



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

233732

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 09 C 1/36

- (22) Přihlášeno 21 09 82
(21) (PV 6753-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 23 09 81
(P 31 37 808.0)
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 se žlutou práškovou barvou a zlepšenou stálostí na světle a způsob jejich výroby

Perleťově lesklé pigmenty se žlutou práškovou barvou a zlepšenou stálostí na světle na bázi slídových šupin potažených kyslíčnickem titaničitým, přičemž je nanášena na vrstvu kyslíčnicku titaničitého vrstva vyžíhaného kyslíčnicku chromitého a/nebo fosforečnanu chromitého v hmotnostním množství přepočteném na kyslíčnick chromitý 0,2 až 3 % vztaženo na celkovou hmotnost pigmentu se vyrábějí suspendováním slídového pigmentu potaženého kyslíčnickem a/nebo hydroxidem kovu ve vodě a přísadou roztoku chromité soli a případně fosforečnanové soli při hodnotě pH udržované v rozmezí 3 až 9 a teplotě 50 až 100 °C a žíháním po odfiltrování při teplotě 500 až 1 000 °C.

• Pigmenty se používají obzvláště v kosmetice a do autolek.

Vynález se týká perleťově lesklých pigmentů se žlutou práškovou barvou a zlepšenou stálostí na světle na bázi slídových šupin pokrytých vrstvou kysličníku titaničitého, přičemž je nanášena na vrstvu kysličníku titaničitého další barvicí ochranná vrstva a způsobu jejich výroby.

Jak z německého patentu č. 1 467 468 tak také z německého vyloženého spisu č. 2 852 585 je známo, že další tenká vrstva hydroxidu chromitého na slídových destičkách potažených kysličníkem titaničitým způsobuje zlepšení světelné stálosti základních pigmentů. Zatímco je v DBP 1 467 468 popsán příznivý vliv vrstvy hydroxidu chromitého na slídu potaženou TiO_2 v anatasové formě, je v DOS č. 2 852 585 popsán analogický vliv na slídu potaženou TiO_2 v rutilové formě. Oba patenty jsou zaměřeny na získání nebarevných pigmentů TiO_2 -slída.

Avšak tyto zlepšené pigmenty nejsou ještě zcela uspokojivé, takže dále zůstává potřeba pigmentů se zlepšenou stálostí na světle.

Obzvláště je zapotřebí perleťově lesklých pigmentů stálých na světle s výrazným zlatým leskem, kromě toho však také pigmentů se žlutou práškovou barvou a libovolnými interferenčními barvami.

Nyní bylo zjištěno, že nikoliv pouze nanášením vrstvy hydroxidu chromitého, nýbrž také jinými těžko rozpustnými chromitými sloučeninami se docílí zlepšení světelné stálosti slídových pigmentů obsahujících TiO_2 a obzvláště další kalcinací pigmentů potažených chromitou sloučeninou se docílí jednak dalšího značného zlepšení stálosti na světle a dále vzniknou výrazně žlutě zabarveným titaničitanem chromitým vytvořeným při žhání velice výhodné pigmenty se žlutou práškovou barvou.

Předmětem vynálezu jsou proto perleťově lesklé pigmenty se žlutou práškovou barvou a zlepšenou stálostí na světle na bázi slídových šupin potažených kysličníkem titaničitým, přičemž je nanášena na vrstvu kysličníku titaničitého další barvicí ochranná vrstva, vyznačující se tím, že jsou opatřeny vrstvou vyžháného kysličníku chromitého a/nebo fosforečnanu chromitého v hmotnostním množství přepočteném na kysličník chromitý 0,2 až 3 % vztaženo na celkovou hmotnost pigmentu.

Předmětem vynálezu je také způsob výroby perleťově lesklých pigmentů se zlepšenou stálostí na světle na bázi slídových šupin potažených kysličníkem kovu, který se vyznačuje tím, že se slídový pigment potažený kysličníkem kovu a/nebo hydroxidem suspenduje ve vodě, k suspensi se přidá při teplotě v rozmezí 50 až 100 °C a hodnotě pH v rozmezí 3 až 9 roztok chromité soli a případně fosforečnanové soli, přičemž se pH udržuje současným přidáváním hydroxylových iontů na konstantní hodnotě a potom se potažený pigment odfiltruje, promyje a suší a žhání se při teplotě v rozmezí 500 až 1 000 °C.

Roztok chromité soli se přidá s výhodou v takovém množství, aby po žhání byl hmotnostní obsah přepočtený na kysličník chromitý 0,2 až 3 %.

