

22a

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87322

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.07.74 (P. 172770)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C09b 67/00

Int. Cl.² C09B 67/00

Twórcy wynalazku: Wojciech Sójka, Bolesław Bielawski, Janusz Pawelec

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania pigmentów organicznych o wysokim stopniu rozdrobnienia i miękkiej teksturze

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pigmentów organicznych o wysokim stopniu rozdrobnienia i miękkiej teksturze przez zastosowanie jako środków powierzchniowo-czynnych, pozwalających na uzyskanie końcowej formy pigmentów o korzystnych właściwościach aplikacyjnych, substancji z grupy silikonów.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania pigmentów o miękkiej teksturze polegają na mieleniu 100% pigmentu z solami nieorganicznymi, np. z siarczanem barowym, względnie na wytrącaniu i osadzaniu zdyspergowanych pigmentów na różnych rodzajach żywic, np. na pochodnych kalafonii, przy czym zawartość substancji obciążających sięga 20–80% wagowych łącznej masy produktu końcowego. Tak wysokie obciążenie pigmentów powoduje obniżenie ich wydajności kolorystycznej. Stosowanie tych metod wymaga ponadto dłuższego czasu dyspergowania.

Proces dyspergowania pigmentów prowadzi się znanymi sposobami także w obecności soli dwuamin alifatycznych z kwasem oleinowym, w których jeden atom wodoru grupy aminowej jest podstawiony rodnikiem alkilowym o długim łańcuchu węglowym oraz w obecności innych środków powierzchniowo czynnych, z reguły o charakterze hydrofilowym.

Środki powierzchniowo czynne z grupy silikonów, a mianowicie oleje metylosilikonowe, stanowiące ciekłe polimery krzemooorganiczne o strukturze łańcuchów polisiloksanowych, znane pod nazwą Silol, są substancjami silnie hydrofobowymi o niskim napięciu powierzchniowym i znalazły zastosowanie jako specjalne oleje hydrauliczne, specjalne smary, ciecze do ultratermostatów i łaźni, środki przeciwprzyczepne, zwłaszcza w przetwórstwie tworzyw sztucznych i kauczuku, jako podstawy do różnych kremów i maści ochronnych, leczniczych i kosmetycznych, a także jako dodatki do farb i lakierów, poprawiające rozlewność, wodoodporność i inne właściwości tych wytworów. Emulsje wodne wymienionych wyżej olejów, znane pod nazwą Aquasil, są stosowane do hydrofobizacji szkła, ceramiki i innych materiałów nieorganicznych.

Stwierdzono, że wymienione środki powierzchniowo czynne z grupy silikonów można wykorzystać w procesie dyspergowania pigmentów organicznych, przy czym uzyskuje się produkty o doskonałych właściwościach aplikacyjnych.

Sposobem według wynalazku dodaje się do masy reakcyjnej w czasie syntezy pigmentów, do wody używanej do płukania pigmentów po ich syntezie, do masy zawierającej pigmenty i poddawanej rozdrabnianiu lub obróbce na drodze permutoidalnego pęcznienia, ewentualnie do wody, używanej do wymywania kwasu siarkowego po procesie permutoidalnego pęcznienia albo do zawiesiny wodnej, poddawanej suszeniu w suszarce rozpyłowej, jako środki powierzchniowo czynne związki metylosilikonowe w postaci oleju, emulsji wodnej lub roztworu w rozpuszczalniku organicznym takim, jak benzen, toluen, ksylen, aromatyczne pochodne chlorowcowe itp. Korzystnym jest stosowanie 0,5–5% wagowych związku metylosilikonowego, w przeliczeniu na czystą substancję, w stosunku do łącznej masy produktu końcowego.

