

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

49-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26. 04. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.05.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19618563**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 04. 98**
(**Věstník č. 4/98**)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/02168**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/43348**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 C	1/00
C 01 G	23/00
C 09 D	7/12
C 09 D	11/00
A 61 K	7/00
C 08 K	3/00
C 04 B	33/14
C 03 C	4/02

(71) Přihlašovatel:

**MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTER HAFTUNG, Darmstadt,
DE;**

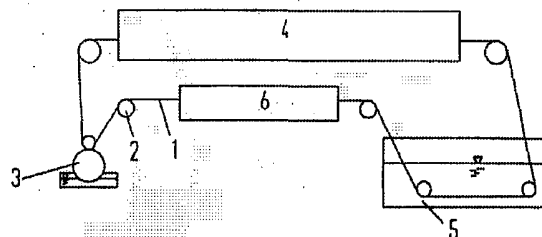
nebo aby byl nadbytek oxidu železa nebo
nadbytek oxidu titaničitýho.

(72) Původce:

**Andes Stephanie, Maintal, DE;
Hock Sabine, Schaafheim, DE;
Brenner Günter, Griesheim, DE;
Brückner Dieter, Darmstadt, DE;
Heyland Andrea, Ober-Kainsbach, DE;
Kuntz Matthias, Seeheim, DE;
Osterried Karl, Dieburg, DE;
Pfaff Gerhard, Münster, DE;
Schmelz Michael, Kriftel, DE;**

(74) Zástupce:

**Hořejš Milan Dr. Ing., Národní 32, Praha 1,
11000;**



(54) Název přihlášky vynálezu:

Perleťový pigment obsahující titanát, způsob jeho přípravy a jeho použití

(57) Anotace:

Perleťový pigment, jednovrstvový nebo několikavrstvový, obsahující titanát železa a popřípadě oxid titaničitý a/nebo oxid železa, připravitelný ztuhnutím vodného roztoku tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu na kontinuálním pásu, oddělením vytvořené vrstvy, povlečením získaných destiček oxidu titaničitýho, popřípadě vysušených oxidem železa mokřým způsobem a usušením a kalcinací získaného materiálu v prostředí oxidačního nebo redukčního plynu při teplotě alespoň 700°C, přičemž se tloušťka vrstvy oxidu titaničitýho a dioxidu železa nastavuje tak, aby byl buď stereochemický poměr mezi oxidem železa a oxidem titaničitým potřebný pro vytvoření pseudobrookitu nebo ilmenitu,

01-2660-97-Ho

Perleťový pigment obsahující titanát, způsob jeho přípravy a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká velmi tenkého perleťového pigmentu na bázi destičkovitého oxidu titaničitého povlečeného oxidem železa.

Dosavadní stav techniky

Perleťové pigmenty (pigmenty s perleťovým leskem), obsahující oxid železa jsou popsány v četné literatuře a úspěšně se jich používá po mnoho let. Jak pigmenty připravené společným vysrážením oxidu železa a oxidu titaničitého na substrátu tak pigmenty připravené postupným vysrážením jsou popsány. Při následné kalcinaci difunduje oxid železa do vrstvy oxidu titaničitého za vytvoření pseudobrookitu (Fe_2TiO_5). Jako substrátu se výhradně používá slídy.

V americkém patentovém spise číslo US 3 087 828 se popisují zlatě zbarvené slídové pigmenty, které při kalcinaci získávají červeně zbarvený odstín ukládáním vrstvy oxidu železitého na vrstvu oxidu titaničitého.

V americkém patentovém spise číslo US 3 874 890 se popisuje způsob přípravy zlatě zbarveného perleťového pigmentu, při kterém se slídový pigment, povlečený oxidem titaničitým a/nebo zirkoničitým, nejprve povléká hydroxidem železnatým, který se pak oxiduje na oxid železitý.

V americkém patentovém spise číslo US 4 744 832 se popisuje perleťový pigment na bázi destičkového substrátu, zvláště slídy, povlečeného kovovými oxidy, přičemž vrstva kovového oxidu obsahuje jak titan tak železo a pigment má několikavrstvovou

strukturu, přičemž vrstva pseudobrookitu a vrstva oxidu železa je na první vrstvě oxidu titaničitého v rutilové formě.

Slídové pigmenty se v široké míře používají v průmyslu tiskových barev a povlakových hmot, v kosmetickém průmyslu a pro zpracování plastů. Vyznačují se interferencí barev a vysokým leskem. Jsou však nevhodné pro vytváření mimořádně tenkých vrstev, jelikož slída, substrát pro vrstvy kovových oxidů pigmentu má již sama o sobě tloušťku 200 až 1200 nm. Jiným nedostatkem je skutečnost, že tloušťka slídových destiček v rámci určité frakce, která je dána rozměrem destiček, někdy značně kolísá okolo střední hodnoty. Kromě toho je slída přírodně se vyskytujícím minerálem, který je znečištěn cizími ionty. Je nutné zpracování, které je nákladné a časově náročné. Zahrnuje především drcení a třídění.

Perleťové pigmenty, které jsou založeny na tlustých slídových destičkách a jsou povlečeny kovovými oxidy mají výrazný obsah nevhodných podílů, jelikož tloušťka okrajových podílů zvláště v případě rozdělení jemnějších částic pod 20 mikrometrů.

Tenké skleněné destičky, které se získají mletím skleněné tavěnin s následným drcením, byly již navrženy jako náhrada slídy. Interferenční pigmenty, založené na tomto materiálu vykazují skutečně lepší barevné efekty než běžné pigmenty na bázi slídy. Nedostatkem je však, že skleněné destičky mají velmi širokou střední tloušťku 10 až 15 mikrometrů a velmi široké rozdělení tloušťky (zpravidla 4 až 20 mikrometrů), přičemž tloušťka interferenčních pigmentů není zpravidla větší než 3 mikrometry.

V evropském patentovém spise číslo EP 0 384596 se popisuje způsob přípravy, při kterém se vytvářejí z hydratovaného silikátu alkalického kovu proudem vzduchu o teplotě 480 až 500 °C bubliny s velmi malou tloušťkou stěn. Tyto bubliny se pak drtí,

čímž se získají substráty na bázi silikátu alkalického kovu o tloušťce menší než 3 mikrometry. Tento způsob je však drahý a rozdělení tloušťky získaných destiček je poměrně široké.

V německém patentovém spise číslo DE 11 36 042 se popisuje kontinuální způsob přípravy na běžícím pásu destičkovitých nebo flitrovitých oxidů nebo hydratovaných oxidů kovů IV a V skupiny a kovů skupiny železa periodického systému. Při tomto způsobu, pokud to je vhodné, se na kontinuální pás nanáší nejdříve odlučovací vrstva, například silikonové polevy, k usnadnění následného oddělení vrstvy kovového oxidu. Kapalný film roztoku hydrolyzovatelné sloučeniny kovu která se má převést na žádaný oxid se nanáší na odlučovací vrstvu, film se usuší a oddělí se na vibračním zařízení. Tloušťka žádaných destiček je 0,2 až 2 mikrometry. Ve spise však není popsán žádný konkrétní příklad.

V evropském patentovém spise číslo EP 0 240952 a EP 0 236952 se popisuje kontinuální způsob přípravy na pásu různých destičkových materiálů, včene oxidu křemičitého, hlinitého a titaničitého. Při tomto způsobu se nanáší na hladký pás tenký film kapaliny definované tloušťky prekursoru destičkového materiálu válečkovým systémem. Film se pak suší, odděluje se od pásu za vytovření se destičkovitého produktu. Destičky se kalcinují, popřípadě se melou a třídí.

Tloušťka destiček, získaných způsobem podle evropského patentového spisu číslo EP 0 240952 je poměrně dobře definovaná, jelikož se například film nanáší velmi rovnoměrně na kontinuální pás válečkovým systémem. Tloušťka vrstvy destiček je podle příkladů 0,3 až 3,0 mikrometrů. Podle příkladu 1 se první válec smáčí používaným prekursorem částečným ponořením tohoto válce do zásobního tanku naplněného prekursorem. Film se převede z tohoto válce na druhý válec, otáčející se tímtež směrem a který je s prvním válcem v těsném styku. Nakonec se film na-

valuje druhým válcem na kontinuální pás.

Nedostatkem tohoto způsobu je však používání velmi drahých prekursorových materiálů a zvláště zvýšené požadavky na bezpečnost práce, které musí být splněny při práci s používanými organokovovými sloučeninami. Dokonalá chemická konverze prekursoru na žádaný materiál vrstvy je spojena zpravidla se značným zahřátím filmu a materiálu pásu. Kromě značného tepelného namáhání pásu, ke kterému dochází v tomto případě, vysoká spotřeba energie a omezená výrobní rychlost mají velmi nepříznivý vliv na výnosnost tohoto způsobu.

Ve světovém patentovém spise číslo WO 93/08237 se popisují destičkovité pigmenty, sestávající z destičkovité matrici oxidu křemičitého, která může obsahovat rozpustná nebo nerozpustná barvicí činidla a která je povlečena jednou nebo několika reflexními vrstvami kovových oxidů nebo kovů. Destičkovitá matrice se připravuje ztuhnutím vodního skla na kontinuálním pásu.

