

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

107380

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

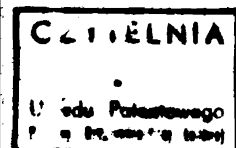
Zgłoszono: 20.05.76 (P. 189731)

Pierwszeństwo: 22.05.75 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1980

Int. Cl.² C09C 1/36



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter
Haftung, Darmstadt (Republika Federalna
Niemiec)

Sposób wytwarzania pigmentów o połysku perłowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pigmentów o połysku perłowym na podstawie łusek mikowych, pokrytych kilkoma warstwami tlenków metali, składającymi się z TiO_2 i SnO_2 .

Znany jest już szereg pigmentów o połysku perłowym na podstawie łusek mikowych pokrytych warstwą tlenków metali, np. z opisów patentowych RFN nr 1 467 468, nr 1 959 998, nr 2 009 566 i RFN DOS nr 2 214 545. Jednak odporność na działanie światła i na wpływy atmosferyczne tych wszystkich pigmentów pozostawia nadal dużo do życzenia w przypadku stosowania ich do celów specjalnych. Uwarunkowane jest to, przede wszystkim, że w pigmentach tych TiO_2 występuje w postaci anatazu, czemu prawdopodobnie sprzyja podłoże mikowe.

Znane są też pigmenty o połysku perłowym na podstawie łusek mikowych, zawierające oprócz TiO_2 także SnO_2 . Przy tym tlenek cynowy występuje bądź w postaci powłoki wierzchniej na TiO_2 , bądź w postaci mieszanego, wytrąconego z TiO_2 osadu (np. opis patentowy RFN nr 1 467 468). Badanie rentgenograficzne tych pigmentów wykazało, że pomimo zawartości cyny, TiO_2 występuje tutaj w postaci anatazu. Według opisu patentowego RFN DOS nr 2 214 545 najlepsze są pigmenty, w których warstwa tlenków metali składa się w przeważającej części z TiO_2 — rutylu z małą ilością tlenku cynowego, przy czym stężenie tlenku cynowego powinno być większe w strefie bezpośrednio sąsiadującej z miką.

Zawartość SnO_2 w warstwie tlenków metali powinna wynosić korzystnie 0,5—5 % wagowych, w żadnym razie jednak nie więcej niż 20 % wagowych. Okazało się jed-

2

nakże, że pigmenty te zawierają TiO_2 nie całkowicie i nie powtarzalnie w postaci rutylu, lecz także bardzo często, przynajmniej częściowo, TiO_2 występuje w postaci anatazu. Także w opisie patentowym RFN DOS nr 2 214 545 każdorazowo podano, że TiO_2 występowało „zasadniczo w postaci rutylu”.

Od dawna wprowadzie wiadomo, że z jednej strony SnO_2 działa jako katalizator przemiany anatazu w rutylu, a z drugiej strony — mika sprzyja powstawaniu odmiany anatazowej TiO_2 , to jednak dotąd nie ma zadowalającego rozwiązania problemu otrzymywania pigmentów zawierających rutyl.

Celem wynalazku stało się więc opracowanie sposobu wytwarzania pigmentów o połysku perłowym o ulepszonych właściwościach, na podstawie łusek mikowych pokrytych TiO_2 , w których TiO_2 całkowicie i na pewno będzie występował w postaci rutylu, a mianowicie także w przypadku większych grubości warstw TiO_2 , jak to jest wymagane u pigmentów o barwie interferencyjnej z połyskiem. TiO_2 — rutyl w porównaniu z obecną zazwyczaj w tych pigmentach odmianą anatazową, wykazuje ważne zalety techniczno-użytkowe. Wykazuje wyraźnie lepszą odporność na działanie światła i na wpływy atmosferyczne.

Wykryto obecnie, że pigmenty mikowe o ulepszonych właściwościach otrzymuje się w pigmentach wytworzonych sposobem według wynalazku, w których warstwy tlenków metali ułożone są na łuskach mikowych w określonym szeregu i w których TiO_2 występuje wyłącznie w postaci rutylu. Ułożenie warstw rozpoczynające się

przynajmniej szeregiem rutyl-(SnO_2)-rutyl może być także warstwami kontynuowane. Nadto wszystkie warstwy tlenków metali, zwłaszcza warstwy SnO_2 , mogą zawierać dodatkowo jeszcze małe ilości tlenku glinowego.

