída - CoAl_2O_4 , slída - $\text{Co(Al,Cr)}_2\text{O}_4$, slída - $(\text{Co,Al,Cr})_2\text{O}_4$, slída - $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$, slída - $\text{NiO.Sb}_2\text{O}_5$, 20TiO_2 , slída - $(\text{Ti,Ni,Sb})\text{O}_2$, slída - $(\text{Co,Ni,Zn})_2(\text{Ti,Al})\text{O}_4$, slída - $(\text{Mn,Sb,Ti})\text{O}_2$, slída - TiO_2 , slída - Cr_2O_3 , TiO_2 , slída -

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 31\text{TiO}_2$, slída - $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, slída - $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$, slída - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ atd. je možno připravit ze suspenze slídy a roztoků síranu příslušného kovu reakcí s alkalickým činidlem.

Bez přítomnosti močoviny při použití alkalického hydroxidu nebo amoniaku probíhá srážení velmi rychle, nehomogenně a konečný produkt je velmi špatně promývatelný od matečného roztoku, obtížně se dekantuje a filtruje. Jednotlivé částice vyloučeného pigmentu jsou nesourodé, nehomogenní, tvoří nepravidelné shluky částic, obtížně se suší a po vysušení je třeba hotový pigment rozemlet.

Jestliže se přidá k vroucímu roztoku síranu přechodného kovu nadbytek roztoku močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dochází za varu k rozkladu močoviny na oxid uhličitý a amoniak, který způsobuje pomalou a homogenní hydrolyzu roztoku a tím stejnorodé vylučování částic pigmentu. Rychlost hydrolyzy lze jednoduše řídit koncentrací močoviny v závislosti na koncentraci soli přechodného kovu. Jestliže jsou sráženy pouze trojmocné kovy (Fe, Cr) dojde k úplnému vyloučení kovu z roztoku za vzniku daného pigmentu, což se projeví odbarvením roztoku a ukončením rozkladu močoviny. Jako vedlejší produkt zůstává síran amonný s nezreagovanou močovinou. Jestliže se sráží ve směsi roztoků i kov jiného mocenství než III^+ je třeba přidávat roztok močoviny s 10% obsahem NaOH (resp. při srážení Co^{2+} KOH).

Tímto způsobem je možno vyloučit na povrchu laminární slídy směs oxid-hydroxidů, která po vyžhání přejde ve směsné oxidy přechodných kovů s pevnou chemickou vazbou se slídovým nosičem. Při žhání v peci nedochází ke změně tvaru, destrukci a spékání částic, dochází pouze ke změně barvy. Teplota a doba žhání je závislá pouze na konečné barvě resp. odstínu barvy daného pigmentu. Velikost a vlastnosti slídového pigmentu jsou zde pouze závislé na tvaru a velikosti slídového nosiče.

Podle vynálezu nelze připravit pigmenty typu FeTiO_3 , Co_2TiO_4 , $\text{CoCr}_2\text{TiO}_4$ atd. a dále pigmenty obsahující měď, např. $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$, protože dochází přednostně ke tvorbě komplexních sloučenin Cu s amoniakem.

Takto připravené lístkové pigmenty mají vlastnosti přírodní slídy, tj. laminární profil, zvýšenou nepropustnost UV záření, zvýšenou odolnost vůči kyselinám a zásadám, hydrofóbnost apod. Jestliže se použije tzv. mikromletá slída, tj. slída do velikosti $40 \mu\text{m}$ je vzhled slídového pigmentu obdobný klasickým sráženým pigmentům. V případě velikosti

slídových částic nad 45 μ m dostává pigment vzhled charakteristický pro slídu, tj. lesk a šupinatost.

Vzhledem k tomu, že po skončení reakce dojde ke kvantitativnímu vyloučení přechodného kovu z roztoku, zůstává po oddělení slídového pigmentu pouze roztok síranu amonného a nezreagovaná močovina. Po krystalizaci se získá směs síranu amonného a močoviny, která se využívá jako kvalitní průmyslové hnojivo. Vodu použitou pro reakci je možno recyklovat. Celá technologie výroby je naprosto bezodpadová a ekologická.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1. Železitá žlut' I.

100g rozemleté slídy (60-80 μ m) se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 50 ml 1M roztoku síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor, který se vyžihá při teplotě 200 °C po dobu jedné hodiny.

Příklad 2. Železitá žlut' II.

100g rozemleté slídy (100-120 μ m) se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 50 ml 1M roztoku síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor, který se vyžihá při teplotě 500 °C po dobu jedné hodiny.

Příklad 3. Železitá červen

100g rozemleté slídy (20-40 μm) se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 100 ml 1M roztoku síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor, který se vyžihá při teplotě 800 °C po dobu jedné hodiny.

