



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 532

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 10 78
(21) PV 6379-78

(51) Int. Cl.³ C 09 B 67/46
B 01 F 3/12

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 09 83

(75)
Autor vynálezu

KOŽENÝ MILAN ing., ČEJKA KAREL ing., LATINÁK JOSEF ing.ČSc.,
PARDUBICE

(54)

Způsob sledování změn disperzity barevných pigmentů

1

Vynález se týká způsobu nepřímého sledování změn disperzity, barevných pigmentů, tj. změn velikosti částic a jejich rozdělení podle velikosti, ze změn barevnosti stabilizovaných disperzí v kapalině.

Disperzita pigmentu ovlivňuje koloristické vlastnosti barevných pigmentů, zejména jejich vydatnost, čistotu a tón. Stanovení velikosti částic a jejich rozdělení podle velikosti se provádí sedimentačními vahami, je-li velikost částic alespoň v desítkách μm . Metoda je časově velmi náročná a u částic rozměrů v μm až ve zlomcích μm prakticky nepoužitelná, protože doby sedimentace činí až stovky hodin. Zrychlení sedimentace se docílí v gravitačním poli různých typů odstředivek, zejména diskových. Oddělení frakcí částic určitého oboru velikostí a úplné stanovení distribuční křivky je technicky i časově náročné, navíc musí být v každé frakci stanoven obsah barevného pigmentu další vhodnou analytickou metodou. Velikosti částic, rozdělení podle velikosti a tvar částic barevných pigmentů je možno určit elektronovým mikroskopem. Pro průběžné sledování podmínek, za nichž se získají barevné pigmenty vhodné disperzity a koloristických vlastností například srážením, dezintegrací nebo pro sledování změn způsobených například rekrystalizací jsou uvedené metody velmi zdlouhavé a pracné.

Nevýhody uvedených metod, zejména časovou náročnost odstraňuje způsob sledování změn disperzity barvených pigmentů podle tohoto vynálezu, založený na tom, že se proměří průběh spektra disperze barevného pigmentu v kapalině s výhodou ve vodě za přídavku dispergátoru, v oboru vlnových délek 390 až 840 nm a pak se matematicky zhodnotí.

Hodnocení je založeno na poznatku, že disperze barevných pigmentů o velikosti částic v desítkách až zlomcích um stabilizované dispergátorem vykazují lineární závislost na koncentraci, tj. řídí se obdobně jako roztoky Lambert-Beerovým zákonem při koncentracích jednotek až desítek mg na litr. Se změnou disperzity, tj. se zmenšováním velikosti částic, se mění spektrum disperze ve viditelné oblasti tak, že charakteristické pásy se zužují a maxima absorpce se posunují k nižším vlnovým délkám. Změní se barevnost disperze, přičemž změny lze vyjádřit kolorimetrickými veličinami a provést srovnání s hodnotami typové disperze. Stav disperze barevného pigmentu o určitém rozdělení velikosti částic a při vhodném obsahu krystalových modifikací je v barevném prostoru charakterizován bodem, jehož polohu určují trichromatické složky X, Y, Z a z nich odvozené veličiny. Ke sledování změn barevnosti vyvolaných změnou disperzity barevných pigmentů v pastách a disperzích jsou zvláště výhodné kolorimetrické veličiny nezávislé na koncentraci pigmentu, již lze někdy jen obtížně přesně stanovit - těmito veličinami jsou zejména komplementární trichromatické souřadnice x' , y' nebo poměry absorpce při zvolených vlnových délkách ve spektru disperze. Komplementární trichromatické souřadnice se vypočítají z absorpce změřených v rozmezí 380 až 770 nm v ekvidistančních intervalech 5 až 20 nm ze vztahu:

$$R' = \sum_{380}^{770} S_{\lambda} \cdot A_{\lambda} \cdot \bar{r}_{\lambda} \cdot \Delta\lambda$$

kde A je absorpce, R' je komplementární trichromatická složka X' , Y' , Z' ; S je relativní spektrální složení světelného zdroje, $\bar{r}$ jsou komplementární trichromatické činitele $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ (uvádí např. ČSN 011 718), $\Delta\lambda$ je interval vlnových délek.

