PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 513

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :[7]

C 09 B 41/00
C 09 B 67/48
C 09 B 29/15

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-3154**

(22) Přihlášeno: **31.08.2001**

(40) Zveřejněno: **13.10.2004**
(Věstník č. 10/2004)

(47) Uděleno: **23.11.04**

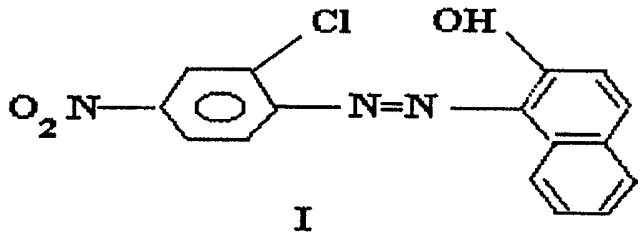
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.01.2005**
(Věstník č. 1/2005)

(73) Majitel patentu:
ALIACHEM A.S., Pardubice, CZ

(72) Původce:
Chlost Milan Ing., Pardubice, CZ
Večeře František Ing., Pardubice, CZ

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy červeného monoazopigmentu

(57) Anotace:
Způsob přípravy červeného monoazopigmentu s řízenou velikostí krystalů kopulací diazotovaného 2-chlor-4-nitroanilinu s 2-naftolem, jehož podstata spočívá v tom, že se do kopulační složky před syntézou nebo během ní přidá dispergátor na bázi alkylétersulfátu v množství 0,1 až 5,0 % hmotn., vztaženo na hmotnost připraveného pigmentu.



I

CZ 294513 B6

Způsob přípravy červeného monoazopigmentu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy červeného monoazopigmentu s řízenou velikostí primárních částic, od které se pak odvozují řízené koloristické vlastnosti při pigmentaci tiskových barev, nátěrových hmot a dalších aplikací.

Dosavadní stav techniky

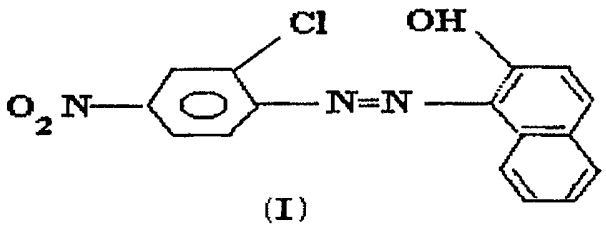
Je obecně známo, že u organických pigmentů jejich barevnost, vydatnost, brilance, stejně jako transparence či kryvost nátěrů jimi vytvořených záleží na struktuře a velikosti částic pigmentu. Konkrétně u červených pigmentů vedou příliš malé částice (pod cca 100 nm) k silně vydatnému, žlutavému a brilantnímu odstínu vybarvení, které je však málo kryvé. Takový pigment je vhodný pouze pro použití v některých tiskových barvách či metalických lacích. Naopak příliš velké částice (nad 600 nm) dávají málo kryvé a málo vydatné vybarvení, které má zpravidla modravý a kalný nádech, navíc je povrch nátěrů matný až drsný. Směsi částic velmi malých až velmi velikých pak tvoří polydisperzní pigment, který dává vybarvení značně kalné. Pro použití ve většině tiskových barev a nátěrových hmot vyhovují pigmenty o rovnoměrné velikosti části 200 až 400 nm, které poskytují vybarvení dostatečně brilantní i kryvé.

Už při přípravě pigmentu je vhodné volit způsob výroby takový, který připraví produkt o vhodné velikosti a struktuře částic přizpůsobené požadavkům zákazníka na vydatnost, kryvost a brilanci v aplikaci, pro kterou jej hodlá použít.

Červený monoazopigment (C.I. Pigment Red 4) se nejčastěji připravuje azokopulací diazotovaného 2–chlor–4–nitroanilinu s 2–naftolem v alkalickém, neutrálním či slabě kyselém prostředí. Aby kopulace hladčeji probíhala, volí se někdy méně obvyklé přímé metody („pendulum“, kontinuální s recyklem, v organických rozpouštědlech), častěji se však přidávají povrchově aktivní látky. Během téměř sta let výroby pigmentu bylo navrženo mnoho dispergátorů,při jejichž použití však zpravidla vznikají příliš jemné částice pigmentu, které snadno aglomerují. Vzniklé aglomeráty jsou nesnadno dispergovatelné, pigment tedy bývá kalný, málo vydatný a transparentní. Přídavek některých dříve navržených dispergátorů ať už kationaktivních (jak jsou soli výšemolekulárních aminů, případně kvarternizovaných), či neionogenních (jako jsou alkyl či arylpolyglykolétery) či anionaktivních (např. alkylarylsulfonany či sulfatované mastné alkoholy) sice zabrání do jisté míry tvorbě aglomerátů, případně se zlepší jejich dispergovatelnost při aplikaci, čímž vznikne pigment vydatný v brilantnější, ale málo kryvý, neboť jeho primární částice jsou stále příliš jemné. Příprava červeného monoazopigmentu je možná i kopulací 2–chlor–4–nitroanilinu s 2–naftolem v silně kyselém prostředí. Tím vznikají poměrně veliké primární částice (dobře vyvinuté jehlice), které tvoří pigment značně krytý, ale příliš málo vydatný s modravějším a kalnějším nádechem. Tomu nezabrání ani použití běžných dispergátorů shora uvedených. Z uvedeného je zřejmé, že struktura, velikost částic a tím i koloristické vlastnosti pigmentů jednotlivých značek od různých výrobců se dosti liší, a tím se liší i jejich použitelnost pro různé aplikace. Dosud známé způsoby výroby červeného monoazopigmentu neumožňují řízenou volbu velikosti a struktury částic.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy červeného monoazopigmentu vzorce I



(I)

s řízenou velikostí krystalů kopulací diazotovaného 2–chlor–4–nitroanilinu s 2–naftolem podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se do kopulační složky před syntézou nebo během ní přidá dispergátor na bázi alkylétersulfátu v množství 0,1 až 5,0 hm. % vztaženo na hmotnost připraveného pigmentu. Přídavek různého množství tohoto selektivního aditiva v uvedeném rozmezí v široké míře ovlivňuje velikost krystalů, a tím i koloristické vlastnosti pigmentu. Ve fázi syntézy napomáhá tvorbě vhodně velikých krystalů vhodného tvaru, ve fázi aplikace ve vodném laku působí jako elektrostaticky stabilizující činidlo na pigmentovou plochu, brání nabíjením pigmentových části stejného znaménka jejich flokulaci ve vodném lakovém systému, působí jako kotvy pro bazické polymerní dispergátory a tím snižuje viskozitu vysoce pigmentovaných laků. Vhodným dávkováním alkylétersulfátů do kopulace vzniká pigment, který zcela vyhovuje požadavkům na náhradu toxických anorganických pigmentů v tiskových barvách.

Příklady provedení

Příklad 1

Diazoroztok:

13,8 g 2–chlor–4–nitroanilinu 100% (0,08 mol) se míchá přes noc s 80 ml 5M HCl (0,4 mol) a 30 ml vody. Druhý den se přidá led ke snížení teploty na 0 až 3 °C. Diazotuje se rychlým přidáním (během 2 minut) 33 ml odměrného roztoku $NaNO_2$ (c($NaNO_2$)=2,5 mol/l, tj. 0,0825 mol). Reakční směs se míchá 1 hodinu při stále pozitivní reakci na kongo i KI–škrobové papírky. Pak se objem diazoroztoku upraví na 280 ml přídavkem ledu a vody, vnese se 0,3 g aktivního uhlí a po dalších 20 minutách míchání se přefiltruje. Mírný přebytek dusitanu vzniklém v čirém diazoroztoku se odstraní až těsně před kopulací mírných přídavkem kyseliny amidosulfonové.

Kopulační komponenta:

11,5 g 2–naftolu (0,05 mol) se rozpustí ve 200 ml vody přídavkem 9 ml 10M NaOH při 25 °C. K čirému roztoku se přidá 0,2 g křemeliny, 20 minut se míchá a pak překleruje. Překlerovaný roztok je vysrážen přídavkem 19 ml 5M HCl až do slabě kyselé reakce na kongo–papírkách. Objem se upraví na 500 ml a teplota na 43 °C. Do vzniklé suspenze se přidá 0,4 g dispergátoru na bázi alkylétersulfátu.

Kopulace:

Diazoroztok se přidává pod povrch suspenze pasivní komponenty během 3,5 hodiny. Kopulační teplota se udržuje na 43 °C. Po kopulaci se pigment odfiltruje a promyje vodou, pak se suší při 50 až 55 °C, výtěžek je 25,1 g.

Pigment je vhodný pro použití v rozpouštědlových nátěrových hmotách na vzduchu schnoucích, je však zejména vhodný pro vodné tiskové barvy pro potisk obalů z čerstvé i regenerované celulózy, vyhovujících i pro balení potravin. Pro účely této přihlášky byl použit jako standard pro hodnocení dalších vzorků C.I.Pigment Red 4 z následujících příkladů, připravených jiným způsobem (vydatnost vzorku z prvého příkladu je položena jako základ = 100 %, odchylka odstínu a brilance = 0, odchylka kryvosti = 0).

Příklad 2

Násada i provedení stejné jako v příkladě 1 s jedinou výjimkou – před kopulací nebyl přidán žádný dispergátor. Vznikly příliš velké krystaly – pigment je kryvý, ale modravější, kalnější a málo vydatný.

Příklad 3

Násada i provedení stejné jako v příkladě č. 1 s jedinou výjimkou – před kopulací do suspenze přesráženého 2–naftolu přidáno 0,8 g dispergátoru na bázi alkylétersulfátu. Vzniklý příliš malé krystaly – pigment je vydatný, žlutavý, brilantní, ale málo kryvý. Mohl by být vhodný pro jiný účel.

Příklad 4

Násada i provedení stejné jako u příkladu s jedinou výjimkou – 0,4 g dispergátoru na bázi alkylétersulfátu se přidá již před srážením roztoku 2–naftolu kyselinou chlorovodíkovou. Vznikají krystaly pigmentu vhodné velikosti s vhodnými koloristickými vlastnostmi pro daný účel.

Příklad 5

Násada i provedení stejné jako v příkladě 1 s jedinou výjimkou – 0,4 g dispergátoru na bázi alkylétersulfátu přidáno až po provedené kopulaci, tedy až před filtrací. Vznikl pigment s vhodnou kryvostí, ale méně vydatný, modravější a kalnější.

Další příklady opět slouží jako porovnávací – při použití jiných typů dispergátorů nevzniká pigment vhodných vlastností pro žádný dosud známý účel, produkty jsou málo kryvé, málo vydatné.

Příklad 6

Násada i provedení stejně jako v příklad 1 s jedinou výjimkou – před kopulací do vysrážené suspenze 2–naftolu přidáno 0,4 g dispergátoru na bázi výšemolekulárního alifatického aminu.

Příklad 7

Násada i provedení stejné jako v příkladě 1 s jedinou výjimkou – před kopulací do vysrážené suspenze 2–naftolu přidáno 0,4 g dispergátoru na bázi dietanolamidu kokosové kyseliny.

Příklad 8

Násada i provedení stejné jako v příkladě 1 s jedinou výjimkou – před kopulací do vysrážené suspenze 2–naftolu přidáno 0,4 g dispergátoru na bázi sulfojantaranu sodného.

Příklad 9

Násada i provedení stejné jako v příkladě 1 s jedinou výjimkou – před kopulací do vysrážené suspenze 2–naftolu přidáno 0,4 g dispergátoru na bázi sulfatovaného ricinového oleje.

Příklad 10

Násada i provedení stejné jako v příkladě 1 s jedinou výjimkou – před kopulací do vysrážené suspenze 2–naftolu přidáno 0,4 g dispergátoru na bázi kvarternizovaného alifatického aminu.

Příklad 11

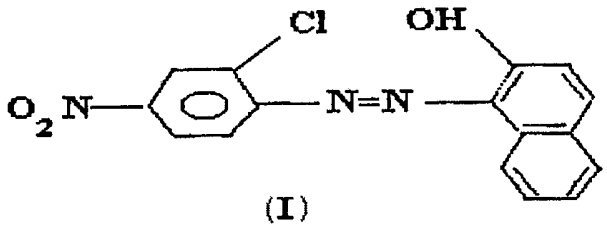
Násada i provedení stejné jako v příkladě 1 s jedinou výjimkou – před kopulací do vysrážené suspenze 2–naftolu přidáno 0,4 g dispergátoru na bázi polykondenzátu nonylfenolu s etylenoxidem.

Tabulka koloristických vlastností pigmentů připravených ve shora uvedených příkladech:

Př. č.	Vydatnost % standardu	Odstínová odchylka	Odchylka v brilanci	Odchylka v kryvosti
1	100	0	0	0
2	84,3	–1,52 modřejší	–0,8 kalnější	+1,55 kryvější
3	120,2	+1,22 žlutší	+1,31 jasnější	–1,30 méně kryvý
4	99,3	+0,35 nepatrně žlutší	–0,26 nepatrně kalnější	–0,32 téměr stejně kryvý
5	84,8	–0,69 modřejší	–1,38 kalnější	–0,02 stejně kryvý
6	64,1	–2,63 modřejší	–2,64 kalnější	–1,15 méně kryvý
7	57,4	–1,63 modřejší	– 3,50 kalnější	–1,73 méně kryvý
8	79,6	–1,13 modřejší	–1,77 kalnější	–1,85 méně kryvý
9	74,8	–1,21–modřejší	–2,02 kalnější	–1,24 méně kryvý
10	53,1	–2,63 modřejší	–3,74 kalnější	–1,03 méně kryvý
11	58,7	–2,26 modřejší	–3,05 kalnější	–1,81 méně kryvý

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy červeného monoazopigmentu vzorce I



(I)

s řízenou velikostí krystalů kopulací diazotovaného 2–chlor–4–nitroanilinu s 2–naftolem, **vyznačující se tím**, že se do kopulační složky před syntézou nebo během ní přidá dispergátor na bázi alkylétersulfátu v množství 0,1 až 5,0 % hmotn., vztaženo na hmotnost pigmentu.

1 výkres

Příklady snímků částic pigmentů pořízených transmisním elektronovým mikroskopem :

Pigment
z příkladu č. 1.

Pigment
z příkladu č. 2.

Pigment
z příkladu č. 3.

Všechny snímky pořízeny ve stejném zvětšení
(1 cm na snímku je cca 200 nm ve skutečnosti).

Konec dokumentu