

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

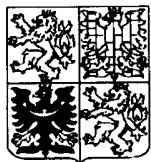
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

354-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06. 02. 98**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 B 29/46
C 09 B 67/20
C 07 D 233/32

(71) Přihlášovatel:

SYNTHESIA, A. S., Pardubice, CZ;

(72) Původce:

Chlost Milan Ing., Pardubice, CZ;

Tichý Jiří Ing., Pardubice, CZ;

Švadlenka Jiří Ing., Pardubice, CZ;

Tefr Leoš Ing., Chrudim, CZ;

Svoboda Martin Ing., Pardubice, CZ;

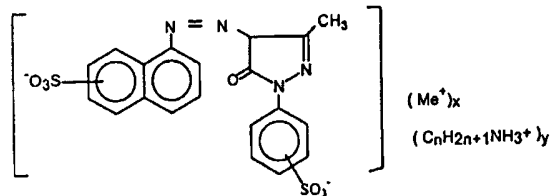
Rychnovský Vladimír, Pardubice, CZ;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Synergický lakovaný azopigment, způsob jeho přípravy a použití

(57) Anotace:

Synergický směsný lakovaný pigment obecného vzorce I, kde Me značí H^+ ; $Ba^{+2}/2$; nebo $Sr^{+2}/2$; nebo $Mn^{+2}/2$; nebo Na^+ ; nebo $Ca^{+2}/2$; nebo jejich směs; n je 12, 14 a/nebo 18; x je 1,8 až 1,99; y je 0,01 až 0,2, přičemž $x+y=z$, pro barvení nátěrových hmot a způsobu jeho přípravy. Pigment je směsí solí kovu a alkylamoniové soli monoazobarviva, která se buď vytváří před tvorbou soli s kovem, nebo současně, nebo dodatečně, případně u již hotového pigmentu.



30.04.98

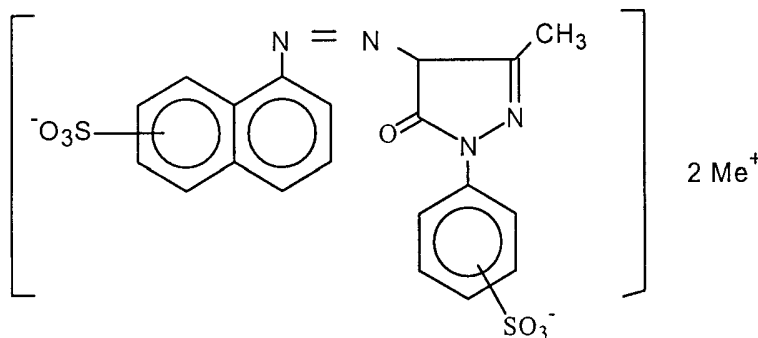
Synergický lakovaný azopigment, způsob jeho přípravy a použití

Oblast techniky

Vynález se týká synergického směsného lakovaného pigmentu pro barvení plastů a nátěrových hmot.

Dosavadní stav techniky

Dosud známé lakované oranžové pigmenty, určené pro tuto oblast použití, obecného vzorce



kde Me značí $\text{Ba}^{+2}/2$; nebo $\text{Sr}^{+2}/2$; nebo $\text{Mn}^{+2}/2$; nebo $\text{Mg}^{+2}/2$; nebo Na^+ nebo zejména $\text{Ca}^{+2}/2$;

přičemž obzvláště cenné jsou ty z nich, kde sulfoskupina v naftalenovém jádře je v poloze 4-; případně 6- k azoskupině a sulfoskupina ve fenylovém jádře pyrazolonu je v poloze 3-; nebo 4-; k dusíku heterocyklu.

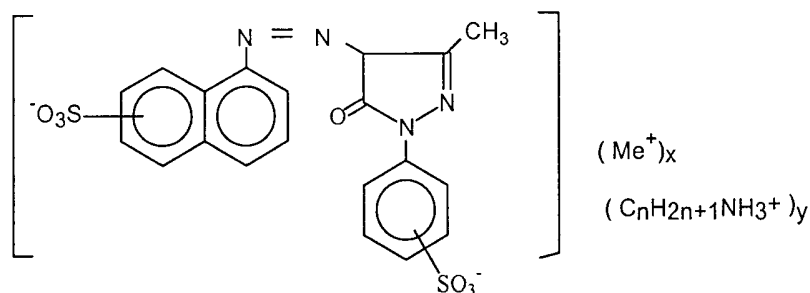
Tyto pigmenty jsou obzvláště ceněny v poslední době jako náhrada anorganických pigmentů na bázi sloučenin kadmia, chromanu olovnatého či molybdátů, které byly shledány jako toxikologicky a ekologicky škodlivé.