Tego rodzaju pigmenty nie zostały dotychczas opisane. Ułożenie warstw w tym nowym rodzaju pigmentów jest istotne. Niespodziewanie okazało się, że warstwa najniższa, leżąca bezpośrednio na micie musi mieć tylko małą grubość, aby powstały nienaganne pigmenty rutyłowe. Już warstwy najcięższe, które w ogóle nie można dostatecznie zmierzyć, okazały się tutaj wystarczające dla otrzymania pigmentów o nienagannych warstwach rutyłowych. Ogólnie biorąc grubości warstw wynoszą od 0,1 do 25 nm. Wprawdzie warstwa TiO_2 , nałożona bezpośrednio na micie, podlega jeszcze wpływowi miki preferującym anataz, to jednak widocznie zapewnia ona dobre i równomierne pokrycie miki, co stanowi warunek dla równomiernego pokrycia warstwą SnO_2 .

Według diagramu rentgenowskiego po wypaleniu ta warstwa TiO_2 przechodzi całkowicie w rutyl. Na łuski mikowe pokryte w ten sposób warstwą TiO_2 względnie warstwą jego wodzionów, powstałego przez kompleksowe przyłączenie wody do soli obojętnej, nanosi się następnie warstwą pośrednią z SnO_2 . Ma ona grubość około 2—25 nm. Ta warstwa SnO_2 , według specjalnie korzystnej postaci wykonania wynalazku tak jak i warstwy TiO_2 , może zawierać dodatkowo małe ilości Al_2O_3 względnie jego wodzionów. Ogółem zawartość SnO_2 w warstwach tlenków metali znajdujących się na micie wynosi co najmniej 5% wagowych, korzystnie 8—30% wagowych. Technicznie możliwe, lecz zazwyczaj nieekonomiczne zawartości SnO_2 w warstwach tlenków metali dochodzą do 90% wagowych.

W nowych pigmentach na tej warstwie z SnO_2 przewidziana jest dalsza warstwa z TiO_2 , która w pigmentcie występuje także całkowicie w postaci rutylu. O ile nie przewidziana jest żadna dalsza warstwa pośrednia, to warstwa ta stanowi korzystnie warstwę wierzchnią. Grubość jej zależy od pożądanej barwy interferencyjnej pigmentu. Z reguły grubości warstw wynoszą od 20 do 200 nm. Nie są to jednak wartości graniczne, ponieważ jak już powiedziano, decyduje jedynie pożądana barwa. I tak zasadniczo może być brana pod uwagę każda ilość względnie grubość warstwy, która powszechnie także jest stosowana u pigmentów z miki/ TiO_2 , licznie znajdujących się w handlu.

W sposobie według wynalazku, na płytki mikowe można także nanosić kilka warstw tlenku cynowego na przemian z warstwami TiO_2 , tak aby w danym przypadku powstała wielokrotna struktura sandwichowa. W przypadku tym interferencyjna barwa pigmentu określana jest ogólną strukturą warstw tlenków metali. Wymagane tutaj ilości tlenków względnie grubości warstw wynikają ze współczynnika załamania tlenków i można je obliczyć według znanych reguł. Istotne jest tylko to, aby warstwą najniższą była cienka warstwa z TiO_2 . Warstwą wierzchnią może być nie tylko warstwa rutyłowa, lecz także warstwa z SnO_2 , aczkolwiek z reguły korzystniejsza jest warstwa z rutylu. Ewentualnie wszystkie lub poszczególne warstwy mogą wykazywać zawartość Al_2O_3 .

Pigmenty o połysku perłowym na podstawie łusek mikowych pokrytych kilkoma warstwami tlenków metali, składającymi się z TiO_2 i SnO_2 , charakteryzują się tym, że zawierają naprzemiennie ułożone warstwy, które składają się przynajmniej z szeregu rutyl-(SnO_2)-rutyl. Ta-

kie ułożenie warstw może być wielokrotnie powtarzane warstwami i może także kończyć się warstwą z SnO_2 jako warstwą wierzchnią.

Sposób wytwarzania takich pigmentów na drodze powlekania łusek mikowych pokrytych warstwą dwutlenku tytanu względnie jego wodzionów, przy czym na łuskach mikowych wytrąca się akwaty tlenków metali z roztworów soli, po czym otrzymane produkty przemycia się i wypala.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na łuskach mikowych pokrytych cienką warstwą wodzionu wodorotlenku tytanu wytrąca się co najmniej raz, najpierw warstwę wodorotlenku cyny z roztworu soli cynawej, a następnie na niej wytrąca się warstwę wodzionu wodorotlenku tytanu z roztworu soli tytanu. Osadzenie warstwy wodorotlenku cyny powinno odbywać się w obecności środka utleniającego. Ewentualnie można każdorazowo prowadzić wytrącanie w obecności soli glinowej.

