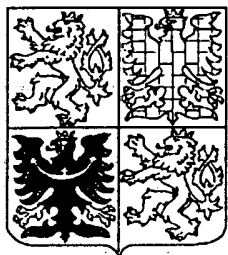


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 24.07.92

(32) 30.07.91

(31) 91/4125134

(33) DE

(40) 17.02.93

(21) 2325-92

(13) A3

(51) C 09 C 1/24

C 09 C 1/36

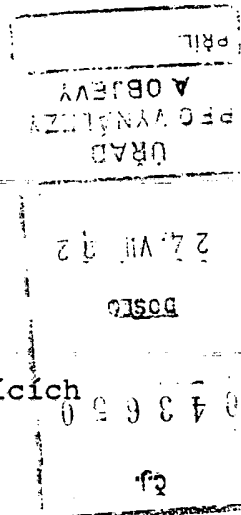
C 09 B 67/08

(71) MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTERHAFTUNG ,Darmstadt , DE;

(72) Franz Klaus-Dieter, Darmstadt, DE;
Ambrosius Klaus, Darmstadt, DE;
Brückner Hans-Dieter, Darmstadt, DE;

(54) Šupinkovité pigmenty obsahující uhlík

(57) Šupinkovité pigmenty obsahující uhlík, které lze získat pyrolyzou sloučenin obsahujících uhlík, prováděnou za přítomnosti buď šupinkovi tých oxidů kovů nebo směsí oxidů kovů nebo šupinkovitých substrátů povlečených oxidy kovů za podmínek, za nichž se kov oxidu kovů redukuje.



Šupinkovité pigmenty obsahující uhlík

Oblast techniky

Vynález se týká šupinkovitých pigmentů obsahujících uhlík, způsobů jejich výroby a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Šupinkovité substráty, jako například, kovy, oxidy kovů nebo šupinkovité materiály povlečené oxidy kovů, nalézají použití v mnoha technických odvětvích. Zapracováním uhlíku do takových pigmentů se dosahuje zvláštních barevných efektů. Takové pigmenty obsahující uhlík nalézají použití jak při pigmentování laků, práškovitých laků, barev, tiskových barev, plastických hmot a podobných materiálů, tak při pigmentování kosmetických přípravků.

Až dosud jediný způsob výroby kombinací sestávajících z uhlíku a oxidem kovu povlečeného slídového pigmentu spočíval v nanášení uhlíku z vodné suspenze, za použití vhodné pomocné povrchově aktivní látky, nebo v pyrolýze organických sloučenin. V DE-AS 11 65 182 je popsán nákladný postup pyrolýzy, při němž se saze přirozeně vylučují pouze na povrchu pigmentu. Při postupu podle DE-PS 25 57 796 se substrát nejprve smíchá s disperzí sazí. Přídavkem roztoku soli kovu za podmínek hydrolýzy se potom na substrátu vysráží vrstva hydroxidu kovu obsahující saze.

Ukázalo se však, že vysušené pigmenty se nehodí pro použití k různým účelům, poněvadž mají nedostatečnou pevnost v oděru. Zvláště při zapracování takových pigmentů do kosmetických výrobků je pevnost v oděru zvláště žádoucí vlastností.

Další nevýhodou je často pozorované krvácení sazí při

suspendování pigmentů v organických rozpouštědlech, za účelem výroby lakových systémů.

Takové pigmenty také silně ztrácejí lesk, což je způsobeno adsorpčními a rozptylovými úkazy, k nimž dochází na hrubozrnných vysrážených aglomerátech sazí.

Z toho důvodu existuje potřeba vyvinout pigmenty obsahující uhlík, které by vykazovaly vysokou pevnost v oděru a u nichž by bylo možno dosáhnout zvláštních barevných efektů, díky přítomnosti uhlíku, aniž by jejich výroba vyžadovala vysoké technické náklady. Tento úkol byl vyřešen tímto vynálezem.

Podstata vynálezu

S překvapením se nyní zjistilo, že při reakci šupinkovitých substrátů povlečených oxidem kovu s plynnými a pevnými uhlovodíky za podmínek, při nichž je zabráněno přístupu kyslíku, dochází nejen k redukci oxidů kovů, nýbrž také k vylučování uhlíku. Přímým rozkladem sloučenin obsahujících uhlík za inertních podmínek na oxidických površích při teplotě nad 200 °C se mohou přímo vyloučit velmi jemné částice uhlíku v požadovaném množství, které vytvářejí povlaky s výjimečnou odolností proti oděru.

Na rozdíl od JP 192 749, kde je také popsáno vylučování uhlíku na slídě povlečené oxidem titaničitým v redukční atmosféře, se u pigmentů podle vynálezu indukuje vylučování uhlíku redukcí redox-aktivního systému.

Předmětem vynálezu jsou tedy šupinkovité pigmenty obsahující uhlík, které je možno vyrobit pyrolýzou sloučenin obsahujících uhlík za přítomnosti buď šupinkovitých oxidů kovů nebo jejich směsí nebo za přítomnosti šupinkovitých substrátů povlečených oxidy kovů nebo jejich směsmi, za podmínek, při nichž se kov oxidu kovu redukuje.

Pro redukci oxidu kovu nebo směsi oxidů kovů na povrchu substrátu je možno použít všech redox-aktivních oxidů kovů, které jsou známy odborníkům v tomto oboru, přednostně oxidů kovů, jejichž redox-potenciál je nižší než redox-potenciál $Ti\ III/IV$. Vhodnými oxidy kovů jsou například oxid cínatý, oxid ciničitý, oxid měďnatý, oxid stříbrný, oxid ceritý a/nebo oxid ceričitý a zejména oxidy železa.

Ve výhodném provedení vynálezu obsahuje oxid kovu nebo jejich směs oxid železitý, oxid cínatý, oxid ciničitý, oxid stříbrný, oxid měďnatý, oxid ceritý a/nebo oxid ceričitý.

Předmětem vynálezu je také způsob výroby pigmentů obsahující uhlík, jehož podstata spočívá v tom, že se šupinkovitý oxid kovu nebo směs oxidů kovů nebo šupinkovitý substrát povlečený oxidem titaničitým nebo suboxidem titanu a alespoň jedním dalším oxidem kovu vystaví působení plynného proudu snadno těkavého uhlovodíku za vysokých teplot, přednostně při teplotě 200 až 1 000 °C, zejména 400 - 900 °C, nebo v tom, že se na oxid kovu nebo směs oxidů kovů nebo na substrát povlečený oxidem kovu nanese a poté pyrolýzuje kapalná nebo pevná sloučenina obsahující uhlík, přičemž při obou variantách tohoto postupu se pracuje za vyloučení kyslíku tak, aby se kov oxidu kovu redukoval.

Jako substrátu se přednostně používá šupinek oxidu kovu nebo šupinkovitých materiálů povlečených oxidy kovů. Zvláště vhodný je šupinkovitý oxid železa a dále slídové šupinky (muskovitu, flogopitu, syntetické slídy) povlečené oxidy kovů. Posledně uvedené systémy představují pigmenty označované termínem "pigmenty s perleťovým leskem", které jsou například známy z německých patentů a patentových přihlášek č. 14 67 568, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602 a 32 35 017.

Pro výrobu pigmentů s obsahem uhlíku podle vynálezu

se může použít různých alternativních postupů. Nejjednodušší provedení tohoto reakčního postupu spočívá v reakci substrátu s plynným proudem snadno těkavého uhlovodíku, jako je například methan, ethan, propan nebo butan při teplotě 400 až 1 000 °C ve vytápěné průtočné trubce. Naproti tomu, je však také stejně dobře možné postupovat tak, že se na povlékaném substrátu vyloučí C-, H-, N-, nebo O-sloučeniny obsahující uhlík, včetně polymerů, z vodné nebo organické suspenze, též ve formě nerozpustných solí jedno- až čtyřmocných kationtů nebo aniontů, načež se nanesený povlak pyrolyzuje. Přitom by měl být poměr kyslík/uhlík nižší nebo rovný 2. Na povrchu pigmentu je také možno vysrážet soli polykarboxylových kyselin, jakož i soli kovů s vyššími karboxylovými kyselinami, jako je například kyselina laurová, kyselina palmitová, kyselina stearová nebo n-hexakosankarboxylová kyselina, které potom vykazují ještě příznivější, t. j. nižší poměr kyslík/uhlík. Jako soli polykarboxylových kyselin přicházejí v úvahu všechny soli, které jsou odborníkům známe, přednostně však oxaláty, zejména oxalát železnatý.

Pro vysrážení soli se může použít jakékoliv kyseliny nebo báze. Optimální koncentrace a hodnoty pH je možno určit rutinními pokusy.

Účelně se při srážení udržuje jednou nastavená hodnota pH během celého procesu srážení, aby se získaly homogenní pigmenty.

Účelně se používá technicky snadno dostupných bází, jako je hydroxid sodný, hydroxid draselný nebo amoniak a jako kyselin zředěných minerálních kyselin, například kyseliny chlorovodíkové nebo sírové. Jelikož báze a kyseliny slouží pouze pro změnu hodnoty pH, nemá jejich druh rozhodující význam, takže lze používat také jiných bází a kyselin.

Za podmínek pyrolýzy, za nichž se kov oxidu kovu nebo směsi oxidů kovů na povrchu substrátu redukuje, potom působí

v proudu dusíku při teplotě nad 200 °C uhlíkaté sloučeniny ve formě uhlíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého na povrch pigmentu podle Boudouardovy rovnováhy.

Vylučování uhlíku lze přitom regulovat dávkováním uhlovodíku nebo prostřednictvím oxidu kovu na povrchu substrátu.

Obsah uhlíku v pigmentech podle vynálezu leží obvykle v rozmezí od 1 do 90, přednostně od 2 do 80 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celého pigmentu. V závislosti na typu použitého substrátu je možno hmotnostní obsah uhlíku měnit ve velmi širokých mezích.

Se stoupajícím obsahem uhlíku nabývá pigment postupně stále více vzhledu podobného grafitu.

Pigmenty vyrobené podle vynálezu jsou odolné proti oděru, takže je možno je používat pro nejrůznější účely, zejména také v kosmetice.

Předmětem vynálezu je také použití pigmentů s obsahem uhlíku v takových přípravcích, jako jsou laky, barviva, plastické hmoty a kosmetické přípravky.

Předmětem vynálezu jsou dále také přípravky, které obsahují pigmenty podle tohoto vynálezu.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

K suspenzi 100 g Iriodinu 300 (kombinace oxidu titaniči-

tého a oxidu železitého na slídě o velikosti částic 10 až 60 μm , výrobek firmy E.Merck, Darmstadt) v 1 000 ml vody se při hodnotě pH 6 přidává alkalický roztok 4 g stearanu sodného ve 100 ml vody tak, aby se kyselina stearová srážela za konstantního udržování hodnoty pH pomocí 5% kyseliny chlorovodíkové. Vzniklý produkt se odfiltruje, vysuší a pyrolýzuje při teplotě 800 °C v proudu plynného dusíku.

Získá se světle šedý, stříbřitě lesklý prášek s obsahem uhlíku 2 %.

P ř í k l a d 2

V suspenzi 100 g Iriodinu 100 (oxid titaničitý na slídě s velikostí částic 10 až 60 μm , výrobek firmy E.Merck, Darmstadt SRN,) v 1 000 ml vody se při hodnotě pH 9 vysráží 5 % kyseliny stearové (vztaženo na nasazovaný pigment) pomocí chloridu vápenatého. Kyselina stearová se vysráží ve formě stearanu vápenatého. Produkt se odfiltruje, vysuší a pyrolýzuje při 400 °C v proudu dusíku. Získá se lesklý prášek modrošedého vzhledu.

P ř í k l a d 3

V suspenzi 100 g Iriodinu 100 (oxid titaničitý na slídě) se při pH 4 vysráží přídatkem vodného roztoku síranu železnatého (44 g heptahydrátu síranu železnatého ve 100 ml vody) a stechiometrického množství šťavelanu sodného (21,2 g šťavelanu sodného ve 100 ml vody) při 75 °C šťavelan železnatý (22,8 g FeC_2O_4). Po následujícím rozkladu při 800 °C v proudu dusíku se získá stříbřitě šedý slídový pigment modifikovaný ilmenitem a oxidem titaničitým. Obsah oxidu železnatého je 11,3 g, což odpovídá přibližně 10 % hmotnostním.

P ř í k l a d y 4 až 13

Slída se nechá reagovat za zvýšených teplot s oxidem kovu v plynném proudu (uhlovodík a dusík) v zahřívané průtočné trubce.

Výchozí látky , reakční podmínky a výsledné produkty jsou charakterizovány v následující tabulce.

Příklady 4 - 13

příklad	oxid kovu nebo směs oxidů kovů	slída	obsah uhlí- vodíku (%) v re- akčním proudu dusíku	teplo- ta	obsah uhlíku (%)	barva
(4)	-	muskovit	5 % C ₃ H ₈	850 °C	2,0*	světle šedá
(5)	TiO ₂	muskovit	5 % C ₃ H ₈	850 °C	8,7	stříbřitě šedá
(6)	Fe ₂ TiO ₅	muskovit	5 % C ₄ H ₁₀	850 °C	30,4	antracitová
(7)	Fe ₂ O ₃	muskovit	5 % CH ₄	850 °C	65,1	černá
(8)	Fe ₂ O ₃	muskovit	5 % C ₃ H ₈	850 °C	72,2	černá
(9)	SnO ₂	muskovit	5 % C ₃ H ₈	850 °C	13,4	černá
(10)	SnO ₂ /TiO ₂	muskovit	5 % C ₃ H ₈	850 °C	11,9	stříbřitě šedá
(11)	TiO ₂	muskovit	5 % C ₃ H ₈	850 °C	4,1	světle šedá
(12)	Fe ₂ TiO ₅	muskovit	5 % C ₃ H ₈	850 °C		tmavomodrá
srovnávací pokus						
(13)	TiO ₂	muskovit	30 % H ₂	850 °C		žádná pozorovatelná reakce

* muskovit s přibližně 1 % Fe₂O₃ v nerostu, jako stopovou složkou

P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Šupinkovité pigmenty obsahující uhlík, připravené pyrolýzou sloučenin obsahujících uhlík za přítomnosti buď šupinkovitých oxidů kovů nebo směsí oxidů kovů nebo za přítomnosti šupinkovitých substrátů povlečených oxidy kovů nebo směsmi oxidů kovů, za podmínek, za nichž se kov oxidu kovů redukuje.

2. Pigmenty podle nároku 1, v nichž oxid kovu nebo směs oxidů kovů obsahuje oxid železitý, oxid cínatý, oxid ciničitý, oxid stříbrný, oxid měďnatý, oxid ceritý a/nebo oxid ceričitý.

3. Způsob výroby pigmentů obsahujících uhlík, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že se na šupinkovitý oxid kovu nebo směs oxidů kovů nebo na šupinkovitý substrát povlečený oxidem kovu nebo směsí oxidů kovů působí v plynném proudu snadno těkavým uhlovodíkem za zvýšených teplot, přednostně za teploty v rozmezí od 400 do 1 000 °C, nebo že se na oxid kovu nebo směs oxidů kovů nebo na substrát povlečený oxidem kovu nebo směsí oxidů kovů nanese kapalná nebo pevná sloučenina obsahující uhlík, která se potom pyrolýzuje, přičemž při obou variantách se pracuje za vyloučení kyslíku a za takových podmínek, aby se kov oxidu kovů alespoň zčásti redukoval.

4. Použití pigmentů podle kteréhokoliv z nároků 1 a 2 v přípravcích, jako jsou laky, barviva, plastické hmoty a kosmetické přípravky.

5. Přípravky obsahující pigmenty podle nároku 1 nebo 2.