Ačkoliv je zlepšení světelné stálosti pigmentů slída/ TiO_2 získatelné nanášením vrstvy hydroxidu chromitého známé asi 20 let, nebyla dosud vzata v úvahu kalcinace pigmentů potažených chromitou sloučeninou. Neočekávaně byly však získány právě dodatečnou kalcinací obzvláště výhodné pigmenty, které jsou právě tak vynikající stálostí na světle jako žlutou práškovou barvou. Obzvláště u přípravků se žlutou interferenční barvou se získají skvostně se lesknoucí zlaté pigmenty.

Při výrobě pigmentů podle vynálezu se nejprve slídové destičky pokryjí obvyklým způsobem vrstvou TiO_2 a případně také jinými kysličníky kovu. U slídových šupin použitých jako základní pigmenty zpravidla jde o slídové šupiny o průměru 5 až 200 μm a tloušťce 0,1 až 5 μm , které jsou potaženy vrstvou kysličníku kovu. Jako povlak kysličníku kovu se použije pro výhodný index lomu hlavně kysličník titaničitý nebo jeho ekváty a/nebo kysličník

zirkoničitý nebo jeho aquáty. Společně s těmito kysličníky kovů 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. slídkový šupinatý pigment, u kterého jsou slídkové šupiny o průměru $0,5 \mu\text{m}$ stejnoměrně potaženy vrstvou případně hydratovaného kysličníku titaničitého, přičemž slídkový povrch nese vrstvu TiO_2 s 50 až 500 mg TiO_2 na 1 m^2 . Tyto perleťově lesklé pigmenty mají podle tloušťky vysrážené vrstvy kysličníku kovů různé interferenční barvy.

Všechny tyto pigmenty jsou známe a např. jsou popsány v německých patentech a patentních přihláškách č. 1 467 468, 1 959 998, 2 009 566, 2 060 850, 2 106 613, 2 214 545, 2 215 191 a 2 522 572. Obzvláště výhodné jsou pigmenty se žlutou interferenční barvou. Další úprava chromitými sloučeninami vede v těchto případech ke skvostně zlatým pigmentům, které se na nejvyšší příznivě odlišují jasným barevným tónem od dosud známých načervenalých zlatých pigmentů obsahujících kysličník železa.

Zpravidla jde u základních pigmentů o produkty, které se kalcinují při vyšších teplotách 600 až 1 000 °C. Bylo však zjištěno, že se také velice dobré výsledky získají tehdy, když se vrstva chromité sloučeniny nanese přímo po potažení šupin dalšími kysličníky kovů a potom se teprve žihá. Podle tohoto jednoduššího způsobu vyžadujícího pouze jedno žihání, se získají pigmenty, které se příznivě odlišují od pigmentů podle stavu techniky, avšak zpravidla se zcela nedosáhne jakosti pigmentů dvojnásobně žíhaných po potažení kysličníkem kovů achromitou sloučeninou. Přesto jsou pigmenty připravitelné podle tohoto jednostupňově prováděného způsobu hodnotné a proto zcela dostatečné pro určitá použití. V každém případě je rozhodující, že pigment se žihá po potažení chromitou sloučeninou.

Obzvláště výhodné základní pigmenty jsou pigmenty rutil/slída, známe z německého vyloženého spisu č. 2 522 572, které mají skladbu vrstev takovou, že na slídkový povrch se nejprve vysráží tenká vrstva TiO_2 a potom střídavě alespoň pořadí $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ a potom se při teplotě asi 1 000 °C žihají. Tyto přípravky se však mohou použít stejně jako jiné základní pigmenty také bez kalcinace. Při žihání vznikne potom rutilová struktura produktu potaženého těžko rozpustnou chromitou sloučeninou.

K nanášení vrstvy obsahující chromitou sloučeninu se základní pigment, který má žádanou interferenční barvu, suspenduje ve vodném roztoku a potáhne se vrstvou hydroxidu chromitého a/nebo fosforečnanem chromitým. Podmínky pro nanášení vrstvy se mohou měnit v širokém rozmezí. Je pouze žádoucí, aby těžko rozpustná chromitá sloučenina, vytvořená v suspenzi chemickou reakcí, hydrolýzou nebo redukcí, vznikala na jednotku času v takovém množství, že se běžně usazuje na pigmentovém povrchu aniž by došlo v suspenzi k vytvoření značného množství volných vysrážených částic.

Při tvorbě těžko rozpustné chromité sloučeniny se může vycházet jak z chromitých solí, tak také z chromových sloučenin. Při použití chromitých sloučenin může pigmentová suspenze buď obsahovat ionty (hydroxylové a/nebo fosforečnanové ionty) potřebné ke srážení, přičemž se nechá roztok chromité soli pomalu přitékat, nebo se mohou k pigmentové suspenzi obsahující chromitou sůl pomalu přidávat hydroxylové a/nebo fosforečnanové ionty.

K pigmentové suspenzi se však také může přidávat současně jak roztok chromité soli, tak také roztok obsahující srážecí ionty, přičemž se zpravidla udržuje konstantní hodnota pH, nebo se mohou vytvořit v pigmentové suspenzi obsahující chromitou sůl ionty potřebné ke srážení chemickou reakcí, jako např. homogenní hydrolýzou.

Chromité ionty se však také mohou vytvořit in situ z chromových sloučenin. Roztok chromové soli se smíchá v pigmentové suspenzi s redukčním činidlem jako např. hydrazinem nebo hydroxyleminem, přičemž se buď předloží jedna složka a druhá se přidá nebo se obě složky současně pomalu přidávají k pigmentové suspenzi.

Hodnota pH by měla být v pigmentové suspenzi nad 3, přičemž jsou výhodné hodnoty v rozmezí 4,5 až 9. K nastavení hodnoty pH, které by se pohybovalo při samotném přidávku kyselého roztoku chromité soli v silně kyselém rozmezí, se může použít každá zásada: amoniak (v roztoku nebo plyný), louh sodný nebo louh draselný. S výhodou se použije amoniak.

Pro dodání chromitých iontů se použije každá rozpustná chromitá sůl nebo chroman. S výhodou se použije roztok chloridu chromitého nebo kamence chromitého nebo chroman draselný. Jestliže se má provést fosforečnanové srážení, může se použít jak kyselina orthofosforečná, tak také její primární, sekundární a terciární soli a polymerní fosforečnany. Kromě kyseliny fosforečné je např. vhodný KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ a $(\text{NaPO}_3)_x$.

Srážení 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 50 až 90 °C. Avšak také při jiné teplotě se zpravidla dosáhne kvalitativně dobrého vysrážení.

Není nutné, aby se vytvořila na částicích pigmentu čistá sraženina hydroxidu chromitého nebo fosforečnanu chromitého. Mohou se nanést jako směsi hydroxidu chromitého a fosforečnanu chromitého, tak také směsi s jinými, s výhodou bezbarvými kysličníky kovů, které se nanesou buď současně s chromitou sloučeninou nebo v tenké vrstvě předem nebo potom.

Dále je možné změnit chemické složení vytvořené sraženiny následující reakcí. Např. se může částečně nebo úplně přeměnit sraženina hydroxidu chromitého reakcí pigmentových částic potažených touto sraženinou s roztokem obsahujícím fosforečnan na fosforečnan chromitý aniž by vrstva pozbyla účinnosti.

K dosažení zlepšené stálosti na světle podle vynálezu jsou dostatečná nepatrná množství chromité sloučeniny. Již při obsahu hmotnostně 0,5 % (vypočteno jako Cr_2O_3 a vztaženo na celkový pigment) je dokazatelný stabilizační účinek; se vzrůstajícím obsahem chromu nastává po žíhání ještě zesílené barevné nasycení vyrobeného zlatého tónu, což může napomáhat velice působivým efektům. Nad hmotnostně 4 % obsahu chromu nemůže celkový chrom reagovat a kysličníkem titaničitým na žlutý titaničitý chromitý, nýbrž zůstane např. jako kysličník chromitý, což se projeví zeleným tónem v práškové barvě pigmentu.

Toto může sice sloužit ke speciálním efektům, avšak v rámci vynálezu, kdy se usiluje o zlepšení stálosti na světle při současném získání pigmentů se žlutou práškovou barvou, obzvláště skvostně žlutých pigmentů, není to zpravidla žádoucí. Pigmenty podle vynálezu mají proto s výhodou obsah chromité sloučeniny v rozmezí hmotnostně 0,2 až 3 %, vypočteno jako Cr_2O_3 .

Po potažení základních pigmentů hydroxidem chromitým a/nebo fosforečnanem chromitým se pigmenty dále zpracují obvyklým způsobem. Zpravidla se odfiltrují, promyjí a suší. Jako protiklad známé úpravy potažením hydroxidem chromitým následuje ještě potom kalcinace při teplotě 500 až 1 000 °C, s výhodou 700 až 900 °C. Při této kalcinaci, která se obvykle provádí půl až hodinu, se případně přítomný hydroxid chromitý a další hydroxidy a aquáty odvodní a reakcí s TiO_2 se vytvoří skvostně žlutá barva pigmentu.

Takto získané pigmenty mají kromě uvedeného žlutého tónu oproti nežíhaným pigmentům připraveným podle stavu techniky značně zlepšenou stálost na světle, takže se způsobem podle vynálezu získají hodnotné nové pigmenty. Pigmenty podle vynálezu se mohou použít jako dosud známé pigmenty, také např. jako přísady do plastických hmot, barev nebo laků, ale obzvláště také v kosmetice. Na základě zlepšené stálosti na světle jsou také výhodná všechna použití, při kterých jsou pigmenty vystaveny vnějším vlivům, obzvláště, např. v autolacích. Díly a procenta jsou v následujících příkladech míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

120 g slídového pigmentu potaženého podle způsobu dle DOS 2 522 572 střídavými vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ a potom vyžíhaného při 900°C , se žlutou interferenční barvou (velikost destiček 10 až 60 μm , obsah slídy 50,8 %, obsah TiO_2 42,2 %, obsah SnO_2 7 %) se suspenduje ve 2,4 l vody a zahřeje se na 75°C . Suspenze se upraví 9% amoniakálním roztokem na pH 6,0 a během 15 minut se přidá roztok 0,8 g $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ve 30 ml vody, přičemž se udržuje hodnota pH současným přidáváním 5% amoniakálního roztoku konstantní. Potom se ještě míchá 30 minut při 75°C , odfiltruje se, promyje se a suší a 30 minut se žihá při 800°C . Získá se žlutě zbarvený pigment se zlatou lesklou barvou a 0,1 % obsahem chromu, vypočteno jako Cr_2O_3 .

Analogickým způsobem se stejný základní pigment potáhne takovým množstvím hydroxidu chromitého, aby po žíhání byl obsah Cr_2O_3 0,5, 1,0, 4,0 a 8 %. Při zkoušce stárnutí, při které se pigmenty vypracované do PVC vystavují vysoké vlhkosti a ultrafialovému světlu, se ukazuje, že právě pigmenty potažené 0,1 % Cr_2O_3 mají méně silnou změnu zbarvení než základní pigmenty a že již při 0,5 % obsahu Cr_2O_3 se stěží ještě může dokázat změna zbarvení. Současně je jasné, že produkty s obsahem Cr_2O_3 od 4 % mají již jasný zelený tón.

P ř í k l a d 2

Suspenze 120 g základního pigmentu z příkladu 1 ve 2,4 l vody se zahřeje na 75°C , 5% roztokem amoniaku se upraví na pH 6,2 a pomalu se přidá roztok 4,0 g $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody, přičemž se udržuje hodnota pH současným přidáváním 5% amoniaku konstantní. Po 30 minutovém míchání se polovina suspenze odfiltruje, promyje, suší a žihá se 30 minut při 840°C . K druhé polovině suspenze se přidá roztok 1,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml vody a po 30 minutách se odfiltruje, promyje, suší a 30 minut žihá při 840°C . Oba přípravky ukazují svěží zlatý lesk a obsahují 0,5 % Cr_2O_3 .

Při zkoušce stálosti na světle se nemůže zjistit žádný rozdíl mezi oběma přípravky, oba přípravky jsou však značně stálější na světle než neupravované přípravky.

P ř í k l a d 3

Způsobem podle DOS 2 522 572 se potáhne draselná slída o velikosti destiček 5 až 200 μm při 75°C a hodnotě pH 1 až 2,5 nejprve vrstvou TiO_2 o tloušťce 5 nm, potom vrstvou SnO_2 a tloušťce 5 až 10 nm, vrstvou TiO_2 o tloušťce 45 až 55 nm, znovu vrstvou SnO_2 o tloušťce 5 nm a nakonec vrstvou TiO_2 až se dosáhne žluté interferenční barvy. Potom se upraví hodnota pH na 6 a současně se přidá jak roztok chloridu chromitého, tak také amoniakální roztok, čímž se udržuje hodnota pH na konstantní hodnotě 6. Po vysrážení vrstvy hydroxidu chromitého, která odpovídá 0,1 % kyslíčnicku chromitého, vztaženo na celkový pigment, se pigment odfiltruje, promyje, suší a půl hodiny se žihá při 800°C .

Analogickým způsobem se stejný základní pigment potáhne takovým množstvím hydroxidu chromitého, aby po žíhání byl obsah Cr_2O_3 0,5, 1,0, 4,0 a 8 %. Při zkoušce stárnutí, při které se pigmenty vpracované do PVC vystavují vysoké vlhkosti a ultrafialovému světlu, se ukazuje, že již pigmenty potažené 0,1 % Cr_2O_3 mají méně silnou změnu zbarvení než základní pigmenty a že již při 0,5% obsahu Cr_2O_3 se stěží ještě může dokázat změna zbarvení. Současně je jasné, že produkty s obsahem Cr_2O_3 od 4 % mají již jasný zelený tón.

Srovnatelné výsledky se získají, když se potáhne vrstvou CrPO_4 místo $\text{Cr}/\text{OH}/3$ a potom se žihá.

P ř í k l a d 4

45 g draselné slídy o velikosti destiček 10 až 60 μm se suspenduje ve vodě a podle způsobu dle DOS 2 522 572 se potáhne střídavými vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ až do dosažení

stříbrné interferenční barvy. Potom se upraví suspenze 10% louhem sodným na pH 6,0 a pomalu se přidává roztok 0,44 g $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ve 30 ml vody, přičemž se udržuje současným přidáváním 5% amoniakálního roztoku pH na konstantní hodnotě. Potom se filtruje, promyje, suší a 30 minut se žihá při 820 °C. Získá se stříbrná se lesknoucí pigment se žlutou práškovou barvou a velice dobrou stálostí na světle, který obsahuje 0,2 % Cr_2O_3 .

P ř í k l a d 5

45 g draselné slídy o velikosti destiček 10 až 60 μm se suspenduje v 1,5 l vody a podle způsobu DOS 2 522 572 se potáhne až do získání zelené interferenční barvy. Potom se suspenze upraví 10% louhem sodným na pH 6,0 a pomalu se přidá roztok 1,8 g $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml vody, přičemž se udržuje pH přidáváním 5% amoniakálního roztoku na konstantní hodnotě. Potom se pigment odfiltruje, promyje, suší a 30 minut se žihá při 800 °C. Získá se pigment se žlutou práškovou barvou a zelenavě žlutou interferenční barvou s 0,3 % obsahem Cr_2O_3 .

P ř í k l a d 6

45 g draselné slídy o velikosti částic 10 až 60 μm se suspenduje v 1,6 l vody a podle způsobu v DOS 2 522 572 se potahuje až do získání červené interferenční barvy. Potom se suspenze upraví na pH 5,8 a přidá se roztok 1,04 g $\text{KCr}/\text{SO}_4/2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ v 60 ml vody, přičemž se pH udržuje přípravkem 5% amoniakálního roztoku na konstantní hodnotě.

Potom se odfiltruje, promyje, suší a 30 minut se žihá při 800 °C. Získá se červeně se lesknoucí pigment se žlutou práškovou barvou, který má vysokou stálost na světle a 0,2 % obsah Cr_2O_3 .

P Ř E D M Ě T V Ý N Á L E Z U

1. Perleťově lesklé pigmenty se žlutou práškovou barvou a zlepšenou stálostí na světle na bázi slídivých šupin potažených kyslíčnickem titaničitým, a další barvicí ochrannou vrstvou, vyznačené tím, že barvicí ochrannou vrstvou je vrstva vyžíhaného kyslíčnicku chromitého a/nebo fosforečnanu chromitého v hmotnostním množství přepočteném na kyslíčnick chromitý 0,2 až 3 % vztaženo na celkovou hmotnost pigmentu.

2. Způsob výroby perleťově lesklých pigmentů se zlepšenou stálostí na světle na bázi slídivých šupin potažených kyslíčnickem kovu, vyznačený tím, že se slídivý pigment potažený kyslíčnickem a/nebo hydroxidem kovu suspenduje ve vodě, k suspenzi se přidá při teplotě 50 až 100 °C a hodnotě pH 3 až 9 roztok chromité sloučeniny a případně fosforečnanové soli, přičemž se udržuje současným přidáváním hydroxylových iontů konstantní hodnota pH a potom se potažený pigment odfiltruje, promyje, suší a žihá při teplotě 500 až 1 000 °C.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se roztok chromité sloučeniny přidá v takovém množství, aby po žihání byl hmotnostní obsah přepočtený na kyslíčnick chromitý 0,2 až 3 %.

4. Způsob podle bodu 2 nebo 3, vyznačený tím, že se jako chromité sloučeniny použije hydroxidu chromitého a/nebo fosforečnanu chromitého.

5. Způsob podle bodu 2 nebo 4, vyznačený tím, že se jako výchozího materiálu použije kalcinovaný rutilový pigment nebo nekalcinovaný pigment, jehož titanová část se převede při žihání na rutil.