V německém patentovém spise číslo DE 1 273098 se popisuje způsob přípravy perleťových pigmentů nanášením par sirníku zinečnatého, fluoridu hořečnatého, oxidu zinečnatého, fluoridu vápenatého a oxidu titaničitého na kontinuální pás za vytvoření filmu. Avšak podobně, jako je popsáno v americkém patentovém spise číslo US 4 879140, podle kterého se získají destičkovité pigmenty s vrstvou křemíku a oxidu křemičitého ukládáním plasmu hydridu křemíku SiH_4 a chloridu křemičitého, je tento způsob spojen s vysokými náklady na zařízení.

Přes četné pokusy nebyl dosud vyvinut ekonomický způsob přípravy velmi tenkých destičkovitých pigmentů oxidu titaničitého s tloušťkou povlaku nižší než 500 nm.

Úkolem vynálezu je proto vyvinout vysoce lesklý perleťový pig-

ment, obsahující titan s tloušťkou povlaku menší než 500 nm při toleranci tloušťky vrstvy menší než 10 %.

Podstata vynálezu

Perleťový pigment obsahující titanát, jednovrstvový nebo několikavrstvový, spočívá podle vynálezu v tom, že obsahuje titanát železa a popřípadě oxid titaničitý a/nebo oxid železa, a je připravitelný ztuhnutím vodného roztoku tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu na kontinuálním pásu, oddělením vytvořené vrstvy, povlečením získaných destiček oxidu titaničitého, popřípadě vysušených, oxidem železa mokřým způsobem a usušením a kalcinací získaného materiálu v prostředí oxidačního nebo redukčního plynu při teplotě alespoň 700 °C, přičemž se tloušťka vrstvy oxidu titaničitého a dioxidu železa nastavuje tak, aby byl buď stechiometrický poměr mezi oxidem železa a oxidem titaničitým potřebný pro vytvoření pseudobrookitů nebo ilmenitů nebo aby byl nadbytek oxidu železa nebo nadbytek oxidu titaničitého.

Titanát železa obsahuje buď pseudobrookit (Fe_2TiO_5) nebo ilmenit (FeTiO_3). Vodným roztokem tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu pro přípravu destiček oxidu titaničitého na kontinuálním pásu je s výhodou vodný roztok chloridu titaničitého. Hmotnostní obsah soli titanu v tomto roztoku je 7 až 30 %, s výhodou 8 až 15 %.

Perleťový pigment podle vynálezu je tedy založen na destičkovitých částicích oxidu titaničitého. Tyto destičky mají tloušťku 10 až 500 nm, s výhodou 40 až 150 nm. Ostatní dva rozměry jsou 2 až 200 a zvláště 5 až 50 mikrometrů.

Složení a výstavba vrstvy perleťového pigmentu podle vynálezu závisí na tloušťce destiček oxidu titaničitého, použitého jako substrát, na tloušťce vrstvy oxidu železa, na tloušťce vrstvy naneseného oxidu titaničitého a na kalcinačních podmínkách.

Vrstva oxidu železa a vrstva oxidu titaničitého se s výhodou nanáší na destičky oxidu titaničitého známým mokrým způsobem. Nadto se také mohou povlékat usušené destičky oxidu titaničitého povlékáním v plynné fázi v reaktoru se zvířenou vrstvou, jak se popisuje v evropském patentovém spise číslo EP 0 045851 a EP 0 106235 pro přípravu perleťových pigmentů.

Podle prvního provedení obsahuje pigment pouze titanát železa.

Podle druhého provedení má pigment dvě vrstvy, jádro tvoří destičkovitý oxid titaničitý a horní vrstvu titanát železa.

Podle třetího provedení má pigment tři vrstvy, jádro tvoří destičkovitý oxid titaničitý, na kterém je vrstva titanátu železa, přičemž horní vrstvu tvoří oxid železa. Podle zvlášť výhodného provedení má tento pigment přídatnou vrstvu titanátu železa a oxidu titaničitého jako horní vrstvu.

Způsob přípravy perleťového pigment, obsahujícího titanát železa, spočívá podle vynálezu v tom, že

- se nanáší vodný roztok tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu ve formě tenkého filmu na kontinuální pás, přičemž se tloušťka filmu nastavuje tak, aby byl stechiometrický poměr mezi železem a titanem, nutný pro vytvoření pseudobrookitu nebo ilmenitu,
- kapalný film se ztužuje zaschnutím, při kterém se vytvoří oxid titaničitý z roztoku chemickou reakcí,
- vytvořená vrstva se oddělí od pásu a promyje se,
- získané destičky oxidu titaničitého, popřípadě usušené, se suspendují ve vodě a povlékají se oxidem železa, přičemž se tloušťka vrstvy nastavuje tak, aby byl stechiometrický poměr

mezi železem a titanem, nutný pro vytvoření pseudobrookitu nebo ilmenitu,

- povlečené částice se oddělí z vodné suspenze a vysuší se a
- kalcinují se v oxidačním nebo v redukčním prostředí při teplotě alespoň 500 °C.

Způsob přípravy perleťového pigmentu sestávajícího z jádra destičkovitého oxidu titaničitého povlečeného titanátem železa spočívá podle vynálezu v tom, že

- se nanáší vodný roztok tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu ve formě tenkého filmu na kontinuální pás, přičemž se tloušťka filmu nastavuje tak, aby byl nadbytek oxidu titaničitého pro vytvoření jak pseudobrookitu tak ilmenitu,
- kapalný film se ztužuje zaschnutím, při kterém se vytvoří oxid titaničitý z roztoku chemickou reakcí,
- vytvořená vrstva se oddělí od pásu a promyje se,
- získané destičky oxidu titaničitého, popřípadě usušené, se suspendují ve vodě a povlékají se oxidem železa, přičemž se tloušťka vrstvy nastavuje tak, aby byl nadbytek oxidu titaničitého nutný pro vytvoření jak pseudobrookitu tak ilmenitu,
- povlečené částice se oddělí z vodné suspenze a vysuší se a
- kalcinují se v oxidačním nebo v redukčním prostředí při teplotě alespoň 500 °C.

Způsob přípravy perleťového pigmentu třívrstvého, přičemž jádro destičkovitého oxidu titaničitého je povlečeno titanátem

železa a horní vrstvou z oxidu železa, spočívá podle vynálezu v tom, že

- se nanáší vodný roztok tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu ve formě tenkého filmu na kontinuální pás, přičemž se tloušťka filmu nastavuje tak, aby tloušťka vrstvy oxidu titaničitého byla alespoň 40 nm,
- kapalný film se ztužuje zaschnutím, při kterém se vytvoří oxid titaničitý z roztoku chemickou reakcí,
- vytvořená vrstva se oddělí od pásu a promyje se,
- získané destičky oxidu titaničitého, případně usušené, se suspendují ve vodě a povlékají se oxidem železa, přičemž se vysrážení oxidu železa provádí tak, aby tloušťka vrstvy po zasušení byla alespoň 20 nm,
- povlečené částice se oddělí z vodné suspenze a vysuší se a
- kalcinují se v oxidačním nebo v redukčním prostředí při teplotě alespoň 500 °C.

Podle zvlášť výhodného provedení má pigment přídatnou vrstvu titanátu a horní vrstvu oxidu titaničitého, přičemž je vrstva oxidu titaničitého rovněž vysrážena na vrstvě oxidu železa a srážení oxidu titaničitého se provádí tak, aby byla tloušťka vrstvy po zasušení alespoň 40 nm.

Vynález se také týká použití perleťového pigmentu obsahujícího titanát podle vynálezu pro pigmentování povlakových hmot, tiskových barev, plastů, kosmetických prostředků a glazur pro keramiku a sklo. Perleťový pigment obsahující titanát podle vynálezu je také vhodný pro použití ve směsi s obchodně dostupnými pigmenty například s anorganickými nebo s organickými

absorpčními pigmenty, s pigmenty s kovovým efektem a s LCP pigmenty.

Pigmenty podle vynálezu se připravují několikastupňovými způsoby. V prvním stupni se nejdříve připravuje substrát ve formě destiček oxidu titaničitého za použití kontinuálního pásu. Ve druhém stupni se na substrátu vysráží oxid železa a popřípadě se na vsrtvě oxidu železa vysráží vrstva oxidu titaničitého. V posledním stupni se pigment kalcinuje za oxidačních nebo za redukčních podmínek, přičemž je výsledkem konečná vrstvená struktura pigmentu.

Způsob, používající kontinuálního pásu podle vynálezu, je objasněn na obr. 1. Kontinuální pás 1, který je veden soustavou 2 válečků, prochází přes aplikátor 3, přičemž se povléká tenkým filmem prekursoru. Jako vhodné aplikátory 3 se mohou použít válcové aplikátory a průtoková jednotka. Rychlost pásu je 2 až 400 m/min, s výhodou 5 až 200 m/min.

K dosažení rovnoměrného smočení plastového pásu se doporučuje přidávat do povlakového roztoku obchodně dostupné smáčedlo nebo aktivovat povrch pásu ožehnutím, vytvořením korony nebo ionizací.

Povlečený pás se vede sušicí zónou 4, kde se vrstva suší při teplotě 30 až 200 °C. K sušení je možno použít například obchodně dostupných infračervených lamp, proudu okolního vzduchu a ultrafialových paprsků.

Po průchodu sušicí zónou se vede pás odlučovací lázní 5 se vhodným odlučovacím činidlem, například dokonale odsolenou vodou, přičemž se vysušená vrstva oddělí od pásu. Toto oddělování je možno podpořit zvláštním zařízením, například tryskami, kartáči nebo ultrazvukem.

Pás se suší v zařazené sušičce 6 před opětovným povlákáním.

Kontinuální pás má být z chemicky stálého a tepelně odolného plastu, aby se zaručila jeho dobrá životnost při vysokých vysoušecích teplotách. Jako materiál je vhodný polyethylentereftalát (PET) nebo jiné polyestery a polyakryláty.

Šířka pásu je zpravidla několik cm až několik m. tloušťka je 10 mikrometrů až několik mm, přičemž se tyto hodnoty mohou optimalizovat se zřetelem na specifické požadavky.

Další podrobnosti o kontinuálních procesech s nekonečnými pásy jsou popsány v americkém patentovém spise číslo US 3 138475 v evropském patentovém spise číslo EP 0 240952 a ve světovém patentovém spise číslo WO 93/08237.

Destičky oxidu titaničitého, sloupnuté z pásu, se povlákají oxidem železa o sobě známými způsoby ve druhém stupni způsobu bez mezisusušení. Výchozími materiály pro tento stupeň mohou být železité soli, jak se popisuje například v americkém patentovém spise číslo US 3 087828 a US 3 087829 a železité soli, jak se popisují například v americkém patentovém spise číslo US 3 874890, přičemž se hydroxid železnatý zpočátku vytvořený oxiduje na hydrát oxidu železitého. Jakožto výchozí látky se s výhodou používá železité soli. Například se dává roztok chloridu železitého do vodné suspenze destiček oxidu titaničitého při teplotě 60 až 90 °C a při hodnotě pH 2,5 až 4,5. Hodnota pH se udržuje na konstantní výši současným dávkováním 32% roztoku hydroxidu sodného.

Popřípadě se také vrstva hydrátu oxidu titaničitého může posléze vysrážet na vrstvě hydrátu oxidu železitého o sobě známým způsobem. S výhodou se používá způsobu popsaného v americkém patentovém spise číslo US 3 553001.

Při tomto způsobu se vodný roztok soli titanu pomalu přidává do suspenze o teplotě 50 až 100 °C, s výhodou 70 až 80 °C destiček oxidu titaničitého povlečených hydrátem oxidu železitého a ve velké míře konstantní hodnota pH přibližně 0,5 až 5, s výhodou 1,5 až 2,5 se udržuje současným dávkováním zásady, například vodného amoniakálního roztoku nebo vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu. Jakmile se dosáhne žádané tloušťky vrstvy vysráženého oxidu titaničitého, s přidáváním roztoku soli titanu se přestane.

Způsob, který se také označuje jako tirační způsob, má tu výhodu, že se předchází používání nadbytku soli titanu. Toho se dosahuje způsobem, při kterém se přidává k hydrolýze za jednotku času pouze množství, kterého je zapotřebí pro rovnoměrný povlak hydratovaným oxidem titaničitým a které se může absorbovat za jednotku času dostupným povrchem částic, které se mají povléknout. Nevytvářejí se žádné částice hydratovaného oxidu titaničitého, které se nevysrážejí na povrchu, který se má povléknout. Množství soli titanu, přidané za minutu, je řádově přibližně 0,01 až 2×10^{-4} mol soli titanu na čtvereční metr povlékaného povrchu.

Ve třetím stupni způsobu se destičky oxidu titaničitého, povlečeného hydrátem oxidu železa a popřípadě ještě přidavně hydrátem oxidu titaničitého, kalcinují při teplotě 500 až 950 °C, s výhodou 800 až 900 °C za oxidačních nebo za redukčních podmínek, načež se oddělí ze suspenze, promyjí se a vysuší se. Za těchto podmínek difunduje železo do vrstvy oxidu titaničitého za vytváření pseudobrookitu v přítomnosti kyslíku a ilmenitu v přítomnosti redukčního činidla, například vodíku. Při vhodné volbě tloušťky vrstvy oxidu železa a oxidu titaničitého obsahuje pigment výlučně titanát železa.

To platí pro případ, kdy se užívá stechiometrického poměru mezi železem a titanem nutného pro vytvoření pseudobrookitu nebo

ilmenitu.

Na druhé straně, pokud je obsah oxidu železa nižší než stechiometrický, získá se pigment mající jádro z destičkovitého oxidu titaničitého a horní vrstvu z titanátu železa.

V případě třívrstvého pigmentu na bázi systému oxid titaničitý/titanát železa/oxid železitý nebo pětivrstvého pigmentu na bázi systému oxid titaničitý/titanát železa/oxid železitý/titanát železa/oxid titaničitý podle vynálezu je žádoucí, aby jak destičky oxidu titaničitého a vrstva hydrátu oxidu železa tak případná vrstva hydrátu oxidu titaničitého měly určitou minimální tloušťku.

Výhodná je tloušťka vrstvy hydrátu oxidu titaničitého nebo destiček oxidu titaničitého 40 až 200 a zvláště 40 až 150 nm.

Avšak zvláště tloušťka vrstvy vysráženého oxidu železitého je také důležitá pro třívrstvé nebo pětivrstvé systémy. Musí být dostatečná v každém případě, to znamená že po kalcinaci a vytvoření mezivrstvy pseudobrookitu nebo ilmenitu, které se vytvářejí při tomto způsobu, má být tloušťka vrstvy oxidu železitého alespoň přibližně 15 nm a s výhodou má být přibližně 15 až přibližně 50 nm, zvláště 20 až 40 nm.

Další skutečnosti o přípravě několikavrstvých pigmentů jsou popsány v americkém patentovém spise číslo US 4 744 832.

Je dále možné podrobovat pigmenty přídatnému povlečení nebo dodatečnému zpracování, které dále zvyšuje stálost k působení světla, povětrnostních vlivů a chemikálií nebo usnadňuje manipulaci s pigmentem, zvláště jeho vnášení do různých prostředí. Možný přídatný povlak nebo přídatné zpracování jsou popsány například v německém patentovém spise číslo DE-C/A 22 15 191, DE-C/A 31 51 354, DE-C/A 32 35 017 nebo DE-OS

33 34 598. Vzhledem ke skutečnosti, že vlastnosti pigmentu podle vynálezu jsou již velmi dobré i bez tohoto přídatného zpracování, tyto látky, které se také popřípadě nanášejí, představují hmotnostně 0 až 5 a zvláště 0 až 3 %, vztaženo na hmotnost pigmentu jako celku.

Pigment podle vynálezu se také může přídatně povlékat nepatrně rozpustnými, pevně přiléhajícími anorganickými nebo organickými barvicími činidly. Barevné laky a zvláště hliníkové barevné laky se používají s výhodou. Za tím účelem se vysráží vrstva hydroxidu hlinitého a ve druhém stupni se lakuje barevným lakem. Tento způsob je popsán v německém patentovém spise číslo DE 24 29 762 a DE 29 28 287.

Výhodný je také přídatný povlak komplexní pigmentovou solí, zvláště kyanoferátovým komplexem, například pruskou nebo Turnbullovou modří, popsány v evropském patentovém spise číslo EP 0 141173 a v německém patentovém spise DE 23 13 332.

Pigment podle vynálezu se také může povlékat organickými barvivými a zvláště barvivými ftalocyaninovými nebo kovoftalocyaninovými a/nebo indantrenovými podle německého patentového spise DE 40 09 567. Za tímto účelem se připravuje suspenze pigmentu v roztoku barviva a uvádějí se do styku s rozpouštědlem, ve kterém je barvivo nepatrně rozpustné nebo ve kterém není vůbec rozpustné.

Pro přídatný povlak se také mohou použít kovové chalkogenidy nebo kovové hydrochalkogenidy a saze.

Pigment podle vynálezu představuje maximálně ideální stav, kterého lze dosáhnout v případě perleťových pigmentů se zřetелеm na tloušťku, jelikož obsahuje toliko opticky funkční vrstvy a je prost nosičového materiálu, který je jinak obvyklý, jako například slídových nebo skleněných destiček, které nijak

nepřispívají k optickému efektu. Pro tloušťku slídy mají slí-
dové pigmenty 25 násobnou tloušťku pro stejnou tloušťku funkč-
ní vrstvy. Proto se s nimi při průmyslovém použití dosahuje
výsledků nedosažitelných s jinými běžnými perleťovými pigmen-
ty. Povlaky se například mohou nanášet v tenčí vrstvě a potřeb-
né množství pigmentu se může snížit, jelikož jsou pigmenty op-
ticky aktivnější, protože neobsahují "plnidlový" nosičový ma-
teriál.

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující příklady
praktického provedení. Procenta jsou míněna hmotnostně, pokud
není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Suspenduje se 15 g destiček oxidu titaničitého (tloušťka vrst-
vy přibližně 60 nm) ve 2000 ml dokonale odsolené vody (voda
CDS) a suspenze se zahřeje na teplotu 75 °C.