Postępowanie sposobem według wynalazku pozwala na skrócenie czasu rozdrabniania pigmentów o 10–30%, podwyższając o tę samą wielkość wydajność kolorystyczną procesu barwienia, przy korzystnym wpływie na żywość odcienia i równoczesnym poprawieniu tekstury pigmentów oraz obniżeniu ich liczby olejowej.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 30 części formy β ftalocyjaniny miedziowej uciera się w ugniatarce zetowej z dodatkiem 150 części soli kuchennej, rozdrobnionej do wymiarów cząstek średnio poniżej $20\ \mu\text{m}$ oraz z dodatkiem 35 części glikolu etylenowego. Po uzyskaniu określonego wyżej rozdrobnienia pigmentu dodaje się do ucieranej masy w końcowym etapie rozdrabniania roztwór oleju metylosilikonowego w ksylenie, otrzymany przez rozpuszczenie 0,3 części Silolu 350 w 3 częściach ksylenu. Po przemyciu rozdrobnionej masy od soli kuchennej i glikolu oraz po wysuszeniu i zmieleniu otrzymuje się żywy błękitny pigment o bardzo miękkiej teksturze, charakteryzujący się dobrą wydajnością kolorystyczną. Pigment ten można stosować do wyrobu farb poligraficznych i lakierów oraz do barwienia mas plastycznych.

Postępując sposobem, opisanym w przykładzie I, można zastępować ksylen, użyty do rozpuszczenia oleju metylosilikonowego, benzenem, toluenem albo aromatyczną pochodną chlorowcową.

Przykład II. 50 części pigmentu, uzyskanego na drodze kondensacji z benzydynam produktu sprzęgania zdwuazowanego antranilanu metylu z kwasem 2-hydroksy-3-naftoesowym, w postaci przemytej wodnej pasty po syntezie, miesza się z 1000 części wody oraz roztworem oleju metylosilikonowego w toluenie, uzyskanym przez rozpuszczenie 1 części Silolu 350 w 5 częściach toluenu. Całość podgrzewa się w ciągu 2 godzin, przy intensywnym mieszaniu, do temperatury 80° , po czym chłodzi się otrzymaną zawiesinę, odsącza, suszy i miele. Otrzymuje się żywy czerwony pigment, łatwo dyspergujący w środowiskach lakierniczych i poligraficznych, a także podczas barwienia mas plastycznych.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie II można zastępować toluen, użyty do rozpuszczenia oleju metylosilikonowego, benzenem, ksylenem albo aromatyczną pochodną chlorowcową.

Przykład III. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie II, przy czym zamiast roztworu oleju metylosilikonowego w toluenie stosuje się wodną emulsję oleju metylosilikonowego w postaci 3 części Aquasilu E. Otrzymuje się żywy czerwony pigment o własnościach, podanych w przykładzie II.

Przykład IV. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie II, przy czym zamiast roztworu oleju metylosilikonowego w toluenie dodaje się do wodnej pasty pigmentu mieszaninę 1000 części wody i 3 części emulsji oleju metylosilikonowego w postaci Aquasilu E. Całość miesza się intensywnie w ciągu 1 godziny, odsącza i suszy. Otrzymuje się żywy czerwony pigment o własnościach, podanych w przykładzie II.

Przykład V. 100 części formy β indantronu, stosowanej pod nazwą Błękitu pigmentowego R, poddaje się w temperaturze 40° permutoidalnemu pęcznieniu w środowisku 1500 części 75% kwasu siarkowego, aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny formy α indantronu. Otrzymaną masę wylewa się przy mieszaniu do wodnej emulsji oleju metylosilikonowego, uzyskanej z 2000 części wody i 4 części Aquasilu E. Pigment odsącza się następnie, przemycia od kwasu siarkowego i suszy. Uzyskany produkt charakteryzuje się bardzo miękką teksturą i wysoką wydajnością kolorystyczną.

Przykład VI. 100 części formy β indantronu poddaje się permutoidalnemu pęcznieniu sposobem, opisanym w przykładzie V, po czym odsącza się pigment i przemycia wodnym roztworem emulsji związku metylosilikonowego, uzyskanym przez rozpuszczenie 8 części Aquasilu E w 4000 części wody, aż do całkowitego usunięcia kwasu siarkowego, a następnie suszy. Otrzymuje się pigment, charakteryzujący się bardzo miękką teksturą, wysoką wydajnością kolorystyczną i żywym odcieniem.