Z hodnot X' , Y' , Z' se vypočítávají komplementární trichromatické souřadnice

$$x' = \frac{X'}{X' + Y' + Z'} \quad (4)$$

$$y' = \frac{Y'}{X' + Y' + Z'} \quad (5)$$

Při použití poměru absorpce například zvoleného minima A_1 a maxima A_2 , A_3 ve spektru disperze se vypočítá poměr A_2/A_1 dále označený P a A_3/A_1 dále značený R nebo případně poměr A_3/A_2 .

Změny disperzity lze vyjádřit nepřímo rozdíly veličin charakterizujících barevnost disperze pigmentů, tj. $\Delta x'$, $\Delta y'$ nebo ΔP , ΔR a průběh změn lze vyjádřit v rovině $x - y$ nebo $P - R$ spojitou empirickou funkcí, již může být například polynom 2. stupně:

$$y' = F(x') \quad (6)$$

$$y' = B_2 \cdot x'^2 + B_1 \cdot x' + B_0 \quad (6a)$$

Z empirické závislosti (6) lze vypočítat hodnoty x' , y' respektive P , R nejbližší hodnotám disperze zvoleného typu a hodnoty odchylek $\Delta x'$, $\Delta y'$ nebo ΔP , ΔR . Lze také odvodit závislost veličin x' , y' nebo P , R na další proměnné - obecně q - již může být například čas při rekrytalizaci nebo dezintegraci barevného pigmentu a vyjádřit tuto závislost empirickými funkcemi

$$y' = G/q/ \quad /7/$$

$$y' = H/q/ \quad /8/$$

a z těchto rovnic vypočítat podmínky, za nichž disperze vzorku sledovaného pigmentu se nejvíce přiblíží disperzi typu v prostoru x' , y' , q nebo P , R , q , z čehož plyne také obdobná disperzita obou systémů, tj. podobná velikost částic a rozdělení částic podle velikosti. Matematicky lze vyjádřit závislost x' , y' a x , y , q pomocí vektorů. Způsob řešení záleží na dostupné výpočetní technice, k orientačnímu sledování změn postačí grafické znázornění. Metoda neposkytuje absolutní velikosti částic a distribuční závislosti, je však výhodná pro sledování změn.

Pokud při změně disperzity pigmentu dochází současně ke vzniku směsi krystalových modifikací nebo se mění jejich poměr, je změna barevnosti disperze výslednicí obou faktorů. Také v tomto případě lze sledovat stanovením změn barevnosti např. průběh mletí barevného pigmentu, vychází-li se ze vzorků se stejným počátečním poměrem modifikací. Při stejné technologii zpracování lze srovnávat vzorky různého původu nebo sledovat změny vyvolané u téhož výchozího vzorku změnou technologie zpracování.

Pro objasnění podstaty vynálezu jsou uvedeny následující příklady:

Příklad 1

Z mleté pasty ftalocyaninu mědi β -modifikace byly v časových intervalech odebírány vzorky a navážky odpovídající obsahu sušiny cca 0,02 g/l byly dispergovány v 1 % vodném roztoku neionogenního dispergátoru. U takto připravených disperzí měřeny absorbance v oboru 390 až 840 nm po 10 nm, pomocí vztahů (1) až (5) vypočteny hodnoty x' , y'

t	1,00	2,00	4,00	6,00
x'	0,3748	0,3901	0,4192	0,4292
y'	0,2722	0,2768	0,2935	0,3000

a funkce

$$y' = f/x' \quad (a)$$

$$x' = g/t/ \quad (b)$$

$$y' = h/t/ \quad (c)$$

kde t je doba mletí v hodinách jako kvadratická regrese. Metodou iterací byly pak vypočteny souřadnice x'_n , y'_n a časy t'_{xn} , t'_{yn} nejbližší bodu disperze zvoleného typu mletého stejným způsobem jako vzorky.

typ:	$x' = 0,4358$	$y' = 0,3046$	$t_{exp.} = 7,25$ h
výchozí vzorek:	$x' = 0,3901$	$y' = 0,2768$	$t_1 = 2,00$ h
vypočtené hodnoty:	$x'_n = 0,4361$	$y'_n = 0,3051$	

205 532

$$\begin{aligned}
 \Delta x'_n &= -0,0003 & \Delta y'_n &= -0,0005 & \Delta \text{celk.} &= 0,0006 \\
 t_{xn} &= 7,17 \text{ h} & t_{yn} &= 7,37 & \varnothing t_n &= 7,27 \text{ h} \\
 \Delta t &= t_{\text{exp}} - \varnothing t_n \\
 \Delta t &= -0,02 \text{ h tj.} & & & & - 0,3 \%
 \end{aligned}$$

Odchylky takto vypočtené doby mletí - obecně proměnné q - se pohybují od 1 do 5 %.
V průběhu mletí nedošlo ke změně krystalové modifikace.

