



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231433

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 14 12 82
(21) (PV 9111-82)

(51) Int. Cl.³

C 09 B 67/12
C 09 B 67/16
C 09 B 47/04

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

PŘIDAL JIŘÍ ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, LUSTIG JIŘÍ ing.,
ŠTASTNÝ VLADISLAV ing., HEJTMÁNEK MILAN ing., SKVRNOVÁ ANNA,
ZNAMENÁČEK MILAN ing., ŠÁLEK JAROSLAV, PARDUBICE

(54) Způsob výroby koncentrátů ftalocyaninových pigmentů

Surový ftalocyaninový pigment se mele
v perlovém mlýnu za přídavku 30 až 200 %
povrchově aktivních látek, které po che-
mické deaktivaci úpravou pH na hodnotu
2 až 7 zůstávají v pigmentovém koncentrátu
jako nosič.

Vynález se týká způsobu přípravy předupravených ftalocyaninových pigmentů beta modifikace pro hlubotisk.

Při výrobě tiskových barev se požaduje rychlá a dokonalá dispergace pigmentů v organických pojivech. Postupuje se zpravidla tak, že organický pigment se mísí s rozpouštědlem s účinným mechanickým působením, např. v rychlomísčích, perlových dispergátorech, hnětačích strojích apod. se dosáhne jeho rozptýlení.

Proces je energeticky náročný. Dokonalost rozptýlení rozhoduje o využití barevné výtlačnosti pigmentu, o čistotě barevného odstínu, o reologických vlastnostech tiskové barvy a o kvalitě vlastního tisku hotovou barvou.

Pigmenty, jejichž povrchové vlastnosti jsou vhodně upraveny, umožňují významně zjednodušit fázi dispergace při přípravě barvy. Upravené pigmenty se připravují pro tyto účely tak, že nejprve se připraví pigment s požadovanou jemností primárních částic a v druhé fázi se tato jemnost stabilizuje vhodnou úpravou tak, aby se v tiskové barvě plně využila.

Jemnost primárních částic rozhoduje o základních barevných vlastnostech pigmentu. Dosahuje se jí často již při chemické syntéze pigmentu regulací jeho krystalizace, u hoto- vého pigmentu jeho disperzním mletím nebo kombinací fyzikálně-chemických a mechanických procesů. Nejvyšší požadavky na jemnost jsou známy u pigmentů modrých.

K dosažení uvedených vlastností modrých ftalocyaninových pigmentů se podle dosavadního stavu techniky postupuje těmito způsoby: Potřebné jemnosti primárních částic pigmentu se dosahuje dispersním mletím na malaxerech nebo perlových či pískových mlýnech.

Prostředím jsou organická rozpouštědla a často i velká množství anorganických solí; tyto látky se pak před dalším zpracováním pigmentu odstraňují.

Jiné postupy jsou založeny na mletí ve vodě s příměsí tenzidů v množství do 30 %. Připravují se tak vodné disperze jemných pigmentových částic, z nichž pak lze připravit pigmenty pro aplikaci ve vodných systémech.

Pro použití v tiskových barvách nevodných je nutno použít takový solubilizující tenzid, který je možno před dalším zpracováním chemicky deaktivovat, při použití jiného tenzidu je nutno jeho množství ve fázi mletí snížit natolik, aby nebylo na závadu při aplikaci v nevodném prostředí.

Toto opatření však vyvolává potíže ve fázi mletí, neboť potřebné jemnosti pigmentových částic se dosahuje obtížně, mlecí disperze jsou nestálé, flokulují, houstnou až tuhnou při manipulaci.

Upravený pigment se z vodného prostředí izoluje a suší, přičemž často dochází k druhotné aglomeraci částic, která ztěžuje dispergaci pigmentu při přípravě tiskové barvy. Při použití takto upravených pigmentů pro výrobu barev pro hlubotisk je nutno použít náročné dispergační zařízení anebo připravit tuhý koncentrát pigmentu, kdy se předupravený pigment smísí s dalšími látkami jako rozpouštědly, pojivy, pryskyřicemi a tenzidy.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy koncentrátů ftalocyaninových pigmentů podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že surový ftalocyaninový pigment o obsahu 90 až 97 % se v perlovém mlýnu mele na stabilní vodnou disperzi s 30 až 200 % (vztaženo na hmotnost suchého ftalocyaninu) alkalických solí pryskyřičných kyselin z kelafuny nebo jejich směsí s polyglykolovými estery nebo amidy karboxylových kyselin C_{12} až C_{30} v hmotnostním poměru 9 : 0,1 až 1, načež se provede úprava pH na hodnotu 2 až 7 a produkt se izoluje.

Vhodné karboxylové kyseliny jsou například kyselina laurová, stearová, ricinolejová, pryskyřičné kyseliny a jejich směsi.

Výhodou postupu dle vynálezu je použití již v první fázi mletí velkého přebytku povrchově aktivní látky, kterou lze chemicky deaktivovat, a připravit tak v jedné operaci stabilní vodnou disperzi o vysoké koncentraci pigmentu a zároveň vysoké jemnosti pigmentových částic.

Organický zbytek povrchově aktivní látky po její chemické deaktivaci slouží jako nosič pigmentových částic, které zůstávají rozptýlené a neaglomerují při izolaci, sušení a skladování produktu.

Jednodušším způsobem tak vznikne tuhý pigmentový koncentrát, který lze zpravidla pouhým rozmícháním v organických rozpouštědlech použít pro výrobu barev pro hlubotisk. Obsah pigmentu je dobře definovaný, což umožňuje přesné dávkování a tím standardnost barevných vlastností tiskové barvy.

Celý organický zbytek povrchově aktivní látky se vyzoluje spolu s pigmentem a proces nemá prakticky odpadní látky ani exhaláty kromě malého množství anorganických solí. Organické odpady vznikají jen nepatrnou rozpustností ve vodě nebo mechanickými ztrátami.

Vynález spojuje efektivnost postupu přípravy ftalocyaninové modři beta modifikace perlovým mletím surového ftalocyaninu ve vodném prostředí s úpravou na koncentráty pigmentu na vhodném nosiči.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

P ř í k l a d 1

20 g ftalocyaninu mědi beta modifikace 97% (surového) ze syntézy z ftalanhydridu, močoviny, chloridu měďného za katalýzy molybdenem amonným bezrozpouštědlovým suchým postupem se rozmíchá se 40 g 20% roztoku draselné soli pryskyřičných kyselin z kalafuny a uvádí se do perlového mlýna, kde se rozemílá kuličkami průměru 0,6 až 0,7 mm do dosažení střední velikosti pigmentových částic 0,05 μm . Velikost částic se stanovuje běžnými metodami centrifugálními nebo elektronovým mikroskopem nebo výhodně spektrofotometricky dle AO 205 532.

Umlutá vodná disperze se oddělí od mlecích kuliček na sítu o průměru oka 0,18 mm, zředí 200 ml vody a okyselením na pH 5 až 6 při teplotě 70 až 90 °C za stálého míchání se vyloučí pigmentový koncentrát ve formě jemných granulek.

Směs se míchá při 90 °C ještě 2 hodiny, potom ochladí na 30 °C, produkt se odfiltruje, promyje studenou vodou a usuší na vírové sušárně. Získá se 28 g pigmentového koncentráту v pískové formě s částicemi o průměru do 1 mm.

Při přípravě tiskové barvy pro hlubotisk se rozmíchá 10 g tohoto koncentrátu spolu s 60 g toluenu. Směs se míchá v nádobě o průměru 5 cm kotoučovým míchadlem o průměru 2,5 cm při počtu otáček 6 000/min.

Po 20 min míchání se získá stejnorodá pasta, která smísením s roztokem pryskyřic a ostatních přísad poskytne hlubotiskovou barvu s částicemi pod hranicí 10 μm při stanovení na grindometru.

P ř í k l a d 2

20 g ftalocyaninu mědi beta modifikace 98% ze syntézy rozpouštědlovým postupem se mísí v mixéru se 30 g 20% roztoku draselné soli pryskyřičných kyselin z kalafuny, 10 g vo-

dy, 2 g neionogenního tenzidu na bázi oxyetylenované kyseliny ricinolejové, 0,3 g hydroxidu sodného. Směs se rozmíchá na viskozní suspenzi a dává se do perlového mlýna.

Mle se do dosažení jemnosti částic pod $0,05 \mu\text{m}$. Potom se oddělí mlecí perličky na síti o průměru otvorů $0,18 \text{ mm}$ a promyje 200 ml vody. Voda z promývání se spojí s hlavním podílem suspenze. K deflokulované suspenzi pigmentu se přidá hydroxid sodný do dosažení celkové alkality směsi $0,5 \text{ mol/l}$, směs se zahřeje na 90 až 95°C a tato teplota se udržuje 2 hodiny.

Potom se směs ochladí na 70°C a zneutralizuje kyselinou sírovou do pH 5 až 6. Vyloučený produkt v pískovité formě se za míchání ochladí na 40°C , odfiltruje a promyje studenou vodou do odstranění anorganických solí (negativní reakce na síranové ionty ve filtrátech).

Po usušení se získá 26 g suchého koncentráту v neprášivé formě, výborně dispergovatelného v toluenu pouhým mícháním bez náročných dispergačních zařízení. Koloristické vlastnosti odpovídají evropskému standardu modrého odstínu.

Příklad 3

Jako příklad 1 s tím rozdílem, že do perlového mlýna se uvádí směs 20 g ftalocyaninu mědi 97%, 40 g 20% roztoku draselné soli pryskyřičných kyselin a 2 g hydroxyetylamidu kyseliny laurové. Získá se 30 g pigmentového koncentráту.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby koncentrátů ftalocyaninových pigmentů, mletím surového pigmentu o obsahu 90 až 97 % v perlovém mlýnu na stabilní vodnou disperzi za přítomnosti povrchově aktivních látek, vyznačující se tím, že toto mletí se provede za přítomnosti 30 až 200 % vztaženo na hmotnost suchého ftalocyaninu alkalických solí pryskyřičných kyselin z kalafuny nebo jejich směsí s polyglykolovými estery nebo amidy karboxylových kyselin C_{12} až C_{30} v hmotnostním poměru 9 : 0,1 až 1, načež se provede úprava pH na hodnotu 2 až 7 a produkt se izoluje.