

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 72683

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.08.1969 (P. 135606)

Pierwszeństwo: 31.08.1968 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1971

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1974

Kl. 22f,1/26

MKP C09c 1/26



Twórcy wynalazku: Everhard Gratzfeld, Eva Clausen, Günter Ott

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania dyspersji błękitu pruskiego w żywicach

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dyspersji błękitu pruskiego w żywicach.

Według znanych sposobów błękit pruski, który ma być przerabiany na pasty lub proszki, musi być płukany przez dekantację po utlenieniu. Następnie filtruje się zawiesinę błękitu w prasach filtracyjnych, płucze ponownie i albo suszy i łączy ze spoiwem przez dyspergowanie na tradycyjnych maszynach, na przykład na trójwałowych, w młynach perlekowych lub piaskowych, ugniatarkach dyspergujących i podobnych albo przerabia się dalej otrzymaną gęstą zawiesinę wodną na pasty. Wymaga to wiele czasu i dużej objętości kadzi.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu wytwarzania dyspersji błękitu pruskiego w żywicach, który umożliwiałby uzyskiwanie produktu, posiadającego w porównaniu do czystych proszków pigmentowych stosowanych do wytwarzania farb drukarskich, lakierów i podobnych tę zaletę, że można go łatwo rozpuszczać w spoiwach farb lub lakierów. Zaletą wynalazku jest bardzo dobre zdyspergowanie pigmentu w żywicy uzyskane za pomocą szybkoobrotowego mieszalnika.

Charakterystyczną cechą wynalazku jest to, że błękit pruski bezpośrednio po utlenieniu przeprowadza się z zawiesiny zawierającej kwas i sole, będące produktami reakcji, przy użyciu substancji powierzchniowo czynnych i spoiwa w pastę złożoną z roztworu — spoiwa, pigmentu — błękitu i dodatków, uwal-

2

nia od zawartych w niej elektrolitów przez dekantację z wodą, suszy i w końcu kruszy lub miele.

Przez spoiwa, a w szczególnym przypadku żywice, należy rozumieć substancje zawierające żywice, na przykład asfalt naturalny lub twarde żywice i substancje żywicopodobne, które są dobrze rozpuszczalne w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w węglowodorach.

Wytwarzanie dyspersji pigmentów żywicznych sposobem według wynalazku jest znacznie ulepszone w porównaniu z wytwarzaniem tradycyjnych proszków pigmentowych i past, gdyż usuwanie kwasu i soli z pasty wymaga o wiele mniej czasu niż dekantacja zawiesiny błękitu, a zamiast znacznej ilości kadzi potrzebny jest tylko jeden zbiornik, poza tym zaś zbyteczne są prasy filtracyjne, zaś cały czas trwania produkcji ulega poważnemu skróceniu.

Do wytwarzania produktów według wynalazku można stosować jako składnik wyjściowy uzyskaną jednym ze znanych sposobów zawiesinę błękitu pruskiego, którą wytwarza się przez wytrącenie z siarczanu żelazawego i żelazocyjanku metalu alkalicznego, starzenie przez obróbkę parą pod ciśnieniem i następnie utlenienie. Zawiesina ta zawiera w 1 litrze około 60 g błękitu pruskiego, 40 g soli pochodzących z reakcji, a mianowicie K_2SO_4 lub Na_2SO_4 , $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NaCl$, oraz około 3—5 g/l HCl . Tę zawiesinę błękitu poddaje się działaniu mieszadła szybkoobrotowego celem rozbicia utworzonych aglomeratów błękitu. Następnie dodaje się do zawiesiny

bielkitu, mieszając w dalszym ciągu za pomocą mieszadła szybkoobrotowego, roztwór składający się z żywicy, rozpuszczalnika i substancji powierzchniowo czynnej. Z punktu widzenia jakości produktu końcowego oraz szybkiego przebiegu procesu ważne jest zastosowanie optymalnego czasu mieszania i optymalnej szybkości mieszania. Działanie mieszające mieszadła musi być wystarczająco intensywne dla zapewnienia równomiernego rozbitcia mieszaniny, a nie może być zbyt intensywne i długotrwałe, aby nie spowodować zbijania się w kłaczkii układu bielkit—roztwór żywicy.

Zadaniem dodawanych substancji czynnych, na przykład organicznych związków azotu, jest zmniejszenie napięcia powierzchniowego między roztworem żywicy i wolną zawiesziną bielkitu do tego stopnia, aby było możliwe wytworzenie wiązania między hydrofilową powierzchnią bielkitu i hydrofobowym roztworem żywicy. Poza tym związek azotu wiąże część kwasu zawartego w zawieszinie bielkitu.

Z zawiesziny bielkitu i z roztworu żywicy tworzy się początkowo zawieszina złożona z bielkitu, żywicy, rozpuszczalnika i wody, zawierająca znaczną ilość kłaczków. Zawieszinę tę dopełnia się wodą w celu usunięcia kwasu i soli. Połączenie bielkit—żywica—roztwór rozpuszczalnika osiada szybko, tak że można zdekantować warstwę wodną. Następnie dopełnia się nową porcją wody, przy czym mieszanina bielkitu, żywicy i rozpuszczalnika zbija się w pastę. Następnie zlewa się wodę i znowu płucze się pastę.

Suszenie past odbywa się w urządzeniach stosowanych zazwyczaj do tego celu. Wysuszoną dyspersję pigmentu w żywicy rozpuszcza się w odpowiednich spoiwach za pomocą szybkoobrotowego mieszadła i uzyskuje się błony i drukowane wzory o znacznym połysku.

Jako substancje powierzchniowo czynne stosowane w sposób według wynalazku szczególnie przydatne okazały się: oksazolin, na przykład produkt kondensacji 2-amino-2-metylo-1,3-propanodiolu z kwasem olejowym; aminy pierwszorzędowe, na przykład abietiloamina i kokosamina; dwuaminy, na przykład dwuamina z oleju talowego; czwartorzędowe związki amoniowe; sole amin, na przykład octan dwuaminy z oleju talowego; mydła trójetanoloaminowe, na przykład produkt kondensacji trójetanoloaminy z kwasem olejowym, który jest rozpuszczalny w oleju.

Jako kombinację wymienionych związków można korzystnie stosować mieszaniny oksazolin z solami amin lub z dwuaminami.

Jako spoiwo nadające się do stosowania w sposób według wynalazku stosuje się na przykład Gilsonit — gatunek asfaltu naturalnego, zawierający żywice i asfalteny, który topi się w zakresie temperatur od 110 do 140°C, ma gęstość od 1,05 do 1,15 i twardość 2 i którego rozpuszczalność w dwusiarczku węgla wynosi powyżej 80%, lub żywicę fenolową modyfikowaną naturalnymi kwasami żywicznymi.

W poniższych przykładach wyjaśniono bliżej wynalazek.

Przykład I. 2 l zawiesziny bielkitu, zawierającej 120 g bielkitu pruskiego, 80 g soli i 8 g kwasu solnego, dysperguje się za pomocą mieszadła szybko-

obrotowego w ciągu 30 min przy szybkości obrotów wynoszącej 2000 na minutę; średnica mieszadła propelerowego wynosi 50 mm.

W 240 g 50%-owego roztworu asfaltu Gilsonit w toluenie rozpuszcza się 12 g substancji powierzchniowo czynnej — oksazolin z 2-amino-2-metylo-1,3-propanodiolu i kwasu olejowego. Ten roztwór dodaje się mieszając do zawiesziny bielkitu; czas mieszania wynosi 5 min przy 2000 obrotów na minutę.

Uzyskaną mieszaninę dopełnia się wodą. Po krótkim czasie mieszanina bielkitu, żywicy i toluenu osiada w postaci grubych płatków. Wodę zlewa się, a pozostałość dopełnia się nową porcją wody. Przy dodawaniu drugiej porcji wody do płukania mieszanina bielkitu, żywicy i toluenu zbija się w pastę. Wodę zlewa się i pastę płucze się znowu świeżą porcją wody. Stosunek bielkit pruski : żywica : rozpuszczalnik wynosi 1 : 1 : 1. Poza tym pasta zawiera wodę i część substancji powierzchniowo czynnej.

Następnie pastę homogenizuje się za pomocą szybkoobrotowego mieszadła i następnie suszy.

Przykład II. 2 l zawiesziny bielkitu, zawierającej 120 g bielkitu pruskiego, dysperguje się w ciągu 30 min za pomocą mieszadła szybkoobrotowego jak w przykładzie I. W 240 g 50%-owego roztworu asfaltu Gilsonit w toluenie rozpuszcza się 12 g mydła trójetanoloaminowego jako substancji powierzchniowo czynnej. Roztwór ten dodaje się mieszając do zawiesziny bielkitu; czas mieszania wynosi 5 min przy 2000 obrotów na minutę.

Dalsza obróbka odbywa się jak w przykładzie I.

Przykład III. 2 l zawiesziny bielkitu, zawierającej 120 g bielkitu pruskiego dysperguje się w ciągu 30 min za pomocą mieszadła szybkoobrotowego jak w przykładzie I.

W 240 g roztworu Albertolu 111 l (żywicy fenolowej modyfikowanej naturalnymi kwasami żywicznymi), rozpuszcza się 12 g oksazolin wymienionej w przykładzie I jako substancję powierzchniowo czynną. Ten roztwór żywicy dodaje się mieszając do zawiesziny bielkitu; czas mieszania wynosi 5 min przy 2000 obrotów na minutę.

Dalsza obróbka odbywa się jak w przykładzie I.

Przykład IV. 2 l zawiesziny bielkitu, zawierającej 120 g bielkitu pruskiego, dysperguje się w ciągu 30 min za pomocą mieszadła szybkoobrotowego jak w przykładzie I.

W 240 g roztworu asfaltu Gilsonit rozpuszcza się 12 g octanu dwuaminy oleju talowego jako substancję powierzchniowo czynną. Roztwór ten dodaje się mieszając do zawiesziny bielkitu; czas mieszania wynosi 5 min przy 2000 obrotów na minutę.

Dalsza obróbka odbywa się jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dyspersji bielkitu pruskiego w żywicach, znamienny tym, że bielkit pruski bezpośrednio po utlenieniu przeprowadza się z zawiesziny, zawierającej kwas i sole powstające w reakcji, w pastę ze spoiwem za pomocą dodatku substancji powierzchniowo czynnej i spoiwa, uwalnia od zawar-

tych w paście elektrolitów przez dekantację z wodą, suszy i następnie kruszy lub miele.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję powierzchniowo czynną stosuje się organiczne związki azotu z grupy oksazolin i/lub amin pierwszorzędowych i/lub dwuamin i/lub czwartorzędowych zasad amoniowych i/lub soli amin i/lub mydeł trójetanoloaminowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że spoiwo dodaje się w ilości od 10 do 80% w przeli-

czeniu na wysuszoną dyspersję pigmentu w żywicy.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że substancję powierzchniowo czynną dodaje się w ilości 1 do 30%.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako spoiwo stosuje się asfalt Gilsonit.

6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako spoiwo stosuje się żywicę fenolową modyfikowaną naturalnymi kwasami żywicznymi.