



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34382

American Cyanamid Company
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki)

Kl. ~~22 f, 12~~
22 f, 67/00
C 09 b, 67/00

Sposób wytwarzania trwałych pigmentów metaloftalocyjaninowych

Udzielono z mocą od dnia 1 lipca 1947 r.

Pierwszeństwo: 3 marca 1944 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy ulepszonych pigmentów tetrazoporfirynowych, a zwłaszcza pigmentów metaloftalocyjaninowych, odpornych na kwas siarkowy.

Wytworzono już cały szereg pigmentów z grupy tetrazoporfirynowej. Z pośród tych pigmentów jedynie ftalocyjaniny (tetrabenzotetrazoporfiryny) zostały wprowadzone do handlu, dzięki ich wyjątkowej odporności na światło i wpływy atmosferyczne, a z pośród tych ftalocyjanin na przykład miedzio-, cynko-, żelazo-, kobalto- i nikloftalocyjaniny. Dzięki praktycznemu znaczeniu ftalocyjanin przyjął się w przemyśle zwyczaj nazywania wszystkich metalo- oraz wolnych od metali pigmentów tetrazoporfirynowych pigmentami typu ftalocyjaninowego. Typowymi tetrazoporfirinami różnymi od samej ftalocyjaniny są tetra-naftotetrazoporfiryny, alkylowe oraz aryłowe pochodne ftalocyjaniny, chlorowcowane ftalocyjaniny, tetrazoporfiryny z przekondensowanymi pierścieniami heterocyklicznymi itd. Nawet pigmenty ftalocyjaninowe wykazują szereg wad, a mianowicie, pod wpływem większości cieczy

organicznych, spotykanych w mieszaninach powłokowych, na przykład pod wpływem węglodorów aromatycznych i estrów, wykazują one skłonność zwiększania wymiarów cząstek, tworząc większe kryształy, przekraczające znacznie 2 mikrony, wobec czego zdolność krycia oraz wartość malarska tych pigmentów obniża się znacznie. Poza tym występują wyraźne zmiany odcienia, skutkiem czego barwna mieszanina staje się nawet bezużyteczna. Trudności te spotyka się zwłaszcza w przypadku mialko rozdrobnionych pigmentów wytworzonych różnymi metodami strącania, na przykład przy rozrabianiu na pastę z kwasem siarkowym. Metodami tymi otrzymuje się kryształy pigmentów mialko rozdrobnione, jednak skoro tylko zetkną się one ze zwykłymi rozpuszczalnikami organicznymi, używanymi do wytwarzania farb, lakierów i plastyków, kryształy te zaczynają resnąć i wartość malarska pigmentów znacznie spada.

Omówione niedogodności ograniczają w znacznym stopniu możliwość wyzyskania w szerokim zakresie pigmentów typu ftalocyjaninowe

go do wytwarzania mieszanin powłokowych takich, jak atramenty, farby, lakiery lub plastyki, które zawierają w rozcieńczalnikach cieczy organiczne, powodujące wzrost kryształów, i nazywane w dalszym ciągu opisu cieczami powodującymi wzrost kryształów. Mimo nadzwyczaj cennej właściwości dużej odporności na działanie światła, a w wielu przypadkach wyrażnej trwałości chemicznej, zakres zastosowania pigmentów typu ftalocyjaninowego jest bardzo ograniczony.

Wiele usiłowań skierowano w celu rozwiązania tego zagadnienia i to bez praktycznego skutku w wyjątkiem tych przypadków, gdy pewne powłoki z mialko rozdrobnionych cząstek pigmentów ftalocyjaninowych wprowadzane na powierzchnie wykazały nieco zwiększoną odporność wobec cieczy, powodujących wzrost kryształów. Te cząstki zawarte w powłoce nie są jednak równie trwałe wobec innych wpływów i ze względów malarskich są mniej pożądane. Z tego względu nie uzyskały znacniejszego powodzenia w praktyce.

