

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61 202

Patent dodatkowy
do patentu _____

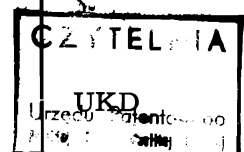
Kl. 22 f, 1/34

Zgłoszono: 07.VIII.1967 (P 122 412)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 c, 1/34

Opublikowano: 20.I.1971



Twórca wynalazku: Henryk Tęgowski

Właściciel patentu: Toruńska Fabryka Farb Graficznych „Atra”, Toruń
(Polska)

Sposób wytwarzania żółcieni chromowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żółcieni chromowej w postaci kryształów mieszanych chromianu i siarczanu ołowiu oraz wodorotlenku glinu przeznaczonej do produkcji farb graficznych.

Znane sposoby wytwarzania żółcieni chromowej polegają na wytrąceniu na podłożu wodorotlenku glinu mieszaniny kryształów chromianu ołowiu i siarczanu ołowiu najpierw w postaci rombowej, a następnie przeprowadzeniu jej w odmianę jednokośną bardziej trwałą i odporną. Istotne jest, że nie każda mieszanina kryształów zawiesziny żółcieni chromowej przez mieszanie i ogrzewanie nawet do 100°C całkowicie wykrystalizowuje w układzie jednokośnym i ma jednocześnie optymalne właściwości drukarskie. W zależności od zestawu surowców wyjściowych, kolejności postępowania oraz warunków strącania sposoby te dają produkty znacznie różnicowane pod względem przydatności. O stosowaniu żółcieni chromowej do produkcji farb graficznych decyduje przede wszystkim jej drukowność i transparentowość. Warunek ten spełniają tylko niektóre żółcienie chromowe o doświadczalnie określonym składzie ilościowym. Niezależnie od tego, od żółcieni chromowej przeznaczonej do produkcji farb graficznych wymaga się także, aby zawierała możliwie jak najmniej soli rozpuszczalnych, a jej ciężar nasypowy wahał się w granicach 250—350 g/l. Uzyskanie żółcieni chromowej o takich

2

wymogach według dotychczasowych metod następuje poważne trudności.

W jednym ze znanych sposobów wodorotlenek glinu wytrąca się na początku procesu przez powolne wlewanie wodnego roztworu węglanu sodu do mieszanego wodnego roztworu siarczanu glinu w temperaturze 30—40°C i przemywa powstający osad od soli siarczanu sodu. Następnie do zawiesziny tego wodorotlenku glinu dodaje się wrzącą zawiesinę zasadowego octanu ołowiu sporządzonego z tlenku ołowiowego i kwasu octowego i wytrąca się chromian i siarczan ołowiu za pomocą roztworu dwuchromianu sodu zakwaszonego kwasem siarkowym w ilości potrzebnej do otrzymania na końcu procesu pH = 6—8. Osad przemywa się wodą w celu usunięcia octanu sodu. Jak wynika z powyższego oddzielnego przemywania wymaga najpierw wodorotlenek glinu oraz po strąceniu chromianu i siarczanu ołowiu jeszcze cały osad. Przede wszystkim to poważnie cykl produkcyjny.

Korzystniejszy pod tym względem jest sposób drugi, który polega na wytrąceniu na początku procesu chromianu i siarczanu ołowiu przez powolne wlewanie roztworu dwuchromianu sodu zakwaszonego kwasem siarkowym do mieszanego zawiesziny zasadowego octanu ołowiu uzyskanego z tlenku ołowiowego i kwasu octowego. Następnie dodaje się wodny roztwór siarczanu glinu o temperaturze około 60°C i strąca wodorotlenek glinu za pomocą stechiometrycznej ilości węglanu sodu. Osad prze-

mywa się wodą w celu odmycia od siarczanu i octanu sodu.

Otrzymany tymi sposobami produkt jest mieszaniną kryształów chromianu i siarczanu ołowiu z podłożem $\text{Al}(\text{OH})_3$ i ma właściwości zależne od ilościowego udziału składników. W obu przypadkach wytwarzania żółci chromowej występują uciążliwe czynności związane z wlewaniem stężonego kwasu siarkowego do roztworu dwuchromianu sodu połączone z przyskaniem oraz operacje oddzielnego sporządzania roztworu siarczanu glinu. Ponadto obydwa sposoby wytwarzania żółci chromowej wymagają użycia stechiometrycznej ilości węglanu sodu w stosunku do siarczanu glinu, a od obsługi dużych umiejętności i wprawy oraz dokładnego przestrzegania parametrów jak stężenie, temperaturę, czasu strącania. Pomimo tego produkt otrzymany tymi sposobami ma jeszcze zbyt duży ciężar nasypowy wynoszący przeszło 500 g/l. Duży ciężar nasypowy żółci chromowej jest niepożądany, zwłaszcza do produkcji nowoczesnych farb graficznych przeznaczonych do druku na maszynach o dużych obrotach, ponieważ żółcień chromowa ulega sedymentacji w farbách w czasie ich składowania i w czasie druku w kałamarzu maszyny drukarskiej. Dotyczy to przede wszystkim farb zawierających spoiwo o niskiej lepkości. Również niekorzystne jest to, że żółcień chromowa wytwarzana tymi sposobami charakteryzuje się dość twardą teksturą ziarna i odchyleniami w odcieniu.