Pokrywanie łusek mikowych warstwami odbywa się zwykłymi, stosowanymi w tym celu metodami. Z miki poddawanej powlekaniu tworzy się w zwykły sposób zawiesinę w odsolonej wodzie i doprowadza ją do podwyższonej temperatury 40—95°C. Następnie osadza się pierwszą warstwę TiO_2 przez wytrącenie wodorotlenku tytanu, względnie jego wodzionów z roztworów soli tytanu, np. siarczanu tytanu lub chlorku tytanu. Warunki reakcji opisane są wyczerpująco w literaturze, np. w opisie patentowym RFN nr 2 009 566. Ta najpierw osadzona warstwa TiO_2 powinna być możliwie cienką aby uzyskać pigment zawierający rentgenograficznie czysty rutyl. Ilość soli tytanowej potrzebną dla danej powierzchni miki można obliczyć zwykłym sposobem. Powlekanie przerywa się po uzyskaniu pożądanej grubości warstwy, która powinna wynosić maksymalnie 25 nm. Potem następuje osadzanie się wodorotlenku cyny. Najlepiej — wbrew danym z literatury opublikowanej na wstępie — powlekanie łusek mikowych pokrytych TiO_2 z powstawaniem pigmentów o połysku perłowym, przeprowadza się nie za pomocą roztworów soli cynowych (Sn IV), lecz roztworami soli cynawych (Sn II) w obecności środka utleniającego. Istotnym dla tego sposobu jest oczywiście to, że utlenianie odbywa się tylko powoli i w trakcie wytrącania. W warunkach tych uzyskuje się nieoczekiwanie gładkie warstwy wodzionu dwutlenku cyny, a mianowicie o dotąd nie uzyskiwanej równomierności.

Okazało się nadto nieoczekiwanie, że w celu uzyskania nienagannych warstw korzystnym jest dodać małą ilość soli glinowych, z których później powstaje Al_2O_3 . Aczkolwiek nie można całkowicie wyjaśnić wpływu jonów glinowych i/lub tlenku glinowego względnie jego wodzionów, to trzeba podkreślić zwłaszcza trzy zjawiska. Współosadzanie się wodzionów wodorotlenku glinowego zdumiewająco zapobiega tworzeniu się pęknięć, które często występują przy wypalaniu silnie uwodnionych warstw wodzionów dwutlenku cyny. Nadto wydaje się, że dodatek soli glinowych przyspiesza powstawanie gładkich warstw dwutlenku cyny i ilościowe wytrącanie się osadów na powierzchni miki.

W celu osadzenia warstwy zawierającej cynę, zawieszinę zawierającą łuski mikowe pokryte wodzionami TiO_2 , doprowadza się do wartości pH od 0,5 do 3,0, korzystnie 1,0-2,5 przez dodawanie kwasu, np. kwasu solnego. Dawkowanie roztworu soli cyny należy wówczas tak prowadzić, aby powstający osad osadzał się natychmiast i ilościowo. A więc na jednostkę czasu wolno wprowadzić do

reakcji tylko taką ilość roztworu soli, jaką może pobrać pokrywana powierzchnia w jednostce czasu. Do ogrzanej zawiesziny dodaje się więc powoli wodny roztwór soli cyny. Wodny roztwór soli cyny nastawia się w zwykły sposób, np. kwasem solnym na molowość wobec kwasu wynoszącą między 0,1 i 5. Jako sole cyny wchodzi w rachubę zwłaszcza chlorek cynawy i siarczan cynawy. Anion tutaj jednak nie jest istotny. Stężenie roztworów soli cynawych może zmieniać się w szerokim zakresie, lecz ogólnie biorąc, celowo wynosi ono 0,1—3 mole na litr.

Roztwór soli może zawierać nadto rozpuszczalne w wodzie sole glinowe. Odpowiedzi są np. chlorek glinowy, octan glinowy, azotan glinowy i siarczan glinowy oraz sole glinowe metali alkalicznych, jak np. siarczan potasowo-glinowy, siarczan sodowo-glinowy lub siarczan amonowo-glinowy. Celowo dodaje się około 0,01—2 moli Al na mol Sn^{2+} , korzystnie około 0,1—1 mola. Ogólnie biorąc wprowadza się celowo roztwór soli zawierający nie tylko sole cyny, lecz także sole glinowe. Zasadniczo można także wprowadzać oddzielne roztwory soli. Jeżeli dodaje się sole glinowe, to w każdym razie jony obydwóch metali muszą znajdować się w roztworze w czasie wytrącania. Zadziwiające jest to, że pożądane efekty uzyskuje się także już w obecności śladów jonów Al. Jest to nieoczekiwane tym bardziej, że tylko mała część jonów Al obecnych przy wytrącaniu względnie powstawaniu produktów hydrolizy, zostaje wbudowana do pigmentu. W czasie gdy jony cyny ilościowo wytrącają się na płytkach mikowych, znaczna część jonów Al pozostaje w roztworze strąceniowym.