Niektóre pigmenty ftalocyjaninowe, na przykład miedzio-ftalocyjaninę, poddawano chlorowcowaniu, przy czym po wprowadzeniu chlorowca nie wykazały one w pewnych przypadkach niedogodności związanej ze stosowaniem cieczy powodujących wzrost kryształów. Jednakże te chlorowcowane pigmenty różnią się odcieniem od pigmentów niechlorowcowanych i w większości przypadków nie mogą być zamiast nich użyte.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie mialko rozdrobnionych, malarsko trwałych, wolnych od chlorowca pigmentów metalo-ftalocyjaninowych, odpornych na działanie kwasu siarkowego, uodpornionych na długotrwałe działanie cieczy organicznych powodujących wzrost kryształów pigmentów ftalocyjaninowych rozrobionych na pastę z kwasem siarkowym i zachowujących średni wymiar cząstek mniejszy od 2 mikronów. Sposób według wynalazku polega na tym, że pigmenty poddaje się działaniu cieczy organicznej powodującej wzrost kryształów, przez okres czasu dostateczny do wyrośnięcia grubych kryształów o przeciętnej wielkości cząstki przewyższającej 2 mikrony i wykazujących złożone obrazy dyfrakcyjne typu Robertsona, po czym tak otrzymane grube kryształy rozciera się z suchym środkiem rozdrabniającym, aby wytworzyć pigment o przeciętnej wielkości cząstki mniejszej od 2 mikronów, a przeważnie mniejszej od 1 mikrona. Roztwarte kryształy poddaje się ponownie działaniu cie-

czy organicznej, powodującej wzrost kryształów.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie pigmentów ftalocyjaninowych wolnych od chlorowca o wielkości cząstek, nie przekraczającej przeciętnie 2 mikronów i odpornych na wzrost kryształów przy zetknięciu ze zwykle stosowanymi cieczami organicznymi powodującymi wzrost kryształów. Wynalazek jest zwłaszcza korzystny w przypadku stosowania pigmentów ftalocyjaninowych odpornych na kwas siarkowy, a zatem zdolnych do wytwarzania pasty z kwasem siarkowym bez utraty metalu. Przykładami takich pigmentów są miedzio-, niklo-, kobalto-, żelazo-, oraz cynko-ftalocyjaniny.

Pierwotnie mialko rozdrobniony pigment ftalocyjaninowy w postaci grubo krystalicznej, o dużych wymiarach cząstek, rozciera się przy użyciu środka rozdrabniającego, zastosowanego co najmniej w ilości wagowo równej ilości pigmentu ftalocyjaninowego. Środkiem rozdrabniającym może być na przykład chlorek sodowy, który można usunąć przez wypłukanie wodą, węglan wapnia, który można usunąć przez wypłukanie kwasem, albo wreszcie inne mialko rozdrobnione materiały, np. ziemia okrzemkowa, biel barowa lub sproszkowana krzemionka, które w wielu przypadkach są pożądanymi rozcieńczalnikami pigmentów i nie muszą być usuwane. Można również stosować, jako rozcieńczalniki, rozpuszczalne związki organiczne, na przykład węglowodany spotykane w handlu pod nazwą „Cerełozy“.

Roztarty materiał, którego przeciętna wielkość cząstek została zredukowana znacznie poniżej 2 mikronów, a zwykle poniżej 1 mikrona, poddaje się następnie działaniu cieczy organicznej, która zwykle powoduje wzrost kryształów pigmentu roztartego na pastę. Następuje pewne nieznaczne zwiększenie wielkości kryształów, lecz przeciętna wielkość cząstki pozostaje jeszcze poniżej 2 mikronów, a przeważnie poniżej 1 mikrona i materiał okazuje się już odporny przeciwko dalszemu wzrostowi kryształów w cieczach powodujących wzrost i może już być użyty do wytwarzania atramentów, farby lub lakierów i przechowywany przez dłuższy przeciąg czasu bez istotnych zmian.

