



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219416
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 47/04

(22) Přihlášeno 22 03 78
(21) [PV 1839-78]

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 15 08 85

(75)
Autor vynálezu

VOJTÍŠEK VRATISLAV ing., ROSICE nad Labem, VRÁNA MILAN dr.,
JANDA FRANTIŠEK ing., PARDUBICE, VOREL MILAN ing., SLATIŇANY,
ŠTĚPÁNEK JOSEF, DITTRICH FRANTIŠEK, VÁGNER MIROSLAV ing.,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy pigmentu alfa modifikace ftalocyaninu měďnatého

1

Způsob přípravy pigmentu alfa modifikace ftalocyaninu měďnatého srážením roztoku surového ftalocyaninu měďnatého, případně chlorovaného, připraveného rozpouštědlovým nebo bezrozpouštědlovým způsobem, v kyselině sírové, vnášením do vody nebo do zředěné kyseliny sírové, za zvýšené teploty, a dalšími pochody, jako filtrací, promytím, neutralizací, povrchovou úpravou, filtrací a vysušením, který spočívá v tom, že se roztok surového ftalocyaninu měďnatého, případně chlorovaného, v kyselině sírové, rozptyluje do formy mlhoviny do atmosféry inertního plynu, například dusíku nebo kyslíčnicku uhličitého, nad hladinu míchané vody nebo zředěné kyseliny sírové o koncentraci do 30 hmotnostních % a teplotě 70 až 100 °C.

2

Vynález se týká způsobu přípravy pigmentu alfa-modifikace ftalocyaninu měďnatého rozpuštěním surového ftalocyaninu mědi v kyselině sírové a uváděním tohoto roztoku do vody nebo zředěné kyseliny sírové a následujícími známými operacemi.

Ftalocyanin měďnatý se připravuje kondenzací ftalanhydridu s močovinou a chlořidem měďným za přítomnosti molybdenanu amonného jako katalyzátoru a v prostředí trichlorbenzenu, případně jiného vhodného rozpouštědla. Po zpracování kondenzační směsi získá se surový ftalocyanin mědi v krystalické beta-modifikaci, který se ještě nehodí pro použití jako pigment. Pro přípravu pigmentu se rozpouští nebo suspenduje surový ftalocyanin měďnatý v kyselině sírové a vzniklý roztok nebo suspenze tetrahydrosulfátu se zředí vodou. Po filtraci, promytí, neutralizaci, povrchové úpravě, filtraci a vysušení se získá pigment alfa-modifikace ftalocyaninu mědi, vhodný pro tisk, pro vybarvení emulzních nátěrůvých hmot a některých plastických hmot.

Kvalita připraveného pigmentu je posuzována subjektivními nebo objektivními koloristickými metodami a vyjádřena koloristickou silou, brilancí a odstínem. Závisí na jakosti použité surové modři, na množství a koncentraci kyseliny sírové, na teplotě vody při přesražování, míchání při přesražení, a jak se nyní ukázalo také významně závisí na způsobu vnesení roztoku tetrahydrosulfátu do vody.

Roztok, připravený rozpuštěním ftalocyaninu měďnatého (koncentrace podle způsobu zpracování kondenzační směsi 65 až 98 proc. hmotnostních ftalocyaninu mědi) v 95 až 100% kyselině sírové v nádobě s dobrým mícháním a pod atmosférou dusíku při teplotě 40 až 80 °C, je obvykle napouštěn tenkým proudem na hladinu nebo pomocí děrované trubky pod hladinu vody připravené v míchané kádì a ohřáté na teplotu 85 až 90 °C.

Tetrahydrosulfát se stykem s vodou nebo zředěnou kyselinou sírovou hydrolyzuje na ftalocyanin mědi a tato chemická přeměna je doprovázena změnou krystalické modifikace a vznikem krystalů, odpovídajících svojí velikostí a specifickým povrchem pigmentové formě.

Krystalická forma a distribuce velikosti částic pigmentu silně ovlivňuje jeho koloristické vlastnosti. Zkušenosti ukázaly, že pigment alfa-modifikace ftalocyaninu mědi, připravený s úzkým rozsahem velikosti primárních částic (0,05 až 0,1 μm) shlukujících se ve snadno dispergovatelné aglomeráty, by měl mít nejlepší koloristické vlastnosti. Odborná literatura uvádí řadu postupů a zařízení pro přípravu vhodné krystalické formy pigmentu. Většinou se jedná o postupy složitější, komplikující výrobu a zvyšující provozní náklady.

Při studiu postupu přesražení bylo zjištěno, že hlavní příčinou vzniku velmi jem-

ných částic, které mohou tvořit velmi špatně dispergovatelné aglomeráty částic, a vzniku velkých částic, jsou koncentrační a teplotné vlivy při styku roztoku s vodou nebo zředěnou kyselinou sírovou, tj. místní přesycení a přehřátí při krystalizaci.

Výše uvedené nevýhody řeší způsob přípravy pigmentu alfa modifikace ftalocyaninu měďnatého srážením roztoku surového ftalocyaninu měďnatého, případně chlorovaného, připraveného rozpouštědlovým nebo bezrozpouštědlovým způsobem, v kyselině sírové, vnášením do vody nebo do zředěné kyseliny sírové, za zvýšené teploty, a dalšími pochody, jako filtrací, promytím, neutralizací, povrchovou úpravou, filtrací a vysušením, podle vynálezu, spočívající v tom, že se roztok surového ftalocyaninu měďnatého, případně chlorovaného, v kyselině sírové, rozptyluje do formy mlhoviny do atmosféry inertního plynu, například dusíku nebo kyslíčnicku uhličitého, nad hladinu míchané vody nebo zředěné kyseliny sírové o koncentraci do 30 % hmotnostních a teplotě 70 až 100 °C.

K rozprašení roztoku surového barviva v kyselině sírové se s výhodou používá mechanických atomizérů za současného uvádění dusíku nebo trysek pro dvě látky, v nichž je roztok ftalocyaninu v kyselině sírové rozprašován proudem dusíku. Místo dusíku je možno použít v obou případech přípravy jemné mlhoviny i jiného inertního plynu (kyslíčnicku uhličitý, argon). Použití vzduchu nebo vodní páry je také možné, snižuje však výtěžek přesražování vlivem oxidace ftalocyaninu a zhoršuje kvalitu pigmentu.

Postup podle vynálezu lze aplikovat na surový ftalocyanin měďnatý připravený jak rozpouštědlovým, tak bezrozpouštědlovým (suchým) způsobem nebo na částečně chlorovaný ftalocyanin měďnatý.

Pro ilustraci výhodnosti vynálezu uvádíme následující příklady provedení:

Příklad 1

Do míchané kádě objemu 15 m^3 se vnese 4000 litrů vody, která se přímou parou vyhřeje na teplotu 80 až 90 °C.

V ocelovém kotli objemu 1500 litrů je postupným přidáváním surového ftalocyaninu mědi za dobrého míchání při teplotě 55 °C připraven roztok 305 kg 100% ftalocyaninu mědi v 1720 kg 98 až 100% kyselině sírové.

Roztok se rozprašuje na hladinu vody (zředěné kyseliny sírové) v kádì ve formě mlhy tryskou pro dvě látky o průměru 18 mm rychlostí 20 $\text{litrů} \cdot \text{min}^{-1}$ roztoku a 1 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku o tlaku 0,45 mPa. Teplota v kádì je udržována na 90 °C pomalým přidáváním studené vody.

Po skončeném srážení se suspenze zředí vodou a při teplotě 60 až 70 °C se filtruje

na kalolisu a koláč se promyje horkou vodou. Pasta vybraná z kalolisu se znovu rozpлавuje ve vodě, zbytky kyselosti se neutralizují čpavkovou vodou. Po úpravě textury přidavkem kalafuny se suspenze odfiltruje, koláč se promyje a suší. Připravený pigment alfa-nestabilní modifikace ftalocyaninu měďnatého má v olejovém nátěru proti pigmentu, připravenému dosavadní technologií s přidáváním roztoku tenkým proudem na hladinu nebo pod hladinu, koloristickou sílu 85 až 90/100, brilanci o 2 až 3 koloristické stupně jasnější a odstín o 2 až 4 koloristické stupně zelenější.

Příklad 2

Roztok surového ftalocyaninu měďnatého

připravený stejným způsobem jako v příkladu 1 je rozprašován na hladinu vody nebo zředěné kyseliny sírové o teplotě 80 až 95 °C v míchané kádi objemu 15 m³ pomocí atomizéru o průměru 140 mm při 22 000 ot. min⁻¹. Současně je kruhovou šterbinou o šířce 2 mm a průměru 350 mm, umístěnou kolem atomizéru přiváděno 80 až 85 m³ · h⁻¹ dusíku.

Po zpracování suspenze, uvedeném v příkladu 1, byl získán pigment alfa-nestabilní modifikace ftalocyaninu měďnatého stejné výhodných koloristických vlastností. Stejných výsledků se dosáhne, jestliže se místo dusíku použije v obou příkladech kysličník uhličitý a jako výchozí surovina chlorovaný ftalocyanin mědi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy pigmentu alfa modifikace ftalocyaninu měďnatého srážením roztoku surového ftalocyaninu měďnatého, případně chlorovaného, připraveného rozpouštědlovým nebo bezrozpouštědlovým způsobem, v kyselině sírové, vnášením do vody nebo do zředěné kyseliny sírové, za zvýšené teploty, a dalšími pochody, jako filtrací, promytím, neutralizací, povrchovou úpravou, filtrací a vysušením, vyznačující se tím, že se roztok surového ftalocyaninu měď-

natého, případně chlorovaného, v kyselině sírové, rozptyluje do formy mlhoviny do atmosféry inertního plynu, například dusíku nebo kysličníku uhličitého, nad hladinu míchané vody nebo zředěné kyseliny sírové o koncentraci do 30 hmotnostních % a teplotě 70 až 100 °C.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačující se tím, že se rozptylování provádí výhodně pomocí inertního plynu, například dusíku nebo kysličníku uhličitého.