Przy określonym kierowaniu reakcją można np. znaleźć w roztworze przez odsarcczkowanie nadmiaru do 96% wprowadzonej soli glinowej. Podobnie dotyczy to dodatku jonów glinowych do roztworów soli tytanowych. Tutaj dodatki te są właściwie znane, ale zawartość Al_2O_3 w warstwach TiO_2 w pigmentach wytwarzanych sposobem według wynalazku nie jest istotna. Zasadniczo jednak nie tylko roztwór soli do wytrącenia pierwszej ciekłej warstwy TiO_2 , lecz także roztwór dla dalszych warstw lub też tylko dla jednej z nich, może zawierać małą ilość rozpuszczalnych w wodzie soli glinowych, które dostarczają Al_2O_3 do warstwy tlenku metalu. Jeżeli przewidziano dla warstwy SnO_2 dodatek jonów Al, wówczas także bez dalszego dodawania soli Al, Al_2O_3 zostanie wbudowany do następnych warstw TiO_2 przez jony Al obecne w roztworze strąceniowym. Sole Al można nie tylko dodawać do roztworów soli tytanu, lecz można także wprowadzać je oddzielnie.

Wytrącanie wodorotlenków dwutlenku cyny przeprowadza się w obecności środka utleniającego. Może on być obecny nie tylko w roztworze soli, lecz także można go wprowadzać oddzielnie. Jako środki utleniające wchodzi w rachubę zasadniczo wszystkie środki, które mogą utleniać jony Sn^{II} na jony Sn^{IV} , np. powietrze, tlen, H_2O_2 i podchloryn.

Specjalnie korzystnymi obok nadutlenku wodoru okazały się chlorany, zwłaszcza chloran potasowy. Celowo dodaje się środek utleniający w mniej więcej równoważnej ilości odpowiadającej zastosowanemu roztworowi soli cyny. Stężenie tutaj nie ma jednak wartości rozstrzygającej, ponieważ do utleniania można także dodatkowo doprowadzać tlen powietrza przez mieszanie. Dlatego też środek utleniający można wprowadzać w niedomiarze lub w nadmiarze. Optymalne warunki można każdorazowo łatwo ustalić przez zwykłe sprawdzanie. Celowo wod-

ny roztwór środka utleniającego i roztwór soli metalu doprowadza się oddzielnie, ale równocześnie. Unika się wprowadzania ze środkiem utleniającym dalszych jonów obcych, których wpływ mógłby być ewentualnie zakłócający.

Okazało się korzystne utrzymywanie możliwie stałej wartości pH podczas całego strącania. W tym celu można na przykład powoli dodawać wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego lub wodorotlenku amonowego korzystnie rozcieńczony ług sodowy lub też gazowy amoniak. Wytwarzanie pigmentów rutylowych według wynalazku i ich jakość wynika ze sposobu pokrywania, w którym wytrąca się wodorotlenek cyny. Dawniej pokrywanie równomiernymi warstwami SnO_2 , a tym samym niezawodne wytwarzanie czystych pigmentów rutylowych było niemożliwe.

Dla pigmentów o tylko 3 warstwach, wytrąca się następnie bezpośrednio według standardowych metod, nadającą barwę warstwę TiO_2 o pożądanej grubości, celowo po przerwie około 10—60 minut dla zakończenia hydrolizy soli cyny. Według opisu patentowego RFN nr 2 009 566, wytrącanie odbywa się tak samo, jak przy nanoszeniu pierwszej warstwy, z roztworów soli tytanowej o wartości pH 0,5—5,0 i w temperaturze 50—100°C. Po uzyskaniu pożądanej grubości warstwy, przerywa się pokrywanie. Podczas pokrywania ze zwiększającą się grubością warstwy zmienia się skala zabarwienia, znana u zwykłych pigmentów o połysku perłowym.

Jako wartości normatywne wymienia się następujące grubości warstw:

Barwa interferencyjna	Grubość 2-ej warstwy TiO_2 w nm
srebrzysta	około 40
żółta	około 55
ciemnona	około 85
fioletowa	około 95
niebieska	około 120
zielona	około 150.

Przy jeszcze grubszych warstwach występują barwy wyższego rzędu. W pigmentach o więcej niż 3 warstwach osadza się na przemian warstwy zawierające Ti i Sn. Zasadniczo stosuje się każdorazowo jednakowe warunki reakcji.

Wszystkie osadzania przeprowadza się w taki sposób, aby każdorazowo w czasie całego pokrywania utrzymywana była stała temperatura i wartość pH. Nadto dodawanie składników reakcji odbywa się z szybkością przy której powstający osad każdorazowo osadza się natychmiast i ilościowo. A więc na jednostkę czasu wprowadza się do reakcji tylko taką ilość składników reakcji, jaką pokrywana powierzchnia miki może przyjąć w jednostce czasu.

Korzystnie prowadzi się różne wytrącania bez wydzielania powstających produktów pośrednich, aczkolwiek zasadniczo możliwe jest także oddzielenie, przemycie i ewentualne wypalenie produktów po każdym wytrąceniu, czego jednak nie praktykuje się ze względów ekonomicznych. Osadzanie przemiennych warstw odbywa się każdorazowo w jednakowy sposób, przy czym warstwę wierzchnią może stanowić korzystnie TiO_2 , lecz także SnO_2 .

Pokryte łuski mikowe oddziela się od mieszaniny reakcyjnej w zwykły sposób, przemycia dobrze wodą i suszy. Potem następuje proces wypalania od około 10 minut do około 4 godzin, w temperaturze do około 1100°, korzystnie 600—1000°. Po tej obróbce otrzymuje się pi-

gumenty rutowe, których obraz rentgenowski nie wykazuje już żadnych linii anatazu.

Pigmenty sposobem według wynalazku można wytwarzać ze zwykłych łusek mikowych zazwyczaj używanych do tego celu. Najczęściej stosowaną miką jest muskowitz. Łuski mikowe mają zwykle średnicę od około 5 do 200 mikronów i grubość od około 0,1 do 5 mikronów, korzystnie około 0,5 mikrona.

Nowe pigmenty, zależnie od pożądanego odcienia, zawierają na łuskach mikowych warstwy tlenków metali o grubości od około 20 do 200 nm, co odpowiada zawartości tlenków metali od około 10 do około 90% wagowych. Pigmenty o znacznie mniejszej zawartości tlenków metali niż 5% wagowych, nie posiadają zwykle połysku perłowego o pożądanym jakości. Oznaczenie tlenku glinowego zawartego w warstwie tlenku metalu jest praktycznie niemożliwe, ponieważ w mące jest także zawarty glin. Nie jest też istotną określoną zawartość Al_2O_3 w warstwie tlenku metalu, a tylko obecność jonów Al podczas wytrącania wytworzonych z soli cyny produktów hydrolyzacji. Z otrzymanych wartości przy odmiareczkowaniu nadmiaru można jednak wywnioskować, że udział Al_2O_3 w warstwie SnO_2 gotowego pigmentu zmienia się w granicach od śladów (np. 0,001% wagowego) do 10%, przy czym jednak przeważnie nie przekracza 7%.

Typowi przedstawiciele pigmentów wytworzonych sposobem według wynalazku o strukturze mika/rutyl/ SnO_2 /rutyl zawierają zwykle około 25–90% wagowych miki, 7–70% wagowych TiO_2 (rutyl), 3–25% wagowych SnO_2 .

Zgodnie z wybranymi grubościami warstw tlenków metali można jednak według wynalazku otrzymać też pigmenty, które znacznie odbiegają od wyżej podanych wartości analitycznych.

Pigmenty wytworzone sposobem według wynalazku można stosować tak jak dotychczas znane pigmenty. Zwłaszcza nadają się one do tych dziedzin stosowania, gdzie na pierwszym planie stoi odporność na działanie światła (np. lakiery samochodowe) lub w kosmetyce, gdzie pożądanym są określone i bardzo zróżnicowane odcienie barw. Także nadają się one dobrze do barwienia tworzyw sztucznych. Stężenie w preparatach, zależnie od dziedziny stosowania zmienia się w szerokim zakresie między 0,2% i 80%.

Nadto można je stosować jak materiały wyjściowe do wytwarzania innych pigmentów o połysku perłowym. Nowe pigmenty można np. korzystnie, znanym sposobem powlekać jedną lub kilkoma dalszymi warstwami, np. krzemianami, tlenkami żelaza, tlenkami chromu, Al_2O_3 , dwutlenkiem cyrkonu oraz barwnikami i/lub lakami barwnikowymi, zwłaszcza lakami barwnikowymi z Al. Podane przykłady objaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. 60 g miki potasowej (średnica 20–40 μ) zawieszają się w 1,5 l całkowicie odsolonej wody. Przez dodanie rozcieńczonego kwasu solnego ustala się wartość pH na 2,2 i zawiesinę ogrzewa się do temperatury 75°C. Następnie dodaje się powoli 30 ml roztworu sporządzonego z 150 g $TiCl_4$ i 50 g HCl w litrze (roztwór I) i przez równoczesne wprowadzanie 15%-owego ługu sodowego utrzymuje się stałą wartość pH=2,2. Po przerwie około 10 minut dodaje się powoli 300 ml roztworu chlorku cynowego (19,1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ na litr 5%-owego kwasu solnego, roztwór II) równocześnie z 300 ml roztworu chlorku potasowego (4,3 g $KClO_3$ na litr) i przez jedno-

czesne wprowadzanie 15%-owego ługu sodowego utrzymuje się stałą wartość pH=2,2.