Příklad 2

Vzorky z mletí chlorovaného italcyaninu mědi byly dispegovány do 1% vodného roztoku neionogenního dispergátoru a byla proměřena jejich spektra jako v příkladu 1. Vypočteny hodnoty x' , y' a poměry absorbancí prvního minima A_1 a dvou maxim A_2 , A_3 pásů spektra a stanoveny poměry $A_2/A_1 = P$ a $A_3/A_1 = R$

t	1,00	2,00	3,17	4,00
x'	0,3040	0,3081	0,3121	0,3161
y'	0,2212	0,2191	0,2172	0,2160
P	3,938	4,173	4,462	4,716
R	3,482	3,596	3,736	3,865

a vypočteny nelineární regrese pro x' , y' , t jako v příkladu 1 a obdobně příslušné regrese pro P , R a t . Z nich byly vypočteny hodnoty x'_n , y'_n , t_n a P_n , R_n nejblíže bodu disperze typu o parametrech:

$$\begin{aligned}
 \text{typ: } x' &= 0,3269 & y' &= 0,2156 & t_{\text{exp}} &= 5,00 \text{ h} \\
 P &= 5,049 & R &= 4,048
 \end{aligned}$$

Při výchozí disperzi vzorku s parametry

$$x'_1 = 0,3040 \quad y'_1 = 0,2212 \quad t_1 = 1,00 \text{ h}$$

bylo výpočtem v komplementárních trichromatických souřadnicích nalezeno

$$\begin{aligned}
 x'_n &= 0,3270 & y'_n &= 0,2163 & \varnothing t_n &= 4,85 \text{ h}
 \end{aligned}$$

$$\Delta x'_n = -0,0001 \quad \Delta y'_n = -0,0007 \quad \Delta \text{celk.} = 0,0007$$

$$\Delta t = t_{\text{exp}} - \varnothing t_n$$

$$\Delta t = +0,15 \text{ h tj.} + 3,0 \%$$

Pro poměry absorbancí P , R a pro výchozí vzorek disperze s parametry

$$P_1 = 4,173 \quad R_1 = 3,596 \quad t_1 = 2,00 \text{ h}$$

nelze no

$$\begin{aligned}
 P_n &= 5,010 & R_n &= 4,059 & \varnothing t_n &= 5,07 \text{ h}
 \end{aligned}$$

$$\Delta P = 0,039 \quad \Delta R = -0,011 \quad \Delta \text{celk.} = 0,041$$

$$\Delta t = t_{\text{exp.}} - \varnothing t_n$$

$$\Delta t = -0,107 \text{ h tj.} - 1,4 \%$$

PŘEDMĚT VYVÝNÁLEZU

1. Způsob sledování změn disperzity barevných pigmentů, vyznačující se tím, že z disperze, vzniklé technologickým postupem se rozptýlením v kapalině s výhodou ve vodě s přídavkem dispergátoru připraví stabilizovaná disperze, jejíž spektrum se proměří ve viditelné oblasti, při čemž barevnost disperze, která nepřímo charakterizuje stav pigmentu v disperzi, se vyjádří kolorimetrickými veličinami, zejména nezávislými na koncentraci pigmentu, jako jsou komplementární trichromatické souřadnice x' , y' a poměry absorbancí ve spektru disperze a změny stavu pigmentu, především změny disperzity a možné změny krystalové modifikace, projevující se změnami barevnosti, se vyjádří empirickou funkcí.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že průběh změn barevnosti, odpovídající změnám disperzity pigmentu a možným změnám krystalové modifikace se vyjádří v závislosti na další proměnné zejména na čase empirickou prostorovou funkcí a průběh změn stavu barevného pigmentu nepřímo charakterizovaný změnou barevnosti sleduje v závislosti na této proměnné.^{se}