Przeróbka pigmentów sposobem według wynalazku nie ogranicza się do poszczególnych okresów tej przeróbki. Można więc się posługiwać różnymi metodami w celu otrzymania kryształów grubych, a więc np. materiał rozrobiony na pastę z kwasem można ogrzewać z cieczami organicznymi, powodującymi wzrost kryształów takimi jak węglowodory aromatycz-

ne, estry, etery albo alkohole, albo też można go ogrzewać po zapastowaniu z kwasem na sucho albo w autoklawie w obecności wody w temperaturach najlepiej około 230°C. Można również stosować grube kryształy ftalocyjaniny w postaci wytworzonej pierwotnie, jeszcze przed oczyszczeniem przez rozrobienie na pastę z kwasem. Ta ostatnia metoda może być stosowana w przypadku użycia ftalocyjanin nieodpornych na działanie kwasu siarkowego.

Rozcieranie na sucho przy użyciu środka rozdrabniającego można wykonywać w jakimkolwiek zwykłym rozdrabniaczu, np. w młynie kulowym lub prętowym. Pomimo, że rodzaj zastosowanego rozdrabniacza nie odgrywa roli decydującej, to jednak w każdym przypadku należy prowadzić rozdrobnienie dopóty, aż wielkość cząstki zostanie zredukowana poniżej 2 mikronów, a najlepiej dla większości materiału znacznie poniżej 1 mikronu. Na ogół materiałem wyjściowym w procesie według wynalazku jest pigment ftalocyjaninowy mało rozdrobniony i rozrabiany na pastę za pomocą kwasu. Rozcieranie prowadzi się tak długo, aż zostanie osiągnięta zasadniczo całkowita wartość malarska pierwotnego pigmentu rozrobionego na pastę za pomocą kwasu.

Utrwalenie rozdrobnionego materiału przez poddanie go działaniu cieczy organicznej, na przykład ksylenu, toluenu lub octanu etylu, powodującej wzrost kryształów, może być uskuteczniane również w różnych okresach przeróbki pigmentu. Trzeba jedynie poddać pigment działaniu przez czas dostatecznie długi tak, żeby wytworzyć ostateczną, trwałą odmianę krystaliczną. Umiarkowane ogrzewanie przyspiesza proces utrwalania. Ponieważ pigment stosuje się często w mieszaninach powłokowych, zawierających ciecz organiczną, powodujące wzrost kryształów, więc rozarty materiał może być bezpośrednio wprowadzany do takiej mieszaniny i wytwarzanie pigmentów trwałych następuje w tym samym okresie, w którym następuje wymieszanie pigmentu z rozcieńczalnikiem lub nośnikiem.

Odmiana sposobu wytwarzania pigmentów ftalocyjaninowych trwałych na działanie rozpuszczalnika i wykazujących wysoką wartość malarską polega na łączeniu trzech wyżej opisanych okresów w jeden. W tym sposobie rozdrabnianie za pomocą środka rozdrabniającego oraz utrwalanie uskutecznia się w jednym i tym samym zabiegu. Ftalocyjaninę rozrobioną na pastę z kwasem, środek rozdrabniający oraz ciecz organiczną powodującą wzrost kryształów i wziętą w ilości dostatecznej do wytworzenia ma-

sy plastycznej, rozrabia się starannie w odpowiednim przyrządzie, zapewniającym dokładne zmieszanie. W tych warunkach nie tworzą się duże kryształy pierwotne. Przypuszczalnie, skoro tylko następuje wzrost kryształów, kryształy zostają połamane i utrwalone dzięki obecności cieczy, wobec czego otrzymuje się bardzo drobnutkie niezmiennie trwałe cząstki pigmentu krystalicznego.

