



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259936

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 B 67/04

(22) Přihlášeno 09 02 87

(21) PV 823-87.B

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 14 04 89

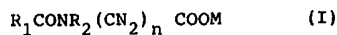
(75)

Autor vynálezu

NEČAS MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE, PLECHÁČEK VÁCLAV ing., HABŘINKA

(54) Způsob mikronizace ftalocyaninu mědi

Mikronizace ftalocyaninu mědi beta modifikace tak, že se vodná suspenze ftalocyaninu mědi o koncentraci 80 až 350 g/l mele v perlovém mlýnu za přítomnosti sloučeniny obecného vzorce I



kde R_1 je alkyl nebo alkenyl o počtu atomů uhlíku 12 až 20, R_2 je alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 4, n je 2 až 4, M je sodík nebo draslík v množství 0,5 až 40,0 g/l při teplotě 15 až 60 °C a při pH 7 až 10. Produkt mikronizace je vhodný pro využití pro polygrafické účely.

Vynález se týká způsobu mikronizace ftalocyaninu mědi beta modifikace, přičemž produkt této mikronizace je vhodný pro další úpravu do formy určené pro polygrafické účely.

Při průmyslové výrobě se získává reakcí ftalanhydridu, močoviny a chloridu měďnatého za katalytického působení molybdenanu amonného surový ftalocyanin mědi v beta modifikaci s částicemi o velikostech až 100 μm . Z nepigmentové formy se musí vyrobit produkt vyhovující požadavkům na příslušné aplikační vlastnosti, přičemž je především nutno částice surového ftalocyaninu zmenšit. To se při výrobě pigmentové formy beta modifikace ftalocyaninu mědi provádí tzv. mikronizací v perlových mlýnech a s využitím hnětacích zařízení tak, aby výsledný produkt měl primární částice o střední velikosti asi 0,05 μm .

Mikronizace ftalocyaninu mědi se provádí např. mletím za přítomnosti organického rozpouštědla /US pat. 2 556 726; 2 556 728; 2 556 730/, nebo ve vodných suspenzích /US pat. 2 816 115; 3 999 862/ s využitím perlových mlýnů, případně za přítomnosti povrchově aktivních látek /US pat. 3 775 149/. Pigmentovou beta formu lze rovněž získat mikronizací ve hnětacích /US pat. 2 982 666/.

Částice ftalocyaninového pigmentu o střední velikosti asi 0,05 μm mají snahu snižovat vysoké hodnoty volné povrchové energie tvorbou agregátů /Moilliet J., Plant D. A., J. Oil Col. Chem. Assoc. 52, 289/19 691/. Přítomnost agregátů zhoršuje dispergovatelnost pigmentů v aplikačních systémech a důsledkem je to, že se plně nevyužije vybarvovací schopnost pigmentu. Částice pigmentu se proto po mikronizaci často upravují různými pomocnými látkami, čímž se tvorba agregátů potlačí. Výběr pomocných látek se provádí s ohledem na konkrétní aplikační požadavky.

Úprava částic pigmentu s využitím pomocných látek a konečně i výsledné vlastnosti vyrobených produktů jsou výrazně ovlivňovány povrchově aktivními látkami, které se při mikronizaci používají pro usnadnění mikronizačního procesu. Tyto povrchově aktivní látky se musí buď před dalším zpracováním pigmentu (tj. před úpravou částic) odstranit, anebo - pokud se neodstraní - nesmí negativně ovlivňovat jak další zpracování pigmentu na finální formu, tak i výsledné aplikační vlastnosti produktu. Tak např. běžně používané povrchově aktivní látky založené na kondenzačních produktech formaldehydu s 1- nebo 2-naftalensulfonovou kyselinou, nebo na sulfonovaných kondenzátech fenolu, kresolu a formaldehydu, případně oxyetylované alkylfenoly, nelze použít při mikronizaci ftalocyaninu mědi, jestliže při dalším zpracování má být vyrobena finální forma určená pro polygrafii. V tomto případě tyto obvykle používané povrchově aktivní látky negativně ovlivňují vlastnosti výsledného produktu.

Podle tohoto vynálezu lze uvedené obtíže odstranit způsobem mikronizace spočívajícím v tom, že se vodná suspenze ftalocyaninu mědi beta modifikace o koncentraci 80 až 350 g/l mele v perlovém mlýnu za přítomnosti sloučeniny nebo směsi sloučenin obecného vzorce



kde R_1 je nasycený nebo nenasycený alkyl o počtu atomů uhlíku 12 až 20,

R_2 je alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 4,

n je 2 až 4,

M je Na nebo K

v množství 0,5 až 40,0 g/l při teplotě 15 až 60 $^{\circ}\text{C}$ a při pH 7 až 10.

Podle tohoto vynálezu lze mikronizovat ftalocyanin mědi vyrobený např. klasickou postupnou syntézou z ftalanhydridu, močoviny a chloridu měďnatého za přítomnosti molybdenanu amonného, přičemž reakce se provádí v prostředí trichlorbenzenu nebo bezrozpouštědlovým kontinuálním postupem při teplotách do 200 $^{\circ}\text{C}$. S výhodou lze mikronizovat ftalocyanin mědi vyrobený suchým způsobem a dále pak přečištěný např. pomocí rozpouštědel nebo zředěním kyseliny sírové.