Tyto pigmenty však jeví výrazný polymorfismus, přičemž často mohou nekontrolovaně přecházet z jedné polymorfní formy do jiné, případně koloristicky značně odlišné, a hlavně jeví velmi značný sklon k agregaci a aglomeraci, což způsobuje potíže při sušení hotové masy barviva. Aglomerovaný pigment pak je tvrdý, špatně se v plastech i nátěrových hmotách zpracovává, je málo vydatný s kalným odstínem. Další nevýhodou těchto barviv je pak poměrně značná rozpustnost ve vodě, řádově až stovky miligramu v jednom litru. Absolutní

nerozpustnost ve vodě není u pigmentů, používaných v plastech a nátěrových hmotách, sice bezpodmínečně nutná, avšak vysoká rozpustnost ve vodě snižuje stálostí vybarvení vůči vodě, potu, praní, povětrnosti, zhoršuje i výtěžnost barviva při výrobě a zatěžuje hospodářství odpadních vod vysokou barevností. Rozpustnost barviva ve vodě a v dalších polárních rozpouštědlech závisí na disociaci a polaritě barviva. Vysoká polarita se nepříznivě projevuje jednak v jejich vysoké aglomeraci během sušení a mletí (opačně nabitě části molekul se elektricky přitahují) a zejména v jejich obtížné dispergovatelnosti v málo polárním prostředí nátěrových hmot a polyvinylchloridu a zvláště v nepolárním prostředí polyetylenu a polypropylenu, jimiž se obtížně smácejí a dispergují. To se odráží v obtížné zpracovatelnosti takových vybarvení, zhoršení vydatností a tokových vlastností. Například při vybarvování folie PVC je nutno k dosažení dostatečné homogenity vybarvení (bez nerozdispergovaných teček či čárek pigmentu) potřeba delších časů tepelně náročné dispergace, při vytlačování polypropylenových vláken, vybarvených takovými barvivami rychle stoupá tlak, potřebný k protlačení vláken tryskami, trysky se ucpávají a vlákna trhají. Tuto nepříznivou vlastnost je jen do jisté míry možno zmírnit speciální závěrečnou úpravou pigmentu při výrobě, např. sušením ve zmrazeném stavu v kapalném dusíku za vysokého vakua, sušením ve speciálních typech rozprašovacích sušáren za ekologicky či tepelně náročných podmínek sušení, větrným tříděním částic a pod. Rozpustnost pigmentu ve vodě může být do jisté míry upravena volbou Me^+ v molekule, avšak tendence k polymorfismu a aglomeracím se nesníží a lipofilnost - smáčivost v plastech se nezvýší.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody částečně odstraňuje lakovaný pigment podle tohoto vynálezu, obecného vzorce ~~částečně odstraňuje~~



kde Me značí H^+ ; $Ba^{+2}/2$; nebo $Sr^{+2}/2$; nebo $Mn^{+2}/2$; nebo $Mg^{+2}/2$; nebo Na^+ nebo $Ca^{+2}/2$; nebo jejich směs;

n je 12; 14 a/nebo 18;

x je 1,8 až 1,99; y je 0,01 až 0,2, přičemž $x + y = 2$.

Obzvláště cenné jsou ty pigmenty, kde sulfoskupina v naftalenovém jádře je v poloze 4- nebo 6- k azoskupině a sulfoskupina ve fenylovém jádře pyrazolonu je v poloze 3- nebo 4-; k dusíku heterocyklu, případně jejich směsi, vzniklé diazotační a kopulační reakcí směsi příslušných komponent..

Pigmenty se připravují kopulací diazotované naftylaminsulfokyseliny se sulfofenylpyrazolonem a převedením vzniklého azopigmentu na směs solí, přičemž alkylamoniová sůl monoazobarviva se vytváří buď před tvorbou soli s kovem nebo současně, nebo dodatečně, případně u již hotového a izolovaného pigmentu.

Použitím vhodného lipofilního kationtu tj. v tomto případě amoniového iontu s dlouhým alifatickým řetězcem se sníží rozpustnost ve vodě,lepší se výrazně dispergovatelnost v plastech a nátěrových hmotách, ale hlavně zvýší stabilita pigmentu vůči nežádoucím rekrytalizacím, polymorfismu a tvorbě agregátů a aglomerátů. Tato vlastnost v žádném případě není pouhým součtem vlastností jednotlivých složek pigmentu, ale jejich vzájemným násobkem.

Tento synergický efekt je možno vysvětlit tím, že v menší míře přítomná alkylamoniová skupina s dlouhým alifatickým řetězcem se svým polárním kladně nabitým koncem přichytí na záporně nabitým aniontu barviva, který tím elektricky zneutralizuje a odstíní. Dlouhým alkylovým řetězcem působí pak v prostoru jak rozpěra bránící aglomeraci částic a svým lipofilním charakterem zlepšuje smáčivost a dispergaci v olefinech a jiných nepolárních či málo polárních mediích.

Vzájemným poměrem alkylamoniových a kovových kationtů lze do jisté míry obměňovat hydrofilně-lipofilní charakter pigmentu - hydrphilic-lipophilic balance - a tím přizpůsobivost různým mediím - nátěrové hmoty, polyvinylchlorid, polystyren, polyestery, polyolefiny.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Diazotace :

Ve 400 ml vody se rozpustí 25,6 g (j. 100%) naftionátu sodného (0,1045 molu) úpravou pH na 8,0 při teplotě 25°C. Přidá se 40 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 8 mol HCl/l (0,32 molu), pak se přidavkem 100 g ledu dovnitř ochladí pod 5°C. Pak se přidá během 15 minut za vnějšího chlazení 44 ml odměrného roztoku dusitanu sodného o koncentraci 2,5 mol NaNO₂/l (0,110 molu). Je-li třeba, přidává se led k udržení teploty pod 5°C, zkouší se přebytek dusitanu a kongo-reakce. Směs se míchá 30 minut k dokončení diazotace. Pak se přidává kys. ami. dosulfonová v dávkách po 0,5 g, vždy se 5 minut vymíchává a zkouší se, zda vymizela reakce na dusitan. Pak se přidá další led k dosažení teploty pod 0°C.

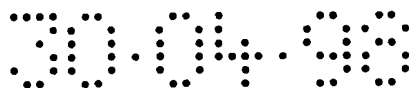
Kopulace :

V jiné kádince se rozpustí ve 30 ml vody 29,4 g 3-sulfofenyl-metylpyrazolonu j. 100% (0,115 molu). Přidá se led ke snížení teploty pod 5°C a přidavkem odměrného roztoku NaOH o koncentraci 10 mol NaOH/l se zvýší pH nad 6,5. Za rychlého míchání se k roztoku pyrazolonu připouští suspenze diaza v průběhu asi 1 hodiny. pH klesne na 4,0 a pak se drží přidavky roztoku NaOH v rozmezí 4-5. Chladí se zevně, je-li potřeba, přidává se led k udržení teploty pod 5°C. Po skončení připouštění diaza a výplachu se míchá při teplotě pod 10°C dvě hodiny při pH 4,0-5,0 a pak se pH upraví na 7,5. Směs se naředí na 1600 ml vodou a zahřívá na 30-35°C k dokonalému rozpuštění pevné fáze. Po rozpuštění se k čirému roztoku přidá 1,5 g filtrační křemeliny a 1,5 g aktivního uhlí, míchá se 20 minut k dosažení adsorbční rovnováhy. Pak se přefiltruje přes Büchnerovu nálevku s hustým papírovým filtrem. Roztok reakční směsi po filtraci musí být zcela čirý.

Lakování :

Ve skleněném kotlíku objemu 2,5 l, který je opatřen účinným míchadlem, spolehlivým teploměrem a je umístěn ve vyhřívané vodní lázni, se ve 300 ml vody rozpustí 300 g chloridu vápenatého - trihydrátu. Do vzniklého čirého roztoku se během cca 45 minut napustí čirý roztok přefiltrované kopulační směsi.

Během připouštění do chloridu vápenatého se reakční směs samovolně zahřeje o 10-15°C. Pak se zevně zahřívá během cca 1,5 hodiny na cca 75°C. Zahřívání se ukončí, směs se ještě 1 hodinu míchá a pak filtruje. Objem asi 2300 ml. Směs se promývá destilovanou vodou. Pak se rozplaví v destilované vodě bez zahřívání, přidá se 2,7 g oktadecylaminu (0,01 molu),



míchá se 30 minut při teplotě 20-30°C a hodnotě pH 3,5-5,5, pak se pH upraví pomocí roztoku amoniaku na hodnotu 6-7, odfiltruje se a promývá destilovanou vodou tak dlouho, až filtráty jsou prosté chloridů a jejich vodivost je nižší, než 200 mS. Výtěžek je cca 125 g tq oranžové pasty, obsahující cca 40% sušiny (cca 50 g).

Sušení a aplikace :

Odfiltrovaná, promytá a dobře odsátá pasta pigmentu se umístí v tenké vrstvě na porcelánovou misku a suší v laboratorní liskové sušárně s nucenou ventilací při 60 +/-3°C do konstantní hmotnosti. Při vybarvení v polyvinylchloridové folii dává produkt připravený popsáním způsobem čistý brilantní oranžový odstín bez teček nerozpracovaného pigmentu a o trojnásobné vydatnosti proti vybarvení téže folie pigmentem připraveným stejným způsobem, do kterého však nebyl přidán oktadecylamin. Vybarvení pigmentem bez oktadecylaminu je tečkovité, mdlé a málo brilantní, pokud takový pigment bez oktadecylaminu nebyl sušen speciálním a v průmyslové výrobě nepoužitelným způsobem, jakým je například vysublimování vody při teplotě kapalného dusíku a za vysokého vakua difusní vývěvy.

Příklad 2

Ve 400 ml vody se rozpustí 23,3 g (j. 100%) kyseliny 1-naftylamin-6-sulfonové (0,1045 molu) mícháním přes noc se 4,5 g hydroxidu vápenatého, 1,5 g křemeliny a 1,5 g aktivního uhlí při teplotě 25°C. Pak se roztok naftylaminsulfonátu vápenatého odfiltruje od nerozpustných podílů, přidá se 44 ml odměrného roztoku dusitanu sodného o koncentraci 2,5 mol NaNO₂/l (0,110 molu). a roztok se napustí do 40 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 8 mol HCl/l (0,32 molu), a 100 g ledu při teplotě pod 5°C. Směs se míchá 30 minut k dokončení diazotace, je-li třeba, přidává se led k udržení teploty pod 5°C, zkouší se přebytek dusitanu a kongo-reakce. Pak se přidává kys. amidosulfonová v dávkách po 0,5 g, vždy se 5 minut vymíchává a zkouší se, zda vymizela reakce na dusitan. Pak se přidá další led k dosažení teploty pod 0°C

Kopulace :

V jiné kádince se rozpustí ve 300 ml vody 29,4 g 3-sulfofenyl-metylpyrazolonu j. 100% (0,115 molu) mícháním s 5 g hydroxidu vápenatého a s přísávkem 1,5 g křemeliny. Po odfiltrování nerozpustných podílů se přidá led ke snížení teploty pod 5°C a za rychlého míchání se k roztoku pyrazolonu připouští suspenze diaza.. pH se drží přísávkou roztoku NaOH v rozmezí 4-5. Chladí se zevně, je-li potřeba, přidává se led k udržení teploty pod 5°C.

30.04.99

Po skončení připouštění diaza a výplachu se míchá při teplotě pod 10°C dvě hodiny při pH 4,0-5,0. Směs se naředí na 1200 ml vodou.

Lakování :

Směs po kopulaci se umístí do skleněného kotlíku objemu 2,5 l, který je opatřen účinným míchadlem, spolehlivým teploměrem a je umístěn ve vyhřívané vodní lázni. Do reakční směsi po kopulaci se vnese 5,4 g oktadecylaminu (0,02 molu). Po 30 minutách míchání se hodnota pH upraví přidávkem hydroxidu sodného na 6-7, vnese se 300 g chloridu vápenatého trihydrátu a směs se zvolna vyhřeje na teplotu 90°C, na které se udržuje 2 hodiny. Po následujícím samovolném zchladnutí na 60-70°C se vyloučený pigment odfiltruje a promývá destilovanou vodou tak dlouho, až filtráty jsou prosté chloridů a jejich vodivost je nižší, než 200 mS. Výtěžek je cca 125 g tq oranžové pasty, obsahující cca 40% sušiny (cca 50 g).

