



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244837

(11) (B3)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 C 1/36

/22/ Přihlášeno 16 10 84
/22/ PV 7864-84
/32//31//33/ Právo přednosti od 21 10 83
/196114, 196115/ Japonsko

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu WATANABE TAKAJI, DOMIYA, SAITAMA, NOGUCHI TAMIO, ATSUGI, KANAGAWA
/Japonsko/
(73) Majitel patentu MERCK PATENT GESELLSCHAFT mit beschränkter Haftung, Darmstadt /NSR/

(54) Šupinatý pigment na bázi šupinek slídy nebo mastku a způsob jeho přípravy

Šupinatý pigment obsahující šupinatý substrát opatřený pevně lnoucím povlakem síranu barnatého případně společně s oxidem kovu, hydrátem oxidu kovu nebo uhličitánem kovu, se připravuje tak, že se přidává vodný roztok obsahující barnaté a popřípadě kovové ionty a vodný roztok obsahující síranové ionty k vodné suspensi šupinatého substrátu.

Pigment se používá zejména k přípravě kosmetických přípravků.

Vynález se týká šupinatých pigmentů na bázi slídy, které se mohou použít v kosmetice.

Je známo, že se šupinaté prášky, jako například slída, jako například muskovit nebo sericit, nebo jílové materiály, jako kaolin nebo talek, používají jako výchozí látky k přípravě pudrů v kosmetice. Protože tyto pigmenty nemají potřebné přilnavé a roztírací vlastnosti /extensi/ pro pokožku, smíchají se obvykle ještě pro přípravu pudrů s oxidem titaničitým, kovovými mýdly a uhlíčitánem vápenatým.

Nyní bylo zjištěno, že se vlastnosti dosud obvyklých pigmentů, jak přilnavost a roztírání /extense/ na pokožce, tak také lesk a transparence, mohou výrazně zlepšit potažením šupinovitého substrátu.

Předmětem vynálezu je proto šupinatý pigment, který se vyznačuje tím, že se šupinatý substrát opatří pevně lepučím povlakem síranu barnatého, případně společně s oxidem kovu, hydrátem oxidu kovu nebo uhlíčitánem kovu.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy šupinatého pigmentu, který se vyznačuje tím, že se k vodné suspensi šupinatého substrátu přidá současně nebo postupně vodný roztok obsahující barnaté ionty a vodný roztok obsahující síranové ionty a potom se pigment potažený síranem barnatým oddělí, suší a případně kalcinuje.

Předmětem vynálezu je také použití těchto pigmentů k přípravě kosmetických přípravků.

Jako výchozí látka pro přípravu pigmentu podle vynálezu se může použít slída, jako například muskovit nebo sericit, talek a kaolin. K nanesení vrstvy se substrát o velikosti částic 1 až 100, s výhodou 1 až 50 μm , suspenduje ve vodě a v nejjednodušším případě se potáhne vrstvou síranu barnatého.

Přitom se přidá k vodné suspensi při teplotě v rozmezí 5 až 100 $^{\circ}\text{C}$, s výhodou 20 až 80 $^{\circ}\text{C}$, buď současně nebo postupně jak vodný roztok obsahující barnaté ionty, tak také vodný roztok obsahující síranové ionty.

Přitom se suspence s výhodou intenzivně míchá a roztoky se přidávají takovou rychlostí, aby se vyloučený síran barnatý vysrážel na povrchu šupinovitého substrátu.

K přípravě roztoku obsahujícího barnaté ionty jsou v podstatě vhodné všechny barnaté soli rozpustné ve vodě, jako například chlorid barnatý, hydroxid barnatý, dusičnan barnatý a sulfid barnatý.

Chlorid barnatý je výhodný pro příznivou cenu, snadnou dostupnost a vysokou čistotu. Pro přípravu roztoku obsahujícího síranové ionty se mohou použít všechny rozpustné sírany, jako například síran sodný, síran draselný, síran hořečnatý, hydrogensíran sodný nebo hydrogensíran draselný a kyselina sírová.

Množství použitých reakčních složek není obzvláště důležité. Množství síranu barnatého vyloučeného na substrát může být v širokém rozmezí podle žádaných vlastností, obzvláště přilnavosti, roztíratelnosti a transparence na pokožce.

Zpravidla se vychází ze suspence, která obsahuje 10 dílů šupinovitého substrátu, a přidá se k ní roztok síranu a barnaté soli v rozmezí 5 až 25 % hmot. S výhodou se použije barnatá sůl v množství 0,8 až 0,98 molu na mol síranu. Po potažení síranem barnatým se pigment zpravidla oddělí, promyje vodou a suší při teplotě v rozmezí 105 až 110 $^{\circ}\text{C}$.

V dalším způsobu provedení se ještě vysráží na vrstvu síranu barnatého oxid kovu, hydrát oxidu kovu nebo uhlíčitan kovu, přičemž tato další vrstva může být jak bezbarvá, tak také barevná.

K dosažení této další vrstvy se zvolí pro vysrážení síranu barnatého síran kovu, který tvoří velice těžko rozpustný oxid, hydrát oxidu nebo uhličitán.

Pro bezbarvou vrstvu je vhodný například titanylsíran, síran hlinitý, síran zinečnatý a síran hořečnatý, pro barevnou vrstvu síran železnatý nebo železitý, síran železito-amonný, síran chromu, síran manganu nebo síran kobaltu.

Srážení se může provádět tak, že po skončeném vysrážení síranu barnatého se přidá k suspensi báze nebo alkalický roztok uhličitanu. Jako báze se může například použít vodný roztok hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, hydroxidu amonného nebo látky, která poskytuje ve vodném roztoku hydroxid amonný, jako například močoviny nebo acetamidu.

Jako uhličitán se může například použít uhličitán sodný, uhličitán draselný, hydrogenuhličitán sodný, hydrogenuhličitán draselný, uhličitán amonný nebo hydrogenuhličitán amonný.

Obecně se použije také při této metodě suspence 10 dílů šupinatého substrátu ve 100 dílech vody při teplotě 5 až 100 °C, obzvláště 20 až 95 °C, ke které se přidá 5 až 25 % hmot. roztok barnaté soli a 1,01 až 2 molů, vztaženo k barnaté soli, vodného roztoku síranu kovu, například roztoku titanylsíranu.

Potom se přidá za míchání 5 až 25 % hmot. roztok báze nebo alkalického roztoku uhličitanu, až se upraví pH suspence na hodnotu v rozmezí 3 až 10, v závislosti na žádaném vysrážení hydrátu oxidu kovu nebo uhličitanu. Potom se vytvořený produkt zpravidla odfiltruje, promyje, suší při teplotě 105 až 110 °C a případně se kalcinuje.

Jestliže se další srážení provádí popsáním způsobem, je množství sraženiny určeno množstvím použitého síranu kovu. Je však také možné nepřidávat zvolený kov jako síran před vysrážením síranu barnatého, nýbrž teprve po vysrážení síranu barnatého.

Proto jsou vhodné soli kovu, jako například chlorid titaničitý, chlorid titanitý, chlorid hlinitý, dusičnan hlinitý, chlorid zinečnatý, dusičnan zinečnatý, oxidchlorid vismutu, chlorid hořečnatý, dusičnan hořečnatý, chlorid vápenatý, chlorid železnatý, chlorid železitý, dusičnan železa, chlorid chromu, dusičnan chromu, dusičnan manganu, chlorid kobaltu a dusičnan kobaltu.

Tyto kovy se vysráží na substrát potažený síranem barnatým jako oxid, hydrát oxidu nebo uhličitán, což se může dokázat mikroskopí, elektronovou mikroskopí a analýzou rentgenovými paprsky. Příkladem oxidů kovu je oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid zirkonia, oxid zinečnatý, oxid vápenatý a oxid hořečnatý.

Příkladem hydrátů kovu je hydrát oxidu titaničitého, hydrát oxidu hlinitého, hydrát oxidu zirkonia, hydroxid zinečnatý, hydroxid vápenatý a hydroxid hořečnatý. Příkladem uhličitanu kovu je hydrogenuhličitán hořečnatý, hydrogenuhličitán vápenatý a hydrogenuhličitán zinečnatý.

Srážení se může v tomto případě provádět přímo po vysrážení síranu barnatého nebo se může pigment potažený síranem barnatým pro další srážení opět suspendovat ve vodě. V každém případě se vychází z 10 % hmot. suspence, ke které se přidá při teplotě v rozmezí 5 až 100 °C, s výhodou 20 až 95 °C, 2 až 25 % hmot. vodného roztoku soli kovu a 2 až 25 % hmot. vodného roztoku báze.

Při srážení hydrátu oxidu titaničitého je například výhodné udržovat během srážení pH na hodnotě v rozmezí 1,8 až 2,2. Obecně platí, že pH suspence se nastaví tak, aby po skončené reakci se vysrážel celkový kov jako hydrát oxidu, oxid nebo uhličitán.

Potom se zpravidla pigment oddělí, promyje, suší a případně kalcinuje. Při sušení

a obzvláště při kalcinaci při teplotě v rozmezí 8 až 900 °C se vytvoří z hydrátů oxidu a při vyšší teplotě také z uhlíčitanu příslušné oxidy.

Vytvořené pigmenty se mohou případně ještě obarvit barvivem a spolu s obvyklými přísadami se velice výhodně použijí v pudrech na obličej a podobných přípravcích.

V následujících příkladech jsou všechny díly a procenta míněna hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

K suspensi 50 g muskovitu o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se rozpustí při teplotě 25 °C 30 g chloridu barnatého a za míchání při rychlosti 2,5 ml za minutu se přidá 10% roztok síranu sodného. Po 20minutovém míchání se filtruje, promyje vodou až do vymizení chloridových iontů a suší se 8 hodin při teplotě 105 až 110 °C.

Šupinatý pigment má dobrou roztíratelnost a přilnavost na pokožce. Rentgenovou a elektronovou mikroskopickou analýzou se mohlo dokázat, že na slídovém povrchu jsou vyloučeny jemné částice síranu barnatého.

Příklad 2

V suspensi 50 g muskovitu o velikosti částic 20 až 60 μm v 500 ml vody se rozpustí při teplotě 25 °C 30 g chloridu barnatého a nechá se přitékat při rychlosti 2,5 ml za minutu 200 g 10% roztoku síranu sodného.

Po 20minutovém míchání se produkt odfiltruje, promyje vodou až do vymizení chloridových iontů a suší se 8 hodin při teplotě 105 až 110 °C. Šupinatý pigment má dobrou roztíratelnost a přilnavost na pokožce.

Příklad 3

K suspensi 50 g muskovitu o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se přidá při teplotě 60 °C 300 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 3,3 ml za minutu a současně 200 ml 10% roztoku síranu draselného při rychlosti 2,5 ml za minutu.

Po 20minutovém míchání se produkt jako v příkladu 1 odfiltruje, promyje vodou a asi 8 hodin se suší při teplotě 105 až 110 °C. Šupinatý produkt má dobrou roztíratelnost a přilnavost na pokožce.

Příklad 4

K suspensi 50 g muskovitu o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se přidá při teplotě 25 °C 300 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 3,3 ml za minutu a současně 200 ml 10% roztoku síranu hořečnatého při rychlosti 2,5 ml za minutu. Produkt se jako v příkladu 1 filtruje, promyje a suší. Šupinatý produkt má dobrou roztíratelnost a přilnavost na pokožce.

Příklad 5

K suspensi 50 g sericitu o velikosti částic 1 až 20 μm v 500 ml vody se přidá za míchání při teplotě 60 °C 300 ml 10% roztoku chloridu barnatého, jehož pH bylo upraveno přidávkou koncentrované kyseliny sírové na hodnotu v rozmezí 1,0 až 2,0, při rychlosti 3,3 ml za minutu a současně 200 ml 10% roztoku síranu sodného při rychlosti 2,5 ml za minutu.

Po 20minutovém míchání se produkt jako v příkladu 1 odfiltruje, promyje a suší. Šupinatý produkt má dobrou roztíratelnost a přilnavost na pokožce.

P ř í k l a d 6

K suspensi 50 g talku o velikosti částic 1 až 20 μm v 500 ml vody s 10 ml alkoholu se přidá za míchání při 25 °C 300 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 3,3 ml za minutu a současně 200 ml 10% roztoku síranu sodného při rychlosti 2,5 ml za minutu. Po 20minutovém míchání se produkt jako v příkladu 1 odfiltruje, promyje a suší.

