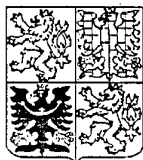


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 9087-87

(22) Přihlášeno: 11. 12. 87

(30) Právo přednosti:
13. 12. 86 DE 86/3642647

(40) Zveřejněno: 15. 12. 94

(47) Uděleno: 21. 02. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12. 04. 95

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. 6:

C 09 C 3/06

C 09 C 1/36

(73) Majitel patentu:

MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT
BESCHRANKTER HAFTUNG, Darmstadt,
DE;

(72) Původce vynálezu:

Ambrosius Klaus dr., Darmstadt, DE;
Knapp August, Darmstadt, DE;
Plamper Helmut, Darmstadt, DE;
Esselborn Helmut dr., Darmstadt, DE;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy perleťově lesklých
pigmentů**

(57) Anotace:

Je popsán způsob přípravy perleťově lesklých pigmentů na bázi slídových šupin potažených oxidy kovů, přičemž se pro nanesení vrstvy oxidu titaničitého v rutilové formě vysráží na slídové šupiny ve vodné suspenzi jak oxid titaničitý, tak také oxid cínitý z vodných roztoků solí kovů při pH v rozmezí 0,5 až 3,0 a pigment se potom promývá, suší a žihá, který se provádí tak, že se nejprve vysráží oxid cínitý v množství 0,3 až 1,3 % hmot., vztaženo na použitou slídu, přidáváním roztoku soli cínu za současného přidávání báze k zachování hodnoty pH a potom se vysráží oxid titaničitý přidáváním roztoku soli titanu za současného přidávání báze k zachování hodnoty pH, přičemž srážení oxidu cínitého je ukončeno před přidáváním roztoku soli titanu. Jako soli kovů se přednostně používá soli čtyřmocného titanu a cínu.

Způsob přípravy perletově lesklých pigmentů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy perletově lesklých pigmentů na bázi slídových šupin potažených oxidy kovu, přičemž se pro nanesení vrstvy oxidu titaničitého v rutilové formě vysráží na slídové šupiny ve vodné suspenzi jak oxid titaničitý, tak také oxid cíničitý a pigment se potom promyje, suší a žihá.

Dosavadní stav techniky

Způsob přípravy slídových pigmentů obsahujících rutil jsou známe jak z německého patentního spisu 22 14 545 a 25 22 572, tak také z USA patentního spisu 40 38 099.

Podle způsobu podle DE-PS 25 22 572 se nejprve vysráží na slídové šupiny velice tenká vrstva oxidu titaničitého a potom střídavě alespoň jedna vrstva oxidu cíničitého a oxidu titaničitého, přičemž se k přípravě silnějších vrstev střídavě vysráží více vrstev oxidu cíničitého a titaničitého. Vysrážení vrstvy oxidu cíničitého a titaničitého se přitom provádí tak, že se ke slídové suspenzi pomalu přidává roztok soli cínu a popřípadě oxidační činidlo nebo roztok soli titanu současně s bází k udržení pH na konstantní hodnotě. Vyrážení se může tímto způsobem provádět velice jednoduše tak dlouho, až se dosáhne žádané tloušťky vrstvy oxidu kovu, a tím žádané interferenční barvy pigmentu. Po obvyklém promytí, sušení a žihání se získají velice zářivé pigmenty. Nevýhodou je však obzvláště při silnějších vrstvách velice zdoluhavý postup. Kromě toho je také zapotřebí poměrně vysokého obsahu oxidu cíničitého, který je zpravidla 5 až 7 % hmot., vztaženo k hotovému pigmentu.

Při způsobu podle DE-PS 22 14 545 a USA-PS 40 38 099 se vychází sice z nepatrných množství cínu, avšak existují jiné závažné nedostatky. Při tomto způsobu se přidá ke slídové suspenzi roztok soli cínu a potom silná kyselina. Přitom se vysráží na slídové šupiny část cínu jako oxid cínu obsahující vodu. Potom se přidá roztok titanylsulfátu a suspenze se zahřívá k varu, přičemž se hydrolýzou a vysrážením vyloučí na slídové šupiny oxid titaničitý a přitom se do vrstvy oxidu titaničitého také včlení zbylý cín jako oxid cínu.

Při této hydrolýze se určí předem tloušťka vrstvy oxidu kovu, a tím interferenční barva pigmentu množstvím přidané soli kovu. Korekce v průběhu nanášení vrstvy a obzvláště přesné stanovení koncového bodu jako podle způsobu dle DE-PS 25 22 572 není přitom možné.

