

URZĄD
PATENTOWY
PRLPatent dodatkowy
do patentu _____

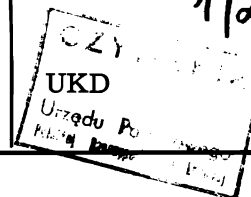
Zgłoszono: 10. I. 1967 (P 118 398)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. XII. 1969

Kl. 22 f. 1/26

MKP C 09 c



Współtwórcy wynalazku: Łucja Eizerman, Zdzisław Michalski, Aleksandra Hajduk, Janina Istelska
Właściciel patentu: Dolnośląskie Zakłady Chemiczne, Żarów (Polska)

Sposób wytwarzania drobnoziarnistego żelazocyjanku żelazowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania drobnoziarnistego żelazocyjanku żelazowego, stosowanego jako pigment do wytwarzania farb, lakierów, barwienia papieru w masie i do podobnych celów.

Przez strącanie z roztworów wodnych rozpuszczalnych żelazocyjanków i rozpuszczalnych soli żelazowych albo przez utlenianie żelazocyjanków żelazawych, otrzymywanych przez strącanie z roztworów wodnych rozpuszczalnych żelazocyjanków i rozpuszczalnych soli żelazawych otrzymuje się zawiesinę bardzo drobnych ziaren żelazocyjanku żelazowego.

Pierwotne ziarna o średnicy rzędu 20—100 μ jednak bardzo szybko się powiększają tworząc twarde konglomeraty, zwłaszcza podczas procesu suszenia. Ponowne rozdrabnianie powstałych konglomeratów nastręcza bardzo duże trudności, a często nie jest w ogóle możliwe przy stosowaniu zwykłych urządzeń i sposobów rozdrabniania. Specjalne sposoby rozdrabniania, np. sposób rozdrabniania przedłożony w belgijskim opisie patentowym nr 612 890, są kłopotliwe i drogie.

Z tego powodu istnieje od dawna tendencja do znalezienia sposobu chemicznego lub fizykochemicznego, zapobiegającego powstawaniu twardych konglomeratów. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 793 133 i brytyjskiego opisu patentowego nr 782 076 cel ten osiąga się

2

przez stosowanie emulgowanych plastifikatorów i substancji błonotwórczych.

Według danych przytoczonych w austriackich opisach patentowych nr 195 540 i nr 219 736 przewiduje się stosowanie niepolarnych anionoczynnych substancji takich jak soli metali alkalicznych, kwasów tłuszczowych C_{16} —18, oraz soli tworzących osady z jonami $Fe(CN)_6^{4-}$, np. takie jak chlorek żelazowy lub siarczan cynkowy. Sposoby te powodują hydrofobizację i organofilizację osadu wytrąconego pigmentu.

Organofilizacja ułatwia w późniejszym stosowaniu produktu wytworzenie lakieru, lecz hydrofobizacja osadu utrudnia jego przemywanie i dla niektórych celów, np. dla wytworzenia zawiesin wodnych właściwości te są niepożądane. W ostatnim przypadku pożądana jest hydrofilizacja pigmentu, co uzyskuje się np. według niemieckiego opisu patentowego nr 611 290 przez dodawanie soli magnezu lub glinu.

Znane sposoby wytwarzania drobnoziarnistego żelazocyjanku żelazowego są albo drogie i skomplikowane, albo prowadzą do produktu o niepożądