



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217237

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 06 81
(21) (PV 4204-81)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 67/48
C 09 B 3/00

(40) Zveřejněno 26 02 82
(45) Vydáno 15 03 85

(75)

Autor vynálezu

SLAVÍK VLASTIMIL ing. CSc., PARDUBICE, BABEJOVÁ HELENA, CHRUDIM

(54) Způsob přípravy jemné monodisperzní alfa-modifikace indanthronu

Příprava jemné monodisperzní alfa-modifikace indanthronu rozpouštěním indanthronu v kyselině sírové tak, že se indanthron rozpustí v kyselině sírové na homogenní roztok, který se srazí mísením s vodou či zředěnou kyselinou sírovou za vzniku suspenze indanthronu v kyselině sírové 50 až 60%, tvořené jeho nestabilní, popřípadě částečně stabilní modifikací, a tato suspenze se míchá při teplotě 20 až 150 °C do vzniku homogenní stabilní alfa-modifikace.

Takto zpracovaný pigment je výborným barvivem pro kypové barvení bavlněných textilních materiálů.

Předmětem vynálezu je postup přípravy jemné monodisperzní alfa-modifikace indanthronu. Postupem lze převést libovolnou fyzikální formu indanthronu na uvedenou modifikaci, vhodnou pro další zpracování na pigment, případně snadno dispergující formy kypového barviva.

Indanthron patří mezi nejstarší syntetická barviva. Kromě stále trvajícího velkého významu pro kypové barvení bavlněných textilních materiálů, nachází v současnosti uplatnění jako kvalitní a vysoce stálý pigment velmi atraktivního odstínu a s širokými možnostmi aplikace. Převedení produktů syntézy této látky na pigmentovou formu je poměrně náročným pochodem. Z údajů literatury vyplývá, že této otázce v minulosti byla a do současnosti je věnována značná pozornost v řadě výzkumných a průmyslových pracovištích. Nejlépe propracovaným a dle praktických zkušeností patrně nejúčelnějším postupem, vedoucím k fyzikální formě indanthronu použitelné jak pro finální úpravu na pigment, tak jiné aplikační formy, je proces rekrystalizace nestabilních beta- nebo gama-modifikací. Tento postup byl v podstatě vypracován chemicky německých barvářských firem již ve 30. letech. Lze jej charakterizovat těmito stupni:

a) Vytvoření nestabilní modifikace (beta rozpuštěním výchozí látky v koncentrované kyselině sírové a vlitím do značného nadbytku studené vody, případně gama redukcí výchozí látky ve vodně-alkalickém prostředí na roztok leukosloučeniny a reoxidací vzduchem při nízké teplotě).

b) Izolace nestabilní modifikace (filtrace, promytí, usušení).

c) Rozptýlení nestabilní modifikace ve specifickém rozpouštědlovém systému (vybraná organická rozpouštědla, jejich směsi, zředěné anorganické kyseliny atp.) a míchání tohoto systému při definované teplotě do úplné rekrystalizace.

d) Izolace pigmentu z rozpouštědlového systému.

Původní postup se vyznačuje několika nevýhodami. Hlavní komplikací je nutnost izolace nestabilní modifikace v suchém stavu. Tato operace je pracná, časově a energeticky náročná a zejména negativně ovlivňuje kvalitu produktu. Při sušení nedokonale krystalických forem dochází k částečné agregaci jejich primárních částic, vzniklé agregáty rekrystalují velmi obtížně a nedokonale, takže jsou příčinou prodlužování této fáze zpracování, a zejména znemožňují reprodukovatelné dosažení optimální kvality. Vzhledem k těmto nedostatkům je i v současnosti na různých pracovištích hledána možnost úpravy původního postupu, kterou by uvedené nedostatky byly pokud možno eliminovány. Tak např. v postupu dle DAS 2 705 107 je zahrnuto přidávání organických redukčních činidel typu hydroxylaminu, hydrazinu, močoviny, formaldehydu, jejich derivátů a j. k suspenzi rekrystalované nestabilní modifikace ve zředěné kyselině sírové. Tato úprava zlepšuje dle údajů autorů kvalitu produktu rekrystalizace a její reprodukovatelnost. Dle DOS 2 540 739 lze rekrystalizaci beta-modifikace provádět výhodně zahříváním její vodné suspenze v přítomnosti kationaktivních tenzidů. Tímto způsobem je sice možno se vyhnout sušení polotovaru, rekrystalizace je však méně dokonalá.

Nyní bylo nalezeno, že nedostatky uvedeného postupu lze odstranit jeho úpravou, která je předmětem tohoto vynálezu. Úprava je založena na zjištění, že nestabilní beta-modifikaci indanthronu lze připravit i za podstatně odlišných podmínek, než jsou dosud v literatuře striktně uváděny. Rozhodující parametry srážení (způsob srážení, výsledná koncentrace kyseliny a teplota při srážení) lze totiž upravit tak, aby vznikla suspenze nestabilní modifikace v kyselině sírové, jejíž koncentrace a poměr mezi obsahem pevné a kapalné fáze jsou vhodné přímo pro rekrystalizaci. Výhody takto upraveného postupu jsou:

a) Dochází k lepšímu využití resp. úsporám kyseliny sírové v technologickém procesu, neboť kyselina sírová použitá k přípravě beta-modifikace slouží přinejmenším z větší části i jako médium při rekrystalizaci.

b) Dochází k energetickým úsporám, neboť proces rekrystalizace je kratší než při použití suchého polotovaru.

c) Produkt se vyznačuje výrazně lepšími barvářskými vlastnostmi - lepším odstínem, vyšší brilancí a vydatností.

d) Lze dosáhnout úplné rekrystalizace i při mírnějších podmínkách, takže lze lépe přizpůsobit proces požadavkům na produkt, tj. v širších mezích lze měnit velikost částic.

e) Za vhodně upravených podmínek lze postupem připravit indanthron ve formě, která bez dalších mechanických úprav (mletí) vyhovuje pro finální úpravu na snadno dispergující formu kypového barviva.

f) Nalezený postup je vzhledem ke snížené spotřebě kyseliny sírové ekologicky výhodnější než původní.

Podmínkou úspěšného zpracování indanthronu na kvalitní produkt je dostatečná čistota výchozí substance. Vyhovuje např. produkt získaný vysrážením síranu z roztoku surového indanthronu v kyselině sírové zředěním tohoto roztoku na cca 91% kyselinu a odfiltrováním vzniklých krystalků od rozpuštěných nečistot. Silně kyselou pastu je vhodné použít přímo k dalšímu zpracování.

Prvním stupněm postupu dle tohoto vynálezu je příprava homogenního roztoku indanthronu v kyselině sírové. K tomu je nezbytné použít dostatečné množství kyseliny vhodné koncentrace. Použití kyseliny o nižší koncentraci než cca 93 % je nevýhodné vzhledem k její velké spotřebě a možnosti nežádoucí tvorby krystalků síranu indanthronu. Při podstatně vyšších koncentracích kyseliny a zejména za zvýšené teploty existuje naopak reálné nebezpečí částečné sulfonace zpracované látky, což je rovněž naprosto nežádoucí jev. Nejvýhodnější jsou koncentrace od 95 do 100% kyseliny sírové. I když lze poměr mezi množství indanthronu a kyseliny sírové při přípravě roztoku volit v relativně širokých mezích, hospodárné a dobře zpracovatelné jsou roztoky, při jejichž přípravě bylo použito na jeden hmotnostní díl indanthronu 8 až 10 hmotnostních dílů 100% kyseliny sírové. Teplota při rozpouštění, zejména pokud se koncentrace kyseliny pohybuje u horní hranice předepsaného rozmezí, by neměla překročit 45 °C.

Připravený homogenní roztok je v dalším stupni srážen tak, že se za vymezených podmínek dává do vypočteného množství vody, případně zředěné kyseliny sírové. I u tohoto stupně lze volit jednotlivé parametry v relativně širokých mezích, aniž by tím byly podstatně ovlivněny koloristické vlastnosti výsledných produktů. Dále uvedené podmínky poskytují největší jistotu dosažení vysoké kvality výrobku.

Pro vlastní srážení je důležité dokonalé a rychlé rozptýlení dávkovaného roztoku v ředící kapalině. Pro tuto operaci, která je obvyklá i při výrobách jiných pigmentů, byla vyvinuta speciální zařízení (směšovače atp.). V daném případě není jejich použití nezbytné, pokud se roztok dává do intenzivně a dokonale míchané suspenze. Pro dosažení rovnoměrného rozptýlení vznikajících částic je výhodné uspořádání zaručující co nejmenší rozdíl mezi koncentracemi kyseliny sírové v suspenzi a v roztoku, a co nejmenší změnu tohoto rozdílu v průběhu celého procesu ředění. Z tohoto hlediska je výhodné dávkování roztoku do zředěné kyseliny sírové co nejvyšší koncentrace. Je však možno použít i vodu, zejména při použití zařízení zaručujícího rychlé a dokonalé smísení obou složek.

Udržování teploty ředěné suspenze při dávkování síranu indanthronu na konstantní úrovni okolo 0 °C zaručuje dokonalé oddělení fáze vzniku nestabilní modifikace od fáze rekrystalizace, lepší možnost řízení obou stupňů optimálním způsobem a tím vysokou homogenitu produktu. Prakticky jsou použitelné i postupy, při nichž teplota při ředění je vyšší, maximálně taková, že dosahuje úrovně předepsané pro následující stupeň. Při těchto extrémních pod-

mínkách bývá po ukončení srážení produkt z větší části převeden na stabilní alfa-modifikaci.

Ve stadiu rekrystalizace je významným parametrem teplota, při níž změna fyzikální formy probíhá. Určuje do značné míry velikost a charakter vznikajících částic a tím i koloristické vlastnosti produktu. I když výsledek závisí i na jiných faktorech, jako je míchání a čistota zpracovávané látky, v níže doporučené oblasti koncentrací kyseliny lze získat polotovary nejlépe zpracovatelné na pigmentové finální formy rekrystalizací při 50 až 100 °C. Při nižších teplotách jsou získávány malé a obtížně stabilizovatelné částice (vhodné spíše pro zpracování na finální formy kypových barviv), proces trvá delší dobu. Naopak nad 100 °C vznikají jehlicovité částice, z nich upravené pigmenty se vyznačují červenějším a kalnějším odstínem a nižší barevnou vydatností. Rekrystalizace při takto zvýšených teplotách je proto doporučitelná jen při zvláštních požadavcích např. na odstín pigmentu.

Koncentrace kyseliny sírové pro stadium rekrystalizace je upravována na požadovanou hodnotu v předchozím stupni. Ve shodě s dříve citovanými údaji o původní úpravě postupu je doporučitelné rozmezí 65 až 76% kyseliny sírové. Optimální průběh byl pozorován při práci v 68 až 75% kyselině. Opatrnost je nutná zejména u horní hranice koncentrací, neboť její překročení, např. v důsledku nepřesnosti analýzy, může být příčinou vzniku nepoužitelné delta-modifikace.

Dobu rekrystalizace je vhodné určit dle mikroskopického sledování průběhu. Při vhodném uspořádání postačuje k ukončení 5 až 8 hod.

Vzhledem k viskozitě suspenze vzniklé při rekrystalizaci a vysokému obsahu kyseliny sírové, je výhodné před následující filtrací tuto směs zředit vlitím do vody. Doporučuje se pouze takové naředění, aby směs byla dobře a pokud možno bezpečně zpracovatelná na filtračním zařízení určeném k této operaci. Stupeň naředění neovlivňuje kvalitu produktu a koncentrovanější filtráty vyžadují méně energie při zahušťování k dalšímu zpracování. Do vody je výhodné přidat mírné redukční činidlo, např. síran železnatý, k eliminaci případných vedlejších oxidačních účinků kyseliny sírové na indanthron.

Filtrační koláč se po ukončení filtraci promývá vodou, nejlépe do vymizení síranových iontů z promývacích vod, takže získaná pasta je vhodná pro různé způsoby finální úpravy, jak na pigmenty, tak kypové barviva.