P ř í k l a d 7

K suspensi 50 g pigmentu připraveného podle příkladu 1 v 500 ml vody se přidá při 70 °C 90 ml 10% roztoku síranu hlinitého a 10% roztoku hydroxidu sodného, přičemž se udržuje pH suspense v rozmezí 6,0 až 8,0. V této suspensi se rozpustí 2 g rhodaminu B a pomalu se potom přidá 25 ml 20% roztoku kyseliny taninové.

Potom se přidá pro doplnění barevného laku 10% roztok vinanu antimonitodraselného, až vymizí barvivo. Po odfiltrování, promytí vodou a vysušení se získá pigment podle příkladu 1, který má ještě povlak barevného laku.

P ř í k l a d 8

K suspensi 50 g slídy o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se přidá za míchání při 25 °C 300 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 3,3 ml za minutu a současně se přidá za míchání 200 ml 10% roztoku síranu draselného při rychlosti 2,5 ml za minutu.

Po 20minutovém míchání se jako v příkladu 1 filtruje, promyje vodou a suší. 50 g takto získaného bělavého produktu se suspenduje v 500 g vody a při 70 °C se přidá 280 ml 15% roztoku chloridu titaničitého a současně 10% roztoku hydroxidu sodného, takže pH suspense se udržuje na hodnotě v rozmezí 1,8 až 2,0.

Produkt se potom odfiltruje, promyje vodou, suší se 8 hodin při teplotě 105 až 110 °C a hodinu se kalcinuje při 800 °C. Šupinatý pigment má vynikající rozstíratelnost a přilnavost na pokožce.

P ř í k l a d 9

V suspensi 90 g slídového pigmentu potaženého jako v příkladu 8 síranem barnatým v 900 ml vody se rozpustí 55 g síranu železitoamonného, 10 g síranu hořečnatého a 80 g močoviny.

Suspense se potom zahřeje na 95 až 98 °C a míchá se 1 hodinu. Vytvořený produkt se odfiltruje, promyje vodou a suší se asi 8 hodin při teplotě 105 až 110 °C. Šupinatý pigment má žlutou barvu jako hydroxid oxidu železa a má vynikající transparentci a lesk a dobrou rozstíratelnost a přilnavost na pokožce.

P ř í k l a d 10

Pigment připravený podle příkladu 9 se kalcinuje hodinu při 800 °C. Získá se červenavý produkt, který podle rentgenové a elektronové mikroskopické analýzy sestává ze slídy s jemnými částicemi kysličníku železitého a síranu barnatého.

P ř í k l a d 11

V suspensi 50 g slídy o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se rozpustí 24,4 g chloridu barnatého. K suspensi zahřáté na 85 až 92 °C se přidá za míchání 300 ml 12% roztoku síranu titanu při rychlosti 5 ml za minutu a potom 150 ml 10% roztoku hydroxidu sodného při rychlosti 5 ml za minutu, takže hodnota pH je na konci reakce 5,6.

Produkt se odfiltruje, promyje vodou, suší 8 hodin při teplotě v rozmezí 105 až 108 °C a hodinu se kalcinuje při 800 °C. Přilnavost tohoto produktu oproti slídovému pigmentu s vrstvou síranu barnatého je zlepšená.

P ř í k l a d 12

K suspensi 50 g slídy o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se přidá současně za míchání 300 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 3,0 ml za minutu a 340 ml 10% roztoku síranu hořečnatého při rychlosti 3 ml za minutu.

Potom se upraví hodnota pH suspence přidavkem 10% roztoku uhličitanu sodného na 8,0. Produkt potažený síranem barnatým a uhličitánem hořečnatým se odfiltruje, promyje vodou a suší se 8 hodin při teplotě 105 až 110 °C. Dále se roztírá na pokožce.

P ř í k l a d 13

K suspensi 50 g slídy o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se přidá při 70 °C za míchání 200 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 5 ml za minutu a současně 250 ml 10% roztoku síranu zinečnatého při rychlosti 5 ml za minutu. Potom se upraví pH suspence přidavkem roztoku, který obsahuje 10 % hydrogenuhličitanu draselného a 10 % uhličitanu draselného, na hodnotu 8,5.

Po odfiltrování, promytí vodou, sušení při 150 až 110 °C po 8 hodin a hodinové kalcinaci při 650 °C se získá bělavý pigment s vrstvou síranu barnatého a oxidu zinečnatého. Pigment má dobrou roztíratelnost a přilnavost.