Po ponownej przerwie około 1/2 godziny, doprowadza się ponownie roztwór I przy utrzymywaniu stałej wartości pH. Po dodaniu około 270 ml roztworu I, pigment uzyskuje silny srebrzysty połysk perłowy. Pokrywanie zostaje przerwane, a zawiesinę miesza się jeszcze około 1 godziny w temperaturze 75°C. Następnie odsąca się pigment, przemycia całkowicie odsoloną wodą do uwolnienia od soli, suszy i wypala w temperaturze 950°C w ciągu 1/2 godziny. Pigment ma silny srebrzysty połysk perłowy. Badanie rentgenograficzne wykazało, że TiO_2 występuje w postaci rutylu. W skład pigmentu wchodzi do 72,4% miki, do 23,0% TiO_2 i do 4,6% dwutlenku cyny.

Przykład II. Potrzebne są następujące roztwory: Roztwór I: Czterochlorek tytanu rozpuszcza się w kwasie solnym, tak aby powstał roztwór zawierający 15% $TiCl_4$ i 4% HCl.

Roztwór II: 38,2 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się w 1000 ml 5%-owego kwasu solnego.

Roztwór III: 8,3 g $KClO_3$ rozpuszcza się w 1000 ml wody.

60 g miki potasowej (średnica 10–40 μ) zawieszają się w 2 litrach całkowicie odsolonej wody i przez dodanie roztworu I ustala się wartość pH zawiesiny na 2,2. Następnie mieszając ogrzewa się zawiesinę do temperatury 70°C, po czym dodaje się powoli 30 ml roztworu I. Przez równoczesne wprowadzanie 15% ługu sodowego utrzymuje się stałą wartość pH = 2,2. Po przerwie około 1/4 godziny, mieszając nadal dodaje się powoli jednocześnie roztwór II i roztwór III z mniej więcej taką samą szybkością, utrzymując stałą wartość pH=2,2 za pomocą 15% ługu sodowego. Po dalszej półgodzinnej przerwie ponownie, jak na początku pokrywa się roztworem I. W czasie pokrywania, preparat w zależności od wytrąconej ilości tlenku, wykazuje różne barwy interferencyjne. Przy uzyskaniu niebieskiej barwy interferencyjnej (około 800 ml roztworu I) przerywa się pokrywanie. Zawiesinę miesza się nadal w ciągu około 1 godziny. Odsąca się pigment, przemycia wodą, suszy i wypala w ciągu 30 minut w temperaturze 950°C. Badanie rentgenograficzne wykazało, że warstwa TiO_2 ma strukturę rutylu. Pigment ma bardzo dobry połysk perłowy i zdolność barwienia świecącego. Zawiera on 50,4% miki, 43,1% TiO_2 i 6,5% SnO_2 .

Przykład III. 60 g miki potasowej o średnicy płytek wynoszącej około 10–50 μ , zawieszają się w 1 litrze całkowicie odsolonej wody. Wartość pH zawiesiny ustala się za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego na 2,2. Po ogrzaniu do temperatury 75°C rozpoczyna się powlekanie. Najpierw wytrąca się wodorotlenek tytanu. W tym celu dodaje się powoli 30 ml roztworu sporządzonego z 150 g $TiCl_4$ w 1000 ml 5% kwasu solnego i przez równoczesne dodawanie 15% ługu sodowego utrzymuje się stałą wartość pH = 2,2. Następnie na płytkach mikowych wytrąca się warstwę wodorotlenku cyny w ten sposób, że każdorazowo dodaje się z jednakową szybkością 300 ml roztworu chlorku cynowego w kwasie solnym (10% HCl), o różnym stężeniu (por. tablica 1), równocześnie z taką samą ilością roztworu $KClO_3$ o równoważnikowym stężeniu, przy czym znowu przez jednoczesne dodawanie 15% ługu sodowego utrzymuje się stałą wartość pH=2,2. Po około 20 minutach ponownie pokrywa się wodorotlenkiem tytanu przez powolne dodawanie 270 ml roztworu otrzymanego z 150 g $TiCl_4$ w 1000 ml 5%-ego kwasu solnego,

jednocześnie z 15%-owym ługiem sodowym, tak aby wartość pH utrzymywana była stale na 2,2.