Kromě indanthronu lze tímto postupem zpracovat na pigmentovou formu i jeho substituční deriváty (např. chlorindanthron), podmínky zpracování (teplotu a koncentraci kyseliny sírové při botnání) je nutno upravit.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

10 dílů přečištěného indanthronu se za míchání a při počáteční teplotě 20 až 30 °C vnese do 100 dílů 98% kyseliny sírové. Po dokonalém rozpuštění, které, pokud se směs nezahřívá, trvá obvykle 2 až 4 hod, se získaný roztok vysráží nakapáním do dokonale míchané zředěné kyseliny sírové, připravené smísením 65 dílů 98% kyseliny a 59,6 dílu vody. Teplota během srážení se chlazením udržuje na 0 až 5 °C. Vzniklá suspenze se po 1 hodině míchání při samovolně stoupající teplotě pozvolna zahřeje na 80 až 85 °C a při této teplotě se míchá do úplné rekrystalizace, zpravidla 6 až 8 hod. Po ochlazení na 60 °C se vlije do čerstvě připraveného roztoku 10 dílů krystalického síranu železného v 1 000 dílech vody, 30 min se míchá a poté filtruje. Dokonalým promytím se získá vodná pasta pigmentu vhodná pro finální úpravu. Tak např. po rozdispergování ve vodě lze přidat pomocné látky typu přírodních nebo zušlechťených pryskyřic ve formě roztoku jejich solí, tyto pomocné látky vysrážet vhodným způsobem, např. vykyselením, produkt odfiltrovat, promýt a usušit. Získá se pigment univerzálně použitelný pro barvení plastů, vláken a nátěrových hmot, se

zvláště vynikajícími vlastnostmi v poslední aplikační oblasti. Pigment je však vzhledem k optimálním fyzikálním parametrům částic stabilní i bez přídavku pomocných látek a lze jej po usušení a semletí použít např. pro barvení plastů a syntetických vláken ve hmotě bez další úpravy. V porovnání s produkty, získanými známými postupy úpravy fyzikální formy, vyniká produkt jako pigment vydatností, brilancí a zpracovatelností. K původní vodné pastě lze rovněž po rozdispergování v minimálním množství vody přidat dispergátory např. tamolového typu a vzniklou suspenzi usušit. Získá se dobře dispergující prášková forma barviva vhodná pro použití ke kypovému barvení bavlněných materiálů.

P ř í k l a d 2

Použije-li se v postupu dle příkladu 1 k přípravě zředěné kyseliny sírové pro srážení 72,8 dílu místo 59,6 dílu vody a rekrystalizace se uskuteční při teplotě 100 °C, získá se pigment s prakticky shodnými vlastnostmi jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Použije-li se v postupu dle příkladu 1 k rozpouštění silně kyselá pasta, získaná odfiltrováním síranu indanthronu z cca 91% kyseliny sírové, upraví se dle analyticky zjištěného obsahu složek náseada jednotlivých komponent v procesu. Tak např. při použití pasty, obsahující 30 % indanthronu, 60 % kyseliny sírové a 10 % vody, je možno použít k náseadě na rozpouštění 33,3 dílu pasty, 80 dílů 100% kyseliny sírové a pro přípravu zředěné kyseliny 65 dílů 98,4% kyseliny sírové a 58 dílů vody.

Při zachování ostatních parametrů dle příkladu 1 je i výsledek prakticky shodný.

P ř í k l a d 4

Použije-li se při postupu dle příkladu 1 při rekrystalizaci vyšší teploty 130 °C, získá se produkt, který se po dalším zpracování vyznačuje poněkud červenějším a méně brilantním odstínem a nižší vydatností.

P ř í k l a d 5

Použije-li se k náseadě 10 dílů vhodným způsobem přečištěného dichlorderivátu indanthronu (CI Vat Blue 6), je nutno zvýšit koncentraci kyseliny sírové při rekrystalizaci, což znamená, že např. k přípravě zředěné kyseliny se použije 65 dílů 97,5% kyseliny sírové a 41,3 dílu vody. Pigment, získaný dle tohoto příkladu, se od pigmentu dle příkladu 1 odlišuje poněkud nižší vydatností a tvrdší texturou.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy jemné monodisperzní alfa-modifikace indanthronu přesrážením z roztoku v kyselině sírové, vyznačený tím, že se indanthron rozpustí v kyselině sírové na homogenní roztok, který se vysráží mísením s vodou či zředěnou kyselinou sírovou za vzniku suspenze indanthronu v kyselině sírové 50 až 76%, tvořené jeho nestabilní modifikací, popřípadě směsí stabilní a nestabilní modifikace, a tato suspenze se míchá při teplotě 20 až 150 °C do vzniku homogenní stabilní alfa-modifikace.