Przykład VII. 30 części 4,10-dwubromoantantronu, stosowanego pod nazwą Oranżu pigmentowego RK, poddaje się ucieraniu sposobem, opisanym w przykładzie I, przy czym zamiast ksylenowego roztworu Silolu 350 dodaje się 2 części Silolu 350 bezpośrednio do ucieranej masy. Po przemyciu rozdrobnionej masy od soli kuchennej i glikolu oraz po wysuszeniu i zmieleniu otrzymuje się żywy szkarłatny pigment o wybitnie

miękkiej teksturze i wysokiej wydajności kolorystycznej. Pigment ten można stosować do wyrobu lakierów piecowych i farb poligraficznych oraz do barwienia polichlorku winylu.

Przykład VIII. Do 30 części formy α ftalocyjaniny miedziowej, zawieszonej w 270 częściach wody, dodaje się roztwór oleju metylosilikonowego w ksylenie, uzyskany przez rozpuszczenie 0,3 części Silolu 350 w 3 częściach ksylenu. Otrzymaną zawiesinę suszy się w suszarni rozpyłowej przy temperaturze 140° powietrza wlotowego i 70° powietrza wylotowego. Otrzymuje się pigment o bardzo miękkiej teksturze i wysokiej wydajności kolorystycznej, który można stosować do wyrobu farb i do barwienia mas plastycznych.

Przykład IX. Do młyna kulowego o pojemności 5 l ładuje się 40 części formy β ftalocyjaniny miedziowej, 200 części bezwodnego siarczanu sodowego, 2 części oleju metylosilikonowego i 6 kg kul mielących. Całość poddaje się mieleniu w ciągu 30 godzin. Po wymyciu siarczanu sodowego wodą i wysuszeniu uzyskanej masy otrzymuje się bardzo dobrze rozdrobnioną ftalocyjaninę miedziową w formie β , charakteryzującą się dużą siłą krycia, żywym odcieniem, bardzo miękką teksturą i dobrą dyspersyjnością w lakierach, farbach graficznych i masach plastycznych.

Przykład X. Do 20 części chlorobenzenu dodaje się 2 części chlorku kwasowego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanej, 2,5-dwuchloroaniliny z kwasem 2-hydroksy-3-naftoesowym, 1 część p-aminobenzoilo-p'-amino-o'-chloroanilidu i 0,1 część oleju metylosilikonowego. Otrzymaną masę ogrzewa się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze wrzenia, wynoszącej około 130° , w ciągu 14 godzin. Po zakończeniu procesu kondensacji zawiesinę pigmentu odsącza się na gorąco, przemywa wrzącym dwumetyloformamidem do uzyskania bezbarwnego odcieku, a następnie wodą i suszy. Otrzymuje się żywy czerwony pigment o bardzo miękkiej teksturze i wysokiej wydajności kolorystycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pigmentów organicznych o wysokim stopniu rozdrobnienia i miękkiej teksturze przez dodawanie środków powierzchniowo czynnych do masy reakcyjnej w czasie syntezy pigmentów, ewentualnie do wody używanej do płukania pigmentów po ich syntezie, do masy zawierającej pigmenty i poddawanej rozdrabnianiu lub obróbce na drodze permutoidalnego pęcznienia, ewentualnie do wody używanej do wymywania kwasu siarkowego po procesie permutoidalnego pęcznienia albo do zawiesiny wodnej poddawanej suszeniu w suszarce rozpyłowej, z n a m i e n n y t y m, że jako środki powierzchniowo czynne stosuje się związki metylosilikonowe w postaci oleju, emulsji wodnej lub roztworu w rozpuszczalniku organicznym, takim jak benzen, toluen, ksylen, aromatyczne pochodne chlorowcowe itp.

2. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że związek metylosilikonowy stosuje się w ilości 0,5–5% wagowych czystej substancji w stosunku do łącznej masy końcowego produktu.