Po zakończeniu pokrywania produktu odsącza się, przemywa całkowicie odsoloną wodą, suszy w temperaturze 100°C, po czym wypala w temperaturze 950°C w ciągu 30 minut. Pigmenty wykazują silny srebrzysty połysk. We wszystkich przypadkach TiO_2 ma postać rutylu (wykrywanie metodą rentgenograficzną). W przytoczonej tabelicy 1 zestawiono warunki pokrywania i otrzymywane pigmenty.

przy wartości pH = 2,2, a tylko przy pH=1,5. W tabelicy 3 przedstawiono zastosowane warunki prób.

We wszystkich przypadkach uzyskano pigmenty srebrzyste o bardzo dobrym połysku, zawierające jednoznacznie TiO_2 w postaci rutylu.

Przykład VI. Analogicznie jak w opisaney w przykładzie III próbie A, mokrą potasową pokrywa się kolejnymi warstwami wodorotlenku tytanu, wodorotlenek cyny i wodorotlenku tytanu. Jako środek utleniający wprowadza się jednak zamiast roztworu KClO_3 , taką samą ilość

Tabela 1

Próba	Stężenie roztworu SnCl_2 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w g/l)	Stężenie roztworu KClO_3 w g/l	Skład warstwy tlenkowej		
			% TiO_2 1. warstwa	% SnO_2	% TiO_2 2. warstwa
A	19,1	4,3	8	17	75
B	28,6	6,0	8	23	69
C	38,2	8,6	7	29	64

Przykład IV. Analogicznie jak w przykładzie III mokrą potasową powleka się kolejno 3 warstwami: wodorotlenku tytanu, wodorotlenku cyny i wodorotlenku tytanu, przy czym przy wytrącaniu wodorotlenku cyny zmienia się wartość pH. Warunki pokrywania, w stopniu w jakim odbiegają od przykładu III, zestawiono w tabelicy 2. We wszystkich przypadkach otrzymane silnie błyszczący pigment srebrzysty, zawierający TiO_2 w postaci rutylu.

5% nadtlenku wodoru. Otrzymany pigment wykazuje przy doskonałym połysku perłowym, srebrzyste zabarwienie i zawiera TiO_2 ilościowo w postaci rutylu. Dane analityczne zgadzają się z danymi z produktu z próby A.

Przykład VII. 5,0 kg młki potasowej o średnicy cząsteczek około 10—15 μ zawiera się w 100 l całkowicie odsolonej wody. Rozcieńczonym kwasem solnym ustala się wartość pH na 2,1 i zawieszinę ogrzewa się do temperatury 75°C. Następnie w ciągu 20 minut dodaje się 2,5 l

Tabela 2

Próba	Pokrywanie wodorotlenkiem cyny				Skład warstwy tlenkowej		
	pH	Stężenie roztworu SnCl_2 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ g/l)	Ilość roztworu SnCl_2 (ml)	Stężenie roztworu KClO_3 (g/l)	% TiO_2 1. warstwa	% SnO_2	% TiO_2 2. warstwa
D	2,2	19,1	300	4,3	8	17	75
E	1,8	19,1	300	4,3	8	17	75
F	1,5	19,1	300	4,3	8	17	75
G	1,0	19,1	300	4,3	8	17	75

Przykład V. Analogicznie jak w przykładzie III wytwarza się szereg pigmentów, które różnią się grubością obydwóch warstw TiO_2 . Stosuje się te same roztwory co w przykładzie III, z tym, że zmienia się objętość roztworów użytych do obydwóch zabiegów pokrywania. Nadto pokrywanie wodorotlenkiem cyny nie przeprowadza się

roztworu składającego się z 150 g TiCl_4 i 40 g HCl w litrze i przez jednoczesne wprowadzanie 30%-ego ługu sodowego utrzymuje się stałą wartość pH=2,1. Następnie z szybkością około 10 l/godz. dodaje się roztwór 162 g KClO_3 w 2,5 l wody i roztwór 717 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 2,86 l stężonego kwasu solnego w 21,8 l wody, przy utrzymywaniu sta-

Tabela 3

Próba	1. pokrycie wodorotlenkiem tytanu		pokrycie wodorotlenkiem cyny	2. pokrycie wodorotlenkiem tytanu		Skład warstwy tlenkowej		
	pH	ilość roztworu		pH	ilość roztworu TiCl_4	% TiO_2 1. warstwa	% SnO_2	% TiO_2 2. warstwa
H	2,2	60	1,5	2,2	240	17	17	66
I	2,2	30	1,5	2,2	270	8	17	75
K	2,2	15	1,5	2,2	285	4	17	79