Hodnota pH suspenze se nastaví na 3,0 10% kyselinou chlorovo-
díkovou. Přidává se 610 g vodného 10% roztoku chloridu železi-
tého o teplotě 75 °C v průběhu čtyř hodin za udržování kons-
tantní hodnoty pH současným přidáváním 32% roztoku hydroxidu
sodného. K ukončení vvyvráždění se směs následně míchá při tep-
lotě 75 °C po dobu dalších 45 minut.

Směs se nechá ochladit na teplotu místnosti, vzniklý červenoh-
nědý pigment se odfiltruje, promývá se CDS vodou tak dlouho až
je protékající voda prostá solí a vysuší se při teplotě 100
°C. Nakonec se pigment kalcinuje při teplotě 850 °C po dobu
45 minut. Získá se měděně červený perleťový pigment psudobroo-
kitu se zlatou interferenční barvou.

Příklad 2

Suspenduje se 38 g destiček oxidu titaničitého ve 2000 ml vody CDS a suspenze se zahřeje na teplotu 75 °C. Hodnota pH suspenze se nastaví na 3,0 10% kyselinou chlorovodíkovou. Přidává se 770 g vodného 10% roztoku chloridu železitého o teplotě 75 °C v průběhu pěti hodin za udržování konstantní hodnoty pH současným přidáváním 32% roztoku hydroxidu sodného. K ukončení vysrážení se směs následně míchá při teplotě 75 °C po dobu dalších 45 minut.

Směs se nechá ochladit na teplotu místnosti, vzniklý červeno-hnědý pigment se odfiltruje, promývá se CDS vodou tak dlouho, až je protékající voda prostá solí a vysuší se při teplotě 100 °C. Nakonec se pigment kalcinuje při teplotě 850 °C po dobu 45 minut. Získá se zlatě zbarvený perleťový pigment který obsahuje 25 % oxidu titaničitého 75 % pseudobrookitu.

Příklad 3

Kalcinuje se 20 g vysušeného pigmentu, připraveného způsobem podle příkladu 2, ve trubkové peci v prostředí plynu (dusík/vodík = 95/5) při teplotě 750 °C po dobu tří hodin. Získá se modročerný lesklý pigment s ilmenitovou strukturou.

Příklad 4

Kalcinuje se 20 g vysušeného pigmentu, připraveného způsobem podle příkladu 2, na vzduchu při teplotě alespoň 700 °C. Získá se červenohnědý perleťový pigment, který má měděnou interferenční barvu a obsahuje jádro oxidu titaničitého, vrstvu pseudobrookitu a hematitovou krycí vrstvu.

Příklad 5

Suspenduje se 30 g destiček oxidu titaničitého ve 2000 ml vody CDS a suspenze se zahřeje na teplotu 75 °C. Hodnota pH suspenze se nastaví na 3,0 10% kyselinou chlorovodíkovou. Přidává se 815 g vodného 10% roztoku chloridu železitého o teplotě 75 °C v průběhu pěti hodin za udržování konstantní hodnoty pH současným přidáváním 32% roztoku hydroxidu sodného. K ukončení vysrážení se směs následně míchá při teplotě 75 °C po dobu dalších 30 minut.

Přidá se 120 ml vodného roztoku chloridu titaničitého (400 g chloridu titaničitého v 1 litru) v průběhu 60 minut. Hodnota pH se udržuje 2,2 současným přidáváním 32% roztoku hydroxidu sodného. Po ukončeném přidávání se směs následně míchá při teplotě 75 °C po dobu dalších 30 minut k ukončení vysrážení.

Směs se nechá ochladit na teplotu místnosti, vzniklý červeno-hnědý pigment se odfiltruje, promývá se CDS vodou tak dlouho, až je protékající voda prostá solí a vysuší se při teplotě 110 °C. Nakonec se pigment kalcinuje při teplotě 850 °C po dobu 30 minut. Získá se zlatě zbarvený perleťový pigment, který má červenavě interferenční barvu a má jádro z oxidu titaničitého, vrstvu pseudobrookitu a krycí vrstvu oxidu titaničitého.

Průmyslová využitelnost

Perleťový pigment obsahující titanát vhodný pro pigmentování povlakových hmot, tiskových barev, plastů, kosmetických prostředků a glazur pro keramiku a sklo.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Perleťový pigment obsahující titanát, jednovrstvový nebo několikavrstvový, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje titanát železa a popřípadě oxid titaničitý a/nebo oxid železa, připravitelný ztuhnutím vodného roztoku tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu na kontinuálním pásu, oddělením vytvořené vrstvy, povlečením získaných destiček oxidu titaničitého, popřípadě vysušených, oxidem železa mokřým způsobem a usušením a kalcinací získaného materiálu v prostředí oxidačního nebo redukčního plynu při teplotě alespoň 700 °C, přičemž se tloušťka vrstvy oxidu titaničitého a dioxidu železa nastavuje tak, aby byl buď stechiometrický poměr mezi oxidem železa a oxidem titaničitým potřebný pro vytvoření pseudobrookitu nebo ilmenitu nebo aby byl nadbytek oxidu železa nebo nadbytek oxidu titaničitého.

