

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237418**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425969**

(22) Data zgłoszenia: **19.06.2018**

(51) Int. Cl.

C09B 63/00 (2006.01)

C09B 69/00 (2006.01)

(54)

Zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2020 BUP 01/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.04.2021 WUP 08/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANNA MARZEC, Ruczynów, PL

BOLESŁAW SZADKOWSKI, Płock, PL

MARIAN ZABORSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 237418 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych.

Znane jest zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych, otrzymanych w drodze wielogodzinnej interkalacji w atmosferze azotu wodorotlenków magnezowo-glinowych solami barwników azowych, takich jak Acid Yellow 36 czy Acid Red 88, jako napełniaczy polipropylenu nadających im barwę i zwiększających ich stabilność termiczną oraz odporność na działanie promieniowania UV (czasopisma: Applied Materials & Interfaces, 2013, 5, 8991–8999, Polymer Degradation and Stability, 2014, 102, 9–14).

Z czasopisma Journal of Polymer Research, 2017, 24, 61 znane zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych, otrzymanych sposobem opisanym powyżej, jako napełniaczy poliamidu nadających mu barwę oraz poprawiających jego właściwości termiczne.

Znane jest także zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych, otrzymanych w drodze interkalacji podwójnych wodorotlenków cynkowo-glinowych organicznymi barwnikami azowymi, jako napełniaczy poli(alkoholu winylowego) w celu uzyskania barwnych, transparentnych kompozytów o poprawionych właściwościach mechanicznych (czasopisma: Materials Chemistry and Physics, 2012, 134, 392–398, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 330, 303–309), a także jako napełniaczy polistyrenu (czasopismo Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 326, 366–373).

W celu obniżenia palności kompozycji kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego stosuje się dotychczas napełniacze, takie jak nanorurki haloizytowe czy montmorylonit (czasopisma: Termochimica Acta, 2013, 557, 24–30, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 107, 1243–1249, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 103, 1039–1046) oraz środki barwiące, między innymi pochodne ftalocyjaniny (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117, 789–798).

Z kolei poprawę właściwości barierowych kompozycji kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego uzyskuje się dotychczas poprzez wprowadzenie warstwowych napełniaczy mineralnych, podczas gdy efekt kolorystyczny kompozycji otrzymuje się poprzez wprowadzenie organicznych pigmentów jako osobnych składników (czasopisma: Polymer International, 2003, 52, 1203–1208, Materials & Design, 2012, 35, 854–862, Journal of Materials Science, 2006, 41, 7341–7352).

Z opisu zgłoszenia patentowego P. 425338 znany jest sposób wytwarzania laków pigmentowych, w drodze ogrzewania organicznego barwnika azowego zawierającego w swej strukturze co najmniej jedną grupę karboksylową zdolną do reakcji z wodorotlenkiem magnezowo-glinowym, z podwójnym, warstwowym wodorotlenkiem magnezowo-glinowym o stosunku procentowym zawartości tlenku glinu Al_2O_3 do tlenku magnezu MgO od 20:80 do 80:20, w temperaturze 60–90°C w czasie 2–3 godziny, a następnie na wyodrębnienia produktu tej reakcji przez odsączenie i suszenie w temperaturze 55–90°C przez 12 godzin, przy użyciu barwnika organicznego w ilości 10–35% wagowych w stosunku do masy nośnika.

Zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych, otrzymywanych w drodze ogrzewania organicznego barwnika azowego zawierającego w swej strukturze co najmniej jedną grupę karboksylową zdolną do reakcji z wodorotlenkiem magnezowo-glinowym, z podwójnym, warstwowym wodorotlenkiem magnezowo-glinowym o stosunku procentowym zawartości tlenku glinu Al_2O_3 do tlenku magnezu MgO od 20:80 do 80:20, przy użyciu barwnika w ilości 10–35% wagowych w stosunku do masy nośnika, w temperaturze 60–90°C w czasie 2–3 godziny, a następnie wyodrębnienia produktu tej reakcji przez odsączenie i suszenie, według wynalazku polega na tym, że laki te stosuje się jako napełniacze kompozycji polimerowej kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego nadające tej kompozycji barwę i jednocześnie obniżające jej palność oraz przepuszczalność par i gazów, w ilości 3–10 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego.

Zaproponowane w zgłoszeniu laki pigmentowe mogą stanowić korzystną alternatywę dla tradycyjnych napełniaczy kompozycji kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, ponieważ efektywniej obniżają palność tych kompozycji w porównaniu z napełniaczami stosowanymi dotychczas i jednocześnie zapewniają dobre właściwości barierowe i atrakcyjny kolor tych kompozycji. Kompozycja polimerowa kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierająca jako napełniacz wyżej opisane laki pigmentowe może znaleźć zastosowanie do produkcji barwnych wyrobów polimerowych, które dodatkowo będą charakteryzowały się obniżoną palnością i wzmocnioną barierowością.