Sušení a aplikace :

Odfiltrovaná, promytá a dobře odsátá pasta pigmentu se umístí v tenké vrstvě na porcelánovou misku a suší v laboratorní lískové sušárně s nucenou ventilací při 60 +/-3°C do konstantní hmotnosti. Při vybarvení v polyvinylchloridové folii dává produkt připravený popsáním způsobem čistý brilantní oranžový odstín bez teček nerozpracovaného pigmentu a o trojnásobné vydatnosti proti vybarvení téže folie pigmentem připraveným stejným způsobem, do kterého však nebyl přidán oktadecylamin. Vybarvení pigmentem bez oktadecylaminu je tečkovité, mdlé a málo brilantní.

Příklad 3

Diazotace a kopulace :

Provedou se stejným způsobem, za použití stejných surovin ve stejných dávkách, jako v příkladě 1.

Lakování :

Přefiltrovaný čirý roztok kopulační směsi se doplní na 1900 ml vodou a umístí se do skleněného kotlíku objemu 2,5 l, který je opatřen účinným míchadlem, spolehlivým teploměrem a je umístěn ve vyhřívané vodní lázni. Při teplotě 30-35°C se do roztoku vnese během 5 minut 300 g chloridu vápenatého trihydrátu, pak se reakční směs dohřeje na teplotu 75°C. Po opětovném rozmíchání se přidá 1,3 g oktadecylaminu (0,005 molu), po 30 minutách míchání se vyloučený pigment odfiltruje, promyje destilovanou vodou a suší v lískové

30.04.98

sušárně při 80°C do konstantní hmotnosti. Polyetylenovou folii vybarvuje v homogenním sytém oranžovém odstínu bez nerozpracovaných částic.

Příklad 4

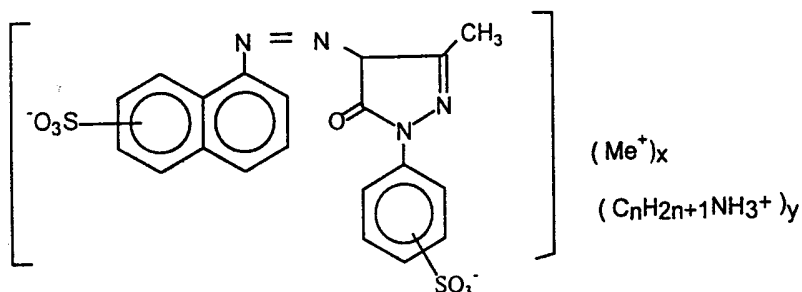
Násady a provedení je stejné, jako v příkladu č. 4. s tím rozdílem, že se okta decylamin v množství 0,3 g přidá do reakční směsi před přidáním chloridu vápenatého v množství 0,3 g.

Příklad 5

Násady a provedení je stejné, jako v příkladech 4. a 5. s tím rozdílem, že se okta decylamin přidává již do roztoku 3-sulfofenylmetylpyrazolonu před kopulací.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Synergický lakovaný pigment obecného vzorce I;



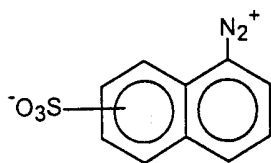
kde Me značí H^+ ; $Ba^{+2}/2$; nebo $Sr^{+2}/2$; nebo $Mn^{+2}/2$; nebo $Mg^{+2}/2$; nebo Na^+ nebo $Ca^{+2}/2$;

nebo jejich směs;

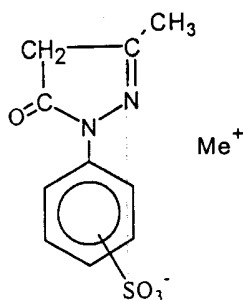
n je 12; 14 a/nebo 18;

x je 1,8 až 1,99; y je 0,01 až 0,2, přičemž $x + y = 2$.

2. Způsob přípravy pigmentů podle bodu 1 kopulací diazotované naftylaminsulfokyseliny obecného vzorce II



se sulfofenylmethylpyrazolonem obecného vzorce III



kde Me značí H^+ ; $Ba^{+2}/2$; nebo $Sr^{+2}/2$; nebo $Mn^{+2}/2$; nebo $Mg^{+2}/2$; nebo Na^+ nebo $Ca^{+2}/2$; nebo jejich směs;

a převedením vzniklého azopigmentu na směs solí vyznačený tím, že se alkylamoniová sůl monoazobarviva vytváří buď před tvorbou soli s kovem, nebo současně, nebo dodatečně, případně i u již hotového a izolovaného pigmentu.