Niespodziewanie stwierdzono, że żółcień chromową o tym samym składzie, ale lepszych właściwościach techniczno-użytkowych można wytwarzać w sposób prostszy, krótszy i bezpieczniejszy.

Sposób według wynalazku polega na jednoczesnym wytrącaniu kryształów chromianu i siarczanu ołowiu oraz wodorotlenku glinu. Sporządza się wspólny roztwór wodny dwuchromianu sodu i siarczanu glinu o temperaturze poniżej 60°C i wlewa go w ciągu 0,5–1 godziny do mieszanego zasadowego octanu ołowiu uzyskanego z tlenku ołowiowego i kwasu octowego. Całość zobojętnia się roztworem węglanu sodu o temperaturze $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Otrzymany osad chromianu i siarczanu ołowiu oraz wodorotlenku glinu przemywa się wodą do zaniku jonów siarczanowych, filtruje i suszy.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się alkaliczność zasadowego octanu ołowiu (CH_3COO), $\text{Pb}\cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ do wytrącania wodorotlenku glinu, co pozwala zmniejszyć do tego celu zużycie węglanu sodu. Poza tym wspólne sporządzenie roztworu dwuchromianu i siarczanu glinu skraca proces produkcyjny o jedną operację. Ze względu na wyeliminowanie kwasu siarkowego i zmniejszony udział węglanu sodu powstaje także w tym sposobie znacznie mniej siarczanu sodu wymagającego usunięcia drogą kłopotliwego i czasochłonnego przemywania.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku posiada niektóre własności korzystniejsze i nieosią-

galne przez żółcień chromową. Mianowicie oprócz dotychczasowych takich cech jak intensywność, transparentowość, odporność na światło i rozpuszczalnik, odznacza się bardzo miękką teksturą ziarna, wysoką liczbą olejową wynoszącą 80–120, dużą czystością i stabilnością odcienia oraz co jest szczególnie ważne niskim ciężarem nasypowym wynoszącym 300–350 g/l i bardzo dobrą drukownością. Te dodatkowe cechy umożliwiają w szerszym niż dotychczas zakresie stosowanie żółci chromowej do produkcji farb graficznych.

Przykład. 54 części wagowe 50% technicznego kwasu octowego wlewa się do 500 części wagowych wody, ogrzewa do wrzenia i wysypuje powoli 148 części wagowe tlenku ołowiowego. Uzyskaną zawiesinę zasadowego octanu ołowiu rozcieńcza się i chłodzi zimną wodą do temperatury poniżej 60°C . Następnie wspólnie rozpuszcza się 60 części wagowych dwuchromianu sodu i 180 części wagowych siarczanu glinu w 300 częściach wagowych wody, ogrzewa do rozpuszczenia, dodaje 300 części wody i chłodzi do temperatury poniżej 60°C . Tak sporządzony roztwór wlewa się w ciągu 0,5–1 godziny mieszając do uprzednio przygotowanej zawiesiny zasadowego octanu ołowiu i zobojętnia za pomocą powolnego wlewania 46 części wagowych węglanu sodu rozpuszczonego w 300 częściach wagowych wody o temperaturze $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Otrzymany osad żółci chromowej w postaci chromianu i siarczanu ołowiu oraz wodorotlenku glinu przemywa się przez dekantację wodą aż do zaniku jonów siarczanowych, po czym osad filtruje i suszy w temperaturze nie przekraczającej 60°C oraz miele.

Prowadzenie procesu strącania żółci chromowej przy wyższej temperaturze niż podano w przykładzie pozwala uzyskać krystaliczną odmianę żółci chromowej o czerwienimszym odcieniu, ale wysokim ciężarze nasypowym. Natomiast postępując jak podano w przykładzie, lecz zmniejszając ilość stosowanego dwuchromianu sodu do 38 części wagowych otrzymuje się żółcień chromową mniej intensywną o zieleńszym odcieniu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żółci chromowej w postaci kryształów mieszanych chromianu i siarczanu ołowiu oraz wodorotlenku glinu, **znamienny tym**, że wspólny wodny roztwór dwuchromianu potasowego i siarczanu glinu w temperaturze poniżej 60°C wlewa się w ciągu 0,5–1 godziny mieszając do zawiesiny zasadowego octanu ołowiu uzyskanego z tlenku ołowiowego i kwasu octowego, zobojętnia powoli roztworem węglanu sodu o temperaturze $30\text{--}40^\circ\text{C}$, po czym otrzymany żółty krystaliczny osad chromianu i siarczanu ołowiu oraz wodorotlenku glinu przemywa się wodą do zaniku jonów siarczanowych, filtruje i suszy.