Ve vhodném mixéru se připraví vodná suspenze ftalocyaninu mědi o koncentraci 80 až 350 g/l a sloučeniny obecného vzorce I v množství 0,5 až 40,0 g/l, případně může být použita směs těchto sloučenin. Pro mikronizaci způsobem podle tohoto vynálezu jsou vhodné např. N-metyl-N-(2-natriumkarboxyetyl)-8-heptadekanamid, N-etyl-N-(3-natriumkarboxypropyl)-hexadekanamid, případně mohou být použity kondenzační produkty hydrolyzátů bílkovin s halogenidy resp. estery vyšších alifatických kyselin atd.

Částice ftalocyaninu mědi beta modifikace se ve vodné suspenzi mikronizují za přítomnosti povrchově aktivní látky obecného vzorce I mletím s výhodou v perlových dispergátorech do dosažení požadované velikosti pigmentových částic. Mikronizace se provádí při teplotě 15 až 60 °C a při pH 7 až 10.

Mikronizačním postupem podle vynálezu se vyrobí pigmentová forma ftalocyaninu mědi beta modifikace, přičemž vodná disperze tohoto pigmentu může být upravována na produkt vhodný pro polygrafické účely, např. postupem podle čs. AO 234 629. Povrchově aktivní látka obecného vzorce I, používaná při mikronizaci ftalocyaninu mědi, nemá nepříznivý vliv na další zpracování disperze po mikronizaci ani na aplikační vlastnosti výsledného produktu. Povrchově aktivní látky, používané při mikronizaci podle tohoto vynálezu, jsou biologicky odbouratelné, takže jejich přítomnost o odpadních vodách není závadná z ekologického hlediska.

P ř í k l a d 1

Do vertikálního laboratorního perlového mlýnku (průměr nádoby 0,010 m, průměr mlecího kotouče 0,080 m) bylo předloženo 116 g vodné suspenze obsahující 25,0 g ftalocyaninu mědi beta modifikace (99,2 %), 1,5 g N-metyl-N-(2-natriumkarboxyetyl)-8-heptadekanamidu a 130 ml skleněných kuliček o průměru cca 0,6 mm. Mikronizace ftalocyaninu mědi byla prováděna při otáčkách 1 500 až 1 600 ot/min. a teplotě 45 °C, pH směsi bylo 8,1. Po dvou hodinách mletí byla mikronizace ukončena, skleněné kuličky byly odděleny na síti a ulpělá disperze byla z kuliček vymyta asi 300 ml vody. Takto naředěná disperze ftalocyaninu mědi byla podle čs. AO 234 629 zpracována na finální formu určenou pro pigmentaci hlubotiskových barev.

K suspenzi byla za míchání připuštěna během 10 minut emulze 3,5 g monoetanolamidu kyseliny olejové v 90 ml vody. Po skončeném dávkování byla směs zahřáta na 70 °C, okyselena 10 ml kyseliny chlorovodíkové (zředěné 1 : 1) a za těchto podmínek byla udržována 1 hodinu. Pak byl produkt odfiltrován, promyt horkou vodou a usušen při 90 °C.

S využitím produktu byla vyrobena hlubotisková barva a ta byla použita pro zkušební hlubotiskové nátisky. Pigmentová preparace se velmi dobře dispergovala v hlubotiskovém systému (toluen + pojivo + pomocné látky), zkušební nátisky byly kvalitní z hlediska vydatnosti i odstínu.

Pigmentová preparace vyrobená výše uvedeným způsobem z disperze získané mikronizací ftalocyaninu mědi beta modifikace za přítomnosti kondenzačního produktu formaldehydu s 2-naftalensulfonovou kyselinou byla v hlubotiskové barvě koloristicky nevyhovující.

P ř í k l a d 2

Vodná suspenze obsahující 0,6 kg ftalocyaninu mědi beta modifikace (97,1 %), 2,4 l vody a 0,050 kg kondenzačního produktu hydrolyzátu bílkovin s oleylchloridem byla předemleta na laboratorním průtočném rotorovém mlýnu Fryma (typ MK-95/R). Suspenze byla zředěna 0,6 l vody a pak byla umleta dvěma průchody perlovým mlýnem W. A. Bachofen KDL Special 0,6 l naplněným 0,48 l skleněných kuliček o průměru 0,75 mm, při obvodové rychlosti kotoučů 15 m/s. S využitím elektronového mikroskopu JEM 100 byla hodnocena velikost částic ftalocyaninu mědi v umleté disperzi. Střední velikost částic byla $D = 0,044 \mu\text{m}$, což znamená, že provedenou mikronizací bylo dosaženo požadované hodnoty.

Disperze po mikronizaci byla naředěna vodou na celkový objem 6,5 l. K této disperzi byla pak za míchání připuštěna emulze 0,065 kg monoetanolamidu živočišných kyselin a 0,007 kg di-(2-etyl-hexyl)sulfojantarátu sodného v 1,7 l vody. Směs byla vyhřátá na 70 °C, okyselena 80 ml kyseliny chlorovodíkové (1 : 1) a míchána 30 minut. Pak byl produkt zfiltrován, promyt a usušen do konstantní hmotnosti.

Výsledná pigmentová preparace vyhověla aplikačním zkouškám v ilustračním hlubotisku.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob mikronizace ftalocyaninu mědi beta modifikace vyznačený tím, že se vodná suspenze ftalocyaninu mědi beta modifikace o koncentraci 80 až 350 g/l mele v perlovém mlýnu za přítomnosti sloučeniny nebo směsi sloučenin obecného vzorce I



kde R_1 je alkyl nebo alkenyl o počtu atomů uhlíku 12 až 20,

R_2 je alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 4,

n je 2 až 4,

M je sodík nebo draslík

v množství 0,5 až 40,0 g/l při teplotě 15 až 60 °C a při pH 7 až 10.