łej wartości $\text{pH}=2,1$ przez dodawanie 30%-ego ługu sodowego. Potem odstawia się na okres 30 minut, po czym kontynuuje się końcowe pokrywanie warstwą wodorotlenku tytanu. W tym celu dodaje się powoli roztwór zawierający w litrze 150 g TiCl_4 i 50 g HCl i utrzymuje się wartość $\text{pH}=2,1$ przez wprowadzenie 30% ługu sodowego. W czasie powlekania pigment uzyskuje silny połysk srebrzysty i po uzyskaniu jego, przerywa się pokrywanie. Preparat jak zwykle odsącza się, przemywa i suszy, a w końcu wypala w temperaturze 960°C w ciągu 35 minut. Badanie rentgenowskie wykazało, że TiO_2 występuje w postaci rutyłu. Produkt zawiera 68% miki, 26% TiO_2 i 6% SnO_2 .

Przykład VIII. Stosuje się następujące roztwory:

Roztwór I : roztwór TiCl_4 w kwasie solnym, zawierający 10% TiCl_4 i 5% HCl oraz w litrze roztworu 10 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Roztwór II: roztwór cyny (II) w kwasie solnym, zawierający w litrze 200 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 g HCl i 50 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Roztwór III: roztwór KClO_3 , zawierający w litrze 40 g KClO_3 .

60 g miki potasowej o średnicy 10—40 μ zawieszają się w całkowicie odsolonej wodzie i zawiesinę doprowadza się roztworem I do wartości $\text{pH}=2,0$. Po ogrzaniu do temperatury 75°C dodaje się powoli 40 ml roztworu I przy utrzymywaniu stałej wartości $\text{pH}=2,0$ przez jednoczesne wprowadzanie 15%-ego ługu sodowego. Po przerwie około 15 minut dodaje się równocześnie z taką samą szybkością 60 ml roztworu II i 60 ml roztworu III, a przez wprowadzanie 15% ługu sodowego utrzymuje się stałą wartość $\text{pH}=2,0$. Po dodaniu roztworu cyny robi się trochę dłuższą przerwę, aby mogła nastąpić całkowita hydroliza (około 30 minut). Potem według schematu przytoczonego w tablicy 4, pokrywa się nadal na przemian roztworem czterochloru tytanu i roztworem cyny wartości $\text{pH}=2$.

Produkt przerabia się jak w przykładzie I i wypala w temperaturze 900°C w ciągu 40 minut. Wykazuje on silną zieloną barwę interferencyjną i dobry połysk. Badanie rentgenograficzne wykazało, że TiO_2 występuje całkowicie w postaci rutyłu. Pigment zawiera 40% miki, 36% rutyłu i 21% SnO_2 oraz około 3% Al_2O_3 (oznaczone metodą odmiareczkowania nadmiaru).

Tablica 4

Wytworzona warstwa tlenkowa	Roztwór I	Roztwór II	Roztwór III
TiO_2	320 ml	—	—
SnO_2	—	60 ml	60 ml
TiO_2	320 ml	—	—
SnO_2	—	60 ml	60 ml
TiO_2	320 ml	—	—
SnO_2	—	60 ml	60 ml
TiO_2	320 ml	—	—
SnO_2	—	60 ml	60 ml

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentów o połysku perłowym na osnowie łusek mikowych pokrytych kilkoma warstwami tlenków metali, składającymi się z TiO_2 i SnO_2 , przez powlekanie łusek mikowych pokrytych dwutlenkiem tytanu względnie jego wodzianami, przy czym wodziany tlenków metali wytrąca się na łuskach mikowych z roztworów soli i następnie otrzymane produkty przemywa się i wypala, **znamienny tym**, że na łuskach mikowych pokrytych cienką warstwą wodzianu wodorotlenku tytanu wytrąca się co najmniej raz, najpierw warstwę wodorotlenku cyny z roztworu soli cynawej, a następnie na niej wytrąca się warstwę wodzianu wodorotlenku tytanu z roztworu soli tytanu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytrącanie warstwy wodorotlenku cyny prowadzi się w obecności środka utleniającego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wytrącanie przynajmniej częściowo prowadzi się w obecności rozpuszczalnych w wodzie soli glinowych.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wytrącanie prowadzi się kolejno bez wyodrębniania produktów pośrednich.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że postępowanie kończy się wytrącaniem warstwy wodzianu wodorotlenku tytanu.