Příklad 4. Železitá hněd'

100g rozemleté slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 200 ml 1M roztoku síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne slabě zásadité reakce. Potom se pomalu přikapává 3M roztok NaOH do hodnoty pH 9-10 a dále se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor, který se usuší při teplotě 120°C.

Příklad 5. Železitá čern I.

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 100 ml 1M roztoku síranu železnatého FeSO_4 , suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor, který se nechá vysušit při 50 °C.

Příklad 6. Železitá čern II.

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 150 ml 1M roztoku síranu železnatého FeSO_4 , suspenze se uvede k varu a pak se přidá takové

množství 1M roztoku NaOH, až dojde ke slabému šedému zákalu suspenze. Dále se postupně přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor, který se nechá vysušit při 50 °C.

Příklad 7. Chromová zeleň

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 100 ml 1M roztoku síranu chromitého $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a suspenze nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor. Konečného zabarvení se docílí vyžiháním na danou teplotu po dobu jedné hodiny podle následující tabulky:

Teplota [°C]	Barva
500	světle zelená
800	světle zelená
1000	zelená

Příklad 8. Chrom-železitá hněd'

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 50 ml 1M roztoku síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 50 ml 1M roztoku síranu chromitého $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a suspenze nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor. Konečného zabarvení se docílí vyžiháním na danou teplotu po dobu jedné hodiny podle následující tabulky:

Teplota [°C]	Barva
500	zelenohnědá
800	světle hnědá
1000	hnědá

Příklad 9. Kobaltová modř

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 100 ml 1M roztoku síranu kobaltnatého CoSO_4 a 200 ml 1M roztoku síranu hlinito-draselného $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Roztok se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ s 10% KOH, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor. Konečného zabarvení se docílí vyžiháním na danou teplotu po dobu jedné hodiny podle následující tabulky:

Teplota [°C]	Barva
500	světle fialová
800	modrofialová
1000	modrá

Příklad 10. Chrom-kobaltová modř I.

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 100 ml 1M roztoku síranu kobaltnatého CoSO_4 , 100 ml 1M roztoku síranu chromitého $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a 200 ml 1M roztoku síranu hlinito-draselného $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Roztok se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ s 10% KOH, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový

prekurzor. Konečného zabarvení se docílí vyžeháním na danou teplotu po dobu jedné hodiny podle následující tabulky:

Teplota [°C]	Barva
500	šedohnědá
600	zelená
700	zelenomodrá
800	modrá
1000	modrá

Příklad 11. Chrom-kobaltová modř II.

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 200 ml 1M roztoku síranu kobaltnatého CoSO_4 , 100 ml 1M roztoku síranu chromitého $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a 200 ml 1M roztoku síranu hlinito-draselného $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Roztok se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ s 10% KOH, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor. Konečného zabarvení se docílí vyžeháním na danou teplotu po dobu jedné hodiny podle následující tabulky:

Teplota [°C]	Barva
500	šedozelená
600	zelená
700	zelená
800	zelená
1000	modrá

Příklad 12. Titanová běloba

100g slídy se rozmíchá s 1000 ml vody a okyselí kapkou konc. kyseliny sírové. Přidá se 100 ml 1M roztoku síranu titanylu TiOSO_4 , suspenze se uvede k varu a postupně se přidává 5M roztok močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dokud nedojde k odbarvení roztoku nad suspenzí slídy a roztok nedosáhne zásadité reakce. Potom se udržuje suspenze při varu ještě jednu hodinu, promyje se dekantací do neutrální reakce a filtrací se oddělí slídový prekurzor, který se vyžihá při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu jedné hodiny.

Průmyslová využitelnost

Způsobu podle vynálezu lze využít v chemickém průmyslu, stavebnictví, v průmyslu nátěrových hmot.

P a t e n t o v é n á r o k y

- 1, Způsob výroby povrchově barveného slídového pigmentu vyznačující se tím, že se směs slídy a anorganické soli přechodného kovu ve vodném prostředí zahřívá k varu a postupně se přidává močovina nebo směs močoviny a alkalického hydroxidu až do slabě zásadité reakce roztoku nad suspenzí slídy, načež se vzniklý slídový prekurzor oddělí a tepelně upraví sušením nebo žíháním.
- 2, Způsob výroby podle nároku 1, vyznačující se tím, že anorganickými solemi přechodného kovu jsou sírany titanu, chromu, železa, kobaltu, niklu, manganu, zinku, hliníku a antimonu.
- 3, Způsob podle nároku 1 a 2 vyznačující se tím, že anorganickou solí přechodného kovu je síran železitý a slídový nosič je v intervalu velikosti 60-80 μm nebo 100-120 μm a do síly 2 μm .
- 4, Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že tepelná úprava se provádí při teplotě 30 až 1000°C.