2. Perleťový pigment obsahující titanát podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vodným roztokem tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu je vodný roztok chloridu titaničitého.

3. Způsob přípravy perleťového pigment obsahujícího titanát železa podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

- se nanáší vodný roztok tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu ve formě tenkého filmu na kontinuální pás, přičemž se tloušťka filmu nastavuje tak, aby byl stechiometrický poměr mezi železem a titanem, nutný pro vytvoření pseudobrookitu nebo ilmenitu,
- kapalný film se ztužuje zaschnutím, při kterém se vytvoří oxid titaničitý z roztoku chemickou reakcí,

- vytvořená vrstva se oddělí od pásu a promyje se,
- získané destičky oxidu titaničitého, popřípadě usušené, se suspendují ve vodě a povlékají se oxidem železa, přičemž se tloušťka vrstvy nastavuje tak, aby byl stechie metrický poměr mezi železem a titanem, nutný pro vytvoření pseudobrookitu nebo ilmenitu,
- povlečené částice se oddělí z vodné suspenze a vysuší se a
- kalcinují se v oxidačním nebo v redukčním prostředí při teplotě alespoň 500 °C.

4. Způsob přípravy perleťového pigmentu sestávajícího z jádra destičkovitého oxidu titaničitého povlečeného titanátem železa podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

- se nanáší vodný roztok tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu ve formě tenkého filmu na kontinuální pás, přičemž se tloušťka filmu nastavuje tak, aby byl nadbytek oxidu titaničitého pro vytvoření jak pseudobrookitu tak ilmenitu,
- kapalný film se ztužuje zaschnutím, při kterém se vytvoří oxid titaničitý z roztoku chemickou reakcí,
- vytvořená vrstva se oddělí od pásu a promyje se,
- získané destičky oxidu titaničitého, popřípadě usušené, se suspendují ve vodě a povlékají se oxidem železa, přičemž se tloušťka vrstvy nastavuje tak, aby byl nadbytek oxidu titaničitého nutný pro vytvoření pseudobrookitu nebo ilmenitu,
- povlečené částice se oddělí z vodné suspenze a vysuší se a
- kalcinují se v oxidačním nebo v redukčním prostředí při

teplotě alespoň 500 °C.

5. Způsob přípravy perleťového pigmentu třívrstvého, přičemž jádro destičkovitého oxidu titaničitého je povlečeno titanátem železa a horní vrstvou z oxidu železa podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se

- se nanáší vodný roztok tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu ve formě tenkého filmu na kontinuální pás, přičemž se tloušťka filmu nastavuje tak, aby tloušťka vrstvy oxidu titaničitého byla alespoň 40 nm,
- kapalný film se ztužuje zaschnutím, při kterém se vytvoří oxid titaničitý z roztoku chemickou reakcí,
- vytvořená vrstva se oddělí od pásu a promyje se,
- získané destičky oxidu titaničitého, popřípadě usušené, se suspendují ve vodě a povlékají se oxidem železa, přičemž se vysrážení oxidu železa provádí tak, aby tloušťka vrstvy po zasušení byla alespoň 20 nm,
- povlečené částice se oddělí z vodné suspenze a vysuší se a
- kalcinují se v oxidačním nebo v redukčním prostředí při teplotě alespoň 500 °C.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vrstva oxidu titaničitého také sráží na vrstvě oxidu železa, přičemž se vysrážení oxidu titaničitého provádí tak, aby tloušťka vrstvy po zasušení byla alespoň 40 nm.

7. Způsob podle nároku 3 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se oxid železa a oxid titaničitý nanáší

způsobem CVD v reaktoru s vrstvou ve vnosu po mezišusšení destiček oxidu titaničitého.

8. Způsob podle nároku 3 až 5, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že vodným roztokem tepelně hydrolyzovatelné sloučeniny titanu je vodný roztok chloridu titaničitého.

9. Perlečový pigment obsahující titanát podle nároku 1 a 2 pro pigmentování povlakových hmot, tiskových barev, plastů, kosmetických prostředků a glazur pro keramiku a sklo.

10. Perlečový pigment obsahující titanát podle nároku 9 pro použití ve směsi s obchodně dostupnými pigmenty.

11. Povlakové hmoty, tiskové barvy, plasty, kosmetické prostředky, keramika a sklo pigmentované perlečovým pigment obsahující titanát podle nároku 1 a 2.

08.01.98

7/1 48-98

✓

0br. 1

512.98