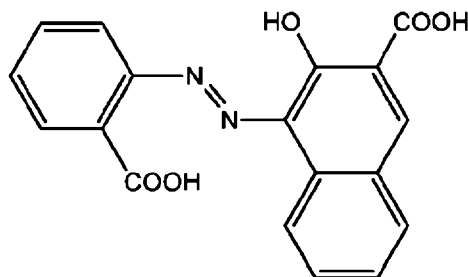
Technologia otrzymywania stosowanych kompozytowych laków pigmentowych jest znacznie prostsza niż technologia otrzymywania laków pigmentowych stosowanych dotychczas jako napełniacze polimerów. Ze względu na dużą różnorodność barwników azowych, zastosowanie laków pigmentowych

barwników azowych jako napelniaaczy kompozycji polimerowych kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego umożliwia otrzymanie barwnych wyrobów polimerowych o szerokiej gamie kolorystycznej.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek przedstawiający wykres ilustrujący właściwości barierowe kompozycji otrzymanych w przykładach I–III. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

P r z y k ł a d I

Do przygotowania kompozycji polimerowej użyto lak pigmentowy sporządzony z organicznego barwnika azowego o wzorze



oraz podwójnego wodorotlenku warstwowego magnezowo-glinowego o nazwie handlowej Pural 20, (firmy Sasol), o stosunku procentowym zawartości $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}$ 80:20, zawierającego między warstwami wodorotlenków metali cząstki wody i aniony węglanowe. W celu otrzymania laku w zlewce zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz system grzewczy umieszczono 9 g podwójnego wodorotlenku warstwowego magnezowo-glinowego Pural 20 oraz 200 cm^3 wody. W trakcie mieszania zawartości zlewki w temperaturze $20\text{--}25^\circ\text{C}$ wprowadzono 1 g barwnika organicznego, a następnie podniesiono temperaturę do 80°C . Po osiągnięciu zadanej temperatury reakcję prowadzono przez 2 godziny, po czym otrzymany produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, wielokrotnie przemyto na sączku wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze $50\text{--}90^\circ\text{C}$ w czasie 12 godzin.

Następnie przygotowano kompozycję polimerową o składzie:

kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	– 100 części
siarka	– 2 części,
merkaptobenzotiazol	– 2 części,
tlenek cynku	– 5 części,
stearyna	– 1 część,
otrzymany lak pigmentowy Pural 20/barwnik azowy	– 3 części.

Dokonano pomiaru właściwości reometrycznych kompozycji, po czym kompozycję poddano wulkanizacji w temperaturze 160°C i następnie zbadano jej właściwości barierowe, mechaniczne oraz palność.

Sporządzono również kompozycję elastomerową porównawczą nie zawierającą laku pigmentowego o składzie:

kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	– 100 części
siarka	– 2 części,
merkaptobenzotiazol	– 2 części,
tlenek cynku	– 5 części,
stearyna	– 1 część,

z której dokonano pomiaru właściwości reometrycznych tej kompozycji, po czym kompozycję poddano wulkanizacji w temperaturze 160°C i następnie zbadano jej właściwości barierowe, mechaniczne oraz palność.

Wartości indeksu tlenowego oraz właściwości mechaniczne obu kompozycji przedstawiono w tabelicy, natomiast właściwości barierowe kompozycji przedstawiono w postaci wykresu na rysunku.

P r z y k ł a d II

Przygotowano kompozycję polimerową o składzie:

kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	– 100 części
siarka	– 2 części,

merkaptobenzotiazol	– 2 części,
tlenek cynku	– 5 części,
stearyna	– 1 część
lak pigmentowy Pural 20/barwnik azowy, otrzymany jak w przykładzie I	– 5 części,

Dokonano pomiaru właściwości reometrycznych kompozycji, po czym kompozycję poddano wulkanizacji w temperaturze 160°C i następnie zbadano jej właściwości barierowe, mechaniczne oraz palność.

P r z y k ł a d III

Przygotowano kompozycję polimerową o składzie:

kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	– 100 części
siarka	– 2 części,
merkaptobenzotiazol	– 2 części,
tlenek cynku	– 5 części,
stearyna	– 1 część,
lak pigmentowy Pural 20/barwnik azowy, otrzymany jak w przykładzie I	– 10 części,

i dalej postępowano jak w przykładzie II.

Wartości indeksu tlenowego charakteryzującego palność kompozycji otrzymanych w przykładach I-III wyznaczono na podstawie wzoru:

$$O_1 = O_2 / (O_2 + N_2) \cdot 100\%,$$

gdzie O_1 oznacza wskaźnik tlenowy, O_2 oznacza graniczną zawartość tlenu w mieszaninie z azotem, N_2 oznacza zawartość azotu w mieszaninie zawierającą graniczną zawartość tlenu.

T a b e l a

Przykład kompozycji	Indeks tlenowy [%]	$S_{E100\%}$ [MPa]	TS [MPa]	E_b [%]
Porównawcza I	26.5	1.3	4.8	708
Przykład I	28.3	1.5	5.0	694
Przykład II	29.3	1.6	5.2	650
Przykład III	29.8	1.9	6.1	626

w które S_{E100} oznacza naprężenie względne przy wydłużeniu 100%, TS oznacza wytrzymałość na rozciąganie, natomiast E_b oznacza wydłużenie względne.

Właściwości barierowe kompozycji otrzymanych w przykładach I-III zilustrowano na wykresie przedstawionym na rysunku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych, otrzymywanych w drodze ogrzewania organicznego barwnika azowego zawierającego w swej strukturze co najmniej jedną grupę karboksylową zdolną do reakcji z wodorotlenkiem magnezowo-glinowym, z podwójnym, warstwowym wodorotlenkiem magnezowo-glinowym o stosunku procentowym zawartości tlenu glinu Al_2O_3 do tlenu magnezu MgO od 20:80 do 80:20, przy użyciu barwnika w ilości 10–35% wagowych w stosunku do masy nośnika, w temperaturze 60–90°C w czasie 2–3 godziny, a następnie wyodrębnienia produktu tej reakcji przez odsączenie i suszenie, jako napelniaczy kompozycji polimerowej kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego nadających tej kompozycji barwę i jednocześnie obniżających jej palność oraz przepuszczalność par i gazów.
2. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że laki scharakteryzowane w zastrz. 1 stosuje się w ilości 3–10 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego.

Rysunek