Neočekávaně se ukázalo, že také není možná kombinace vysrážení oxidu cíničitého podle DE-PS 22 14 545 s vysrážením oxidu titaničitého podle DE-PS 25 22 572. Zřejmě ruší sůl cínu zbylá v roztoku vysrážení oxidu titaničitého tak, že se získají pouze kvalitativně velice špatné pigmenty, jejichž obsah rutilu není při 100 % reprodukovatelný.

Je proto úkolem nalézt způsob, podle kterého by se mohla vyloučit na slídových destičkách spolehlivým způsobem vrstva oxidu titaničitého v rutilové modifikaci, který se může při výrobě pokud možno jednoduše provádět, při kterém se může nanášení vrstvy oxidu titaničitého provádět současným přidáváním soli titanu a báze a při kterém se může omezit obsah cínu na hodnotu pod 1 % hmot.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že tohoto cíle se může dosáhnout, když se nejprve homogenně potáhne slída oxidem cíničitým tak, že v roztoku nezůstane pokud možno žádná sůl cínu, a potom se teprve vysráží vrstva oxidu titaničitého.

Předmětem vynálezu je proto způsob přípravy perletově lesklých pigmentů na bázi slídových šupin potažených oxidy kovu, přičemž se pro nanášení vrstvy oxidu titaničitého v rutilové formě vysráží na slídové šupiny ve vodné suspenzi jak oxid titaničitý, tak také oxid cíničitý z vodných roztoků solí kovů při pH v rozmezí 0,5 až 3,0 a pigment se potom promývá, suší a žihá, jehož podstata spočívá v tom, že se nejprve vysráží oxid cíničitý v množství 0,3 až 1,3 % hmot., vztaženo na použitou slídu, přidáváním roztoku soli cínu za současného přidávání báze k zachování hodnoty pH, a potom se vysráží oxid titaničitý přidáváním roztoku soli titanu za současného přidávání báze k zachování hodnoty pH, přičemž srážení oxidu cíničitého je ukončeno před přidáváním roztoku soli titanu.

Neočekávaně se při tomto způsobu dosáhne velice dostupným způsobem při silných vrstvách oxidu titaničitého 100% rutilizace, ačkoliv se musí použít pouze nepatrné množství cínu. Dostatečné je již množství 0,25 % hmot. Pouze pro jistotu se zpravidla zvolí trochu vyšší obsah cínu, asi 1 %. Tyto hodnoty se však vztahují na hmotnost použité slídy, takže hodnoty vztažené na konečný produkt jsou podle vysráženého množství oxidu titaničitého ještě značně nižší. Neočekávaně je také, že množství oxidu cíničitého potřebné k rutilizaci je nezávislé na velikosti částic použité slídy.

K vysrážení oxidu cíničitého se upraví pH slídové suspenze na vhodnou hodnotu. Obecně jsou vhodné hodnoty pH v rozmezí 0,5 až 3, obzvláště v rozmezí 1,0 až 2,5. V rámci předloženého vynálezu se ukázalo obzvláště vhodné rozmezí 1,5 až 2,0. Potom se přidá roztok soli cínu současně s bází.

Jako sůl cínu se může zásadně použít každá dostupná sůl dvojmocného nebo čtyřmocného cínu. Pro dobrou dostupnost a příznivou cenu se s výhodou použije chlorid cíničitý, přičemž se dosáhnou obzvláště dobré vrstvy s pentahydrátem. Také báze, pomocí které se udržuje pH suspenze během nanášení vrstvy na konstantní hodnotě, je volně zvolitelná, takže se mohou například použít louhy alkalického kovu, obzvláště zředěný loup sodný, hydroxid amonný nebo plynný amoniak nebo popřípadě také vhodné pufrové systémy.

Po ukončení srážení oxidu cíničitého se zpravidla ještě několik minut míchá, aby se zajistilo vysrážení veškerého cínu

a potom se začne se srážením oxidu titaničitého. To se zpravidla provádí podle metody popsané v DE-PS 20 09 566, přičemž se přidává sůl titanu, obzvláště chlorid titaničitý, společně s bází při zvýšené teplotě ke slídové suspenzi. Neočekávaně však bylo zjištěno, že spolehlivého vytvoření rutilu se pouze dosáhne tehdy, když při srážení nepřesáhne pH podstatně hodnotu 2,0. Výhodná je proto hodnota pH, která je ve stejném rozmezí jako při srážení oxidu cíničitého, zejména 1,5 až 2,0.

Zpracování potažených slídových pigmentů se potom provádí obvyklým způsobem tak, že se pigment oddělí, promyje, suší a potom se žihá. Při novém způsobu se ukázalo jako výhodné, že se může již při poměrně mírných podmínkách žihání dosáhnout 100% rutilizace. Dostatečná je již 30-minutová kalcinace při 850 °C nebo kombinace ekvivalentního času a teploty. Ve srovnání se způsobem podle stavu techniky, při kterém je kombinace doba/teplota obvykle 30 minut/950 °C, se tak získá další zjednodušení a zlevnění způsobu.

Bylo již uvedeno, že podle způsobu podle vynálezu se mohou získat silné vrstvy oxidu titaničitého spolehlivě v rutilové formě, aniž by se včlenil oxid cíničitý do vrstvy nebo vytvořil jako mezivrstva. V následujících příkladech je toto ukázáno na příkladu pigmentu se zelenou interferenční barvou, protože tyto mají obzvláště silnou vrstvu oxidu titaničitého. Protože se může při dosažení každého žádaného barevného koncového bodu nebo každé žádané tloušťky vrstvy vysrážení oxidu titaničitého vždy zastavit, je podle popsání způsobu možné připravit každý žádaný pigment.

Příklad 1

K suspenzi 100 g slídy o velikosti částic 10 až 50 μm ve 2 litrech vody se přidá při 75 °C během hodiny 60 ml vodného roztoku 3 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 10 ml koncentrované kyseliny solné, přičemž se současným přídatkem zředěného louhu sodného udržuje pH na hodnotě 1,8.

Potom se přidá při rychlosti 2 ml/min. vodný asi 20% hmot. roztok TiCl_4 , přičemž se udržuje pH zředěným louhem sodným na hodnotě 1,6. Po dosažení zelené interferenční barvy se míchá ještě půl hodiny, pigment se oddělí, promyje se vodou do vymizení soli, suší se a 30 minut se žihá při 850 °C. Analýza struktury rentgenovými paprsky ukazuje, že vrstva oxidu titaničitého je na 100 % v rutilové formě.

Příklad 2 až 4

Pracuje se analogicky jako v příkladu 1, přičemž se však při srážení oxidu titaničitého udržuje pH na hodnotě 1,8, 2,0 nebo 2,2. Analýza struktury rentgenovými paprsky ukazuje, že je dosaženo 100% rutilizace.

Příklad 5 až 7

Pracuje se analogicky jako v příkladu 1, přičemž však teplota suspenze je 90 °C a pH se při srážení oxidu titaničitého upraví na hodnotu 1,6, 1,8 nebo 2,0. Analýza struktury rentgenovými paprsky ukazuje, že je dosaženo 100% rutilizace.

Pigmenty podle příkladů 1 až 7 mají složení odpovídající 39,5 % hmot. slídy, 60,0 % hmot. TiO_2 a 0,5 % hmot. SnO_2 .

Příklad 8

Pracuje se analogicky jako v příkladu 1, přičemž se však sníží množství soli cínu na 1,5 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Získá se pigment, který se skládá z 39,6 % hmot. slídy, 60,1 % hmot. TiO_2 a 0,25 % hmot. SnO_2 . Analýza struktury rentgenovými paprsky ukazuje, že je dosaženo 100% rutilizace.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy perleťově lesklých pigmentů na bázi slídových šupin potažených oxidy kovů, přičemž se pro nanesení vrstvy oxidu titaničitého v rutilové formě vysráží na slídové šupiny ve vodné suspenzi jako oxid titaničitý, tak také oxid cíničitý z vodných roztoků solí kovů při pH v rozmezí 0,5 až 3,0 a pigment se potom promývá, suší a žihá, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nejprve vysráží oxid cíničitý v množství 0,3 až 1,3 % hmot., vztaženo na použitou slídu, přidáváním roztoku soli cínu za současného přidávání báze k zachování hodnoty pH, a potom se vysráží oxid titaničitý přidáváním roztoku soli titanu za současného přidávání báze k zachování hodnoty pH, přičemž srážení oxidu cíničitého je ukončeno před přidáváním roztoku soli titanu.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se sůl cínu použije v množství odpovídajícím obsahu cínu v rozmezí 0,25 až 1,0 % hmot., vztaženo k použité slídě.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na slídu vysráží kvantitativně cín jako oxid cíničitý nebo akvát oxidu cíničitého.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pigment žihá alespoň 30 minut při 850 °C nebo za ekvivalentních podmínek.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako sůl kovu se použije chlorid čtyřmocného kovu.

Konec dokumentu