W następujących przykładach ilustrujących przedmiot wynalazku części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Miedzioftalocyjaninę rozrabia się na pastę za pomocą kwasu ksylenosulfonowego, suszy, traktuje toluenem i ogrzewa przy dostępie powietrza do wysokich temperatur albo ogrzewa w wodzie pod ciśnieniem w temperaturze 200°C. Otrzymany produkt krystaliczny, który wykazuje typowy Robertsonowski złożony obraz dyfrakcyjny przy badaniu promieniami Roentgena (J. Chem. Soc. str. 615, 1935) suszy się następnie i miesza z około 9 częściami cerezozy oraz załadowuje do młyna kulowego albo kamykowego. Mielenie trwa 12 do 24 godzin, aż do dokładnego rozdrobnienia pigmentu. Następnie środek rozdrabniający usuwa się przez wypłukanie wodą. Miedzioftalocyjanina nie wykazuje już Robertsonowskiego obrazu dyfrakcyjnego przy badaniu promieniami Roentgena, lecz zamiast tego wykazuje nowy obraz. W tym okresie pigment posiada zasadniczo tę samą wartość krycia, co pierwotny materiał rozrabiany na pastę z kwasem. Po zalaniu toluenem albo cieczą podobną powodującą wzrost kryształów produkt osiąga stan trwałej wartości kryjącej, wynoszącą około 70% wartości barwnej miedzioftalocyjanin rozrobionych na pastę z kwasem. Po usunięciu cieczy, powodującej wzrost kryształów, otrzymuje się bardzo mało rozdrobniony pigment krystaliczny trwały nawet podczas gotowania w ksylenie w ciągu przeszło godziny; daje się on przechowywać przez czas nie ograniczony i może być wprowadzany do atramentów, lakierów, albo innych mieszanin powłokowych, zawierających ciecz powodujące wzrost kryształów, bez znacniejszej zmiany wartości kryjącej podczas stania. Pigment ostateczny wykazuje ponownie Robertsonowski obraz dyfrakcyjny przy badaniu promieniami Roentgena. W razie potrzeby pigment może pozostawać w zawiesinie w cieczy powodującej wzrost kryształów i może być w tej postaci przechowywany również doskonale.

Jak wykazały badania pod mikroskopem elektonowym pigment ostatecznie przerobiony posiada postać krystaliczną. Indywidualne cząstki krystaliczne posiadają przeciętne wymiary po-

niżej 1 mikrona długości, pomimo iż spotykano poszczególne kryształki nieco dłuższe od 1 mikrona. W mikroskopie zwykłym kryształki produktu ostatecznego nie dają się wyraźnie rozpoznać.

Przykład II. Surową miedzioftalocyjaninę rozrabia się na pastę z kwasem jak w przykładzie I, suszy i traktuje octanem etylu. Otrzymuje się produkt krystaliczny, który wykazuje typowy złożony Robertsonowski obraz dyfrakcyjny dla kryształów. Następnie produkt suszy się, miesza w przybliżeniu z 3 — 9 częściami zwykłej soli i załadowuje do młyna kulowego albo kamykowego. Mielenie trwa około 36 godzin, zależnie od żądanego stopnia rozdrobnienia, a następnie usuwa się sól przez rozpuszczenie w wodzie. Otrzymana roztarta krystaliczna miedzioftalocyjanina zawieszona w cieczy powodującej wzrost kryształów osiąga stan stałej wartości krycia, stanowiącej około 70% wartości krycia miedzioftalocyjaniny rozrobionej na pastę z kwasem. Produkt wykazuje odporność na działanie rozpuszczalników, która została stwierdzona przez gotowanie w ksylenie w ciągu co najmniej godziny, a przy jego użyciu otrzymuje się jaskrawy kolor o pożądanym zielonkawo — błękitnym odcieniu.

Przykład III. Surową miedzioftalocyjaninę rozrabia się na pastę z kwasem, suszy i traktuje glikolem. Produkt ostateczny jest zasadniczo taki sam, jaki otrzymuje się według przykładu I i II. Uwalnia się go od glikolu w sposób znany, miesza z około 9 częściami węglanu wapnia i rozciera w młynie przetowym aż do osiągnięcia pożądanego miąższości. Węglan wapnia usuwa się następnie przez traktowanie rozcieńczonym roztworem kwasu solnego, który rozpuszcza węglan wapnia, nie działając szkodliwie na miedzioftalocyjaninę. Następnie pigment przemywa się aż do całkowitego uwolnienia od kwasu i traktuje toluenem w ciągu 1 — 4 dni w temperaturze 60 — 70°C, przy czym pigment przekształca się w nadzwyczaj drobną postać krystaliczną kompleksów Robertsona i wykazuje wartość krycia stanowiącą około 70% tej wartości, jaką posiadała miedzioftalocyjanina rozrobiona na pastę z kwasem.