P ř í k l a d 14

K suspensi 50 g slídy o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se přidá za míchání při teplotě 65 °C 300 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 3 ml za minutu a současně 400 ml 10% roztoku síranu železito-amonného při rychlosti 4 ml za minutu.

Potom se upraví pH suspence přidavkem 10% roztoku hydroxidu draselného na hodnotu 7,0 a vytvořený produkt se odfiltruje, promyje vodou a suší se 8 hodin při teplotě 105 až 110 °C. Získá se produkt s vrstvou hydroxidu oxidu železa a síranu barnatého na slídě.

P ř í k l a d 15

Žlutý pigment připravený podle příkladu 14 se kalcinuje 1 hodinu při 800 °C, přičemž se získá červenavý pigment.

P ř í k l a d 16

K suspensi 50 g slídy o velikosti částic 1 až 15 μm v 500 ml vody se přidá za míchání při 70 °C 200 ml 10% roztoku chloridu barnatého při rychlosti 5 ml za minutu a současně 200 ml 10% roztoku síranu hlinitého. Potom se upraví pH suspence přidavkem 10% roztoku hydroxidu draselného na 7,5 a vytvořený produkt se odfiltruje, promyje vodou a suší se 8 hodin při teplotě 105 až 110 °C.

Získá se pigment s vrstvou síranu barnatého a hydroxidu hlinitého, který má dobrou roztíratelnost a přilnavost na pokožce.

P ř í k l a d 17

Postupuje se podle příkladu 11, avšak místo slídy se použije talek o velikosti částic 1 až 20 μm .

Příklad 18

Připraví se kompaktní pudr pro použití v make up smícháním následujících složek:

63,5 dílu pigmentu připraveného podle příkladu 1
5,0 dílu barevného pigmentu
8,0 dílu kyseliny lanolinové
4,0 díly isopropylmyristátu
2,5 dílu stearátu vápenatého
17,0 dílu kukuřičného škrobu

V takto připraveném kosmetickém přípravku má pigment podle vynálezu lepší transparentci, lesk, roztíratelnost a přilnavost než slída nebo talek používané podle stavu techniky.

Příklad 19

Připraví se kompaktní pudr pro použití v make up smícháním následujících složek:

75,0 dílu pigmentu podle příkladu 11
3,0 díly zbarveného pigmentu podle příkladu 15
2,0 díly barevného pigmentu
3,0 díly kyseliny lanolinové
3,0 díly isopropylmyristátu
2,0 díly stearátu vápenatého
12,0 dílu kukuřičného škrobu

V takto připraveném kosmetickém přípravku má pigment podle vynálezu lepší transparentci, lesk, roztíratelnost a přilnavost než slída a talek používané podle stavu techniky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Šupinatý pigment na bázi šupinek slídy nebo mastku, vyznačený tím, že šupinky jsou opatřeny 40 až 70 hmot. díly pevně lnoucího povlaku síranu barnatého na 100 hmot. dílu šupinatého substrátu.

2. Pigment podle bodu 1, vyznačený tím, že kromě síranu barnatého je ještě obsaženo 18 až 60 hmot. dílu oxidu, hydrátu oxidu nebo uhličitane titanu, hliníku, zinku, hořčíku, železa, chromu, manganu nebo kobaltu.

3. Pigment podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že obsahuje ještě barevný pigment.

4. Způsob přípravy šupinatého pigmentu na bázi šupinek slídy nebo mastku podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že se k vodné suspensi šupinatého substrátu přidá současně nebo postupně vodný roztok obsahující barnaté ionty a vodný roztok obsahující síranové ionty a potom se pigment potažený síranem barnatým oddělí, suší a případně kalcinuje.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že se po vysrážení síranu barnatého přidá vodná báze nebo vodno-alkalický roztok obsahující uhličitánové ionty a kovové soli obsažené v suspensi ze skupiny zahrnující titan, hliník, zinek, hořčík, železo, chrom, mangan a kobalt se vysrážejí na šupinky ve formě oxidu kovu, hydrátu oxidu nebo uhličitane.

6. Způsob podle bodu 4 nebo 5, vyznačený tím, že se síranové ionty použijí ve stechiometrickém přebytku vzhledem k barnatým iontům.