Jeżeli pożądane jest wytworzenie pigmentu, zawierającego roztarty węglan wapniowy, jako środek wypełniający, to nie jest potrzebne usuwanie węglanu wapniowego przez traktowanie kwasem i tak rozcieńczony (wypełniony) pigment można zawiesić w toluenie albo innej cieczy powodującej wzrost kryształów otrzymując miedzioftalocyjaninę w takiej samej postaci krystalicznej, jak opisano w powyższych przykła-

dach. Podobny rozcieńczony pigment otrzymuje się przy użyciu krzemionki zamiast węglanu wapnia.

Przykład IV. Jedną część miedzioftalocyjaniny rozrobionej na pastę z kwasem, jak podano w przykładzie I, wysuszonej i roztartej miesza się na sucho z 5 częściami miążko rozdrobnionego dwuwęglanu sodowego w mieszalniku do ciasta, zaopatrzonym w łopatki w kształcie litery sigma.

Kiedy mieszanina będzie jednorodna, dodaje się w ciągu około 15 minut 2,14 części handlowego ksylenu. Podczas ugniatania plastycznej masy dodaje się powoli jeszcze 3 części dwuwęglanu sodu w ciągu 30 — 60 minut. Dodatkowe wprowadzanie dwuwęglanu sodu ma na celu utrzymanie masy w maksymalnej sztywności, to jest tuż poniżej punktu granulacji. Jeżeli mieszanina zaczyna granulować dodaje się trochę ksylenu, aby przywrócić warunki maksymalnej wyrabialności. Wyrabianie prowadzi się dalej w ciągu 4-ch godzin. Następnie masę zwilżoną ksylenem suszy się (w razie potrzeby w próżni), rozprowadza w wodzie, sączy, przemywa aż do usunięcia dwuwęglanu sodu i ostatecznie suszy na powietrzu. Otrzymuje się miążko rozdrobniony malarsko mocny, krystaliczny pigment ftalocyjaninowy, który nie zmienia swej trwałości nawet podczas ogrzewania w ksylenie w ciągu godziny w temperaturze wrzenia.

Przykład V. Cynkoftalocyjaninę rozrobioną na pastę z kwasem, gotuje się z toluenem w ciągu 2-ch godzin. Tworzą się paleczkowate kryształki nie posiadające właściwości pigmentu. Te kryształki odsąca się i suszy.

1 część tych kryształów miele się w młynie kulowym w ciągu 24 godzin z 15 częściami suchego chlorku sodu. Następnie wprowadza się 30 części wody i miesza się w ciągu 2 godzin. Potem usuwa się ładunek z młyna kulowego przez zalanie dodatkową ilością wody, sączy, przemywa aż do uwolnienia od soli i suszy w temperaturze 70°C. Roztarte kryształki umieszcza się w toluenie, gotuje w ciągu godziny i pozostawia do ostygnięcia w ciągu nocy. Otrzymuje się puszyste bardzo jaskrawo błękitne pigmenty trwałe na działanie rozpuszczalników organicznych.

Przykład VI. 10 części nikloftalocyjaniny rozrabia się na pastę z kwasem metodą opisaną w przykładzie I i gotuje z ksylenem pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4-ch godzin, przy czym następuje powolna krystalizacja. Kryształki tworzą cieniutkie igły. Wykrystalizowany produkt odsąca się i suszy. 5 części wykrystalizowanego materiału miele się w mły-

nie kulowym z 70-ma częściami chlorku sodu. w stanie suchym w ciągu 24 godzin. Następnie dodaje się wody w ilości dostatecznej do wytworzenia pasty płynnej, a po tym dodatkowo miele się jeszcze w ciągu 4 godzin w młynie kulowym. Ładunek przepuszcza się następnie przez sito, odsącza i przemylwa aż do uwolnienia od soli. Odsączony plasek pigmentowy odwadnia się azeotropowo z toluenem i ostatecznie gotuje z toluenem w ciągu 5 godzin.

Ostatecznie wysuszony, bardzo miało rozdrobniony pigment jest trwały na działanie rozpuszczalnika i odpowiedni do wytwarzania jaśkrawego, oliwkowo zielonego odcienia w atramentach, farbach, plastykach itd.

Przykład VII. Jedną część miedzioftalocyjaniny, wytworzonej sposobem, opisanym w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2,381,877 i złożonej zasadniczo z dużych kryształów o wymiarach 5 — 50 mikronów, miele się na sucho w młynie kulowym w ciągu 4 dni z 12 częściami chlorku sodu. Następnie do młyna kulowego dodaje się 1%-wego roztworu kwasu izopropylonaftalenosulfonowego i miele się dalej w ciągu 4 godzin aż do otrzymania gładkiej pasty. Ładunek odsącza się, przemylwa aż do uwolnienia od soli, suszy i utrwała przez rozrobienie w toluenie i ogrzewanie w temperaturze 70°C w ciągu 5 dni. Pigment następnie odsącza się, suszy w próżni, aby usunąć toluen, i rozciera w mikro-rozdrabniaczu, stosując grube sito. Pigment ostateczny jest pulchny i nie kryształizuje dalej nawet podczas gotowania w ksylenie w ciągu godziny.

Przykład VIII. Jedną część krystalicznej miedzioftalocyjaniny, otrzymanej przez gotowanie z ksylenem produktu rozrobionego na pastę z kwasem, odsącza się, suszy i miele w młynie kulowym w ciągu 24 godziny z 5 częściami ziemi okrzemkowej. Następnie dodaje się ksyleny w ilości dostatecznej do wytworzenia pasty płynnej i miele dalej w młynie kulowym w ciągu 4 godziny. Potym ładunek przedmucuje się i usuwa nadmiar ksyleny przez destylację. Dobierając odpowiedni stopień odparowania otrzymuje się pastę albo proszek utrwalonego pigmentu, którego można dodawać do akieru albo farb już bez dalszego rozcierania albo przy minimalnym rozcieraniu. Farby e i lakiery, przechowywane w ciągu kilku mie-

sięcy w temperaturze 25 — 30°C, nie wykazują zmiany wartości kryjącej ani zmiany odcienia.

Przykład IX. Jedną część miedzioftalocyjaniny rozrobionej na pastę z kwasem i 5 części ziemi okrzemkowej rozrabia się w mieszalniku albo w młynie w ciągu 4 — 8 godzin do konsystencji ciasta z dodatkiem ksyleny wziętego w ilości dostatecznej do wytworzenia gęstej pasty. Tej pasty można dodawać bezpośrednio do farb lub innych wyrobów bez dalszej obróbki. Ilość użytego rozpuszczalnika w okresie rozcierania należy dostosować tak, żeby osiągnąć maksymalną wyrabialność mieszaniny. Otrzymane farby i inne wyroby cechuje niezmienna trwałość wartości kryjącej podczas przechowywania w ciągu szeregu miesięcy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trwałych pigmentów metaloftalocyjaninowych wolnych od chlorowca, które przy długotrwałym zetknięciu z cieczami organicznymi powodującymi wzrost kryształów w pigmentach ftalocyjaninowych rozrobionych na pastę z kwasem, np. siarkowym, wykazują przeciętną wielkość cząstek poniżej 2 mikronów, znamieny tym, że pigment metaloftalocyjaninowy poddaje się działaniu cieczy organicznej powodującej wzrost kryształów przez czas dostateczny do wyrośnięcia kryształów grubych o przeciętnych wymiarach cząstek, przewyższających 2 mikrony i wykazujących Robertsonowski złożony obraz dyfrakcyjny, tak wyrośnięte kryształy rozciera się z suchym środkiem rozdrabniającym aż do wytworzenia pigmentu o przeciętnej wielkości cząstki poniżej 2 mikronów, a przeważnie poniżej 1 mikrona, i roztarty materiał krystaliczny poddaje się ponownie działaniu organicznej cieczy, powodującej wzrost kryształów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako pigment metaloftalocyjaninowy stosuje się pigment miedzioftalocyjaninowy.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako pigment metaloftalocyjaninowy stosuje się pigment cynkoftalocyjaninowy.

American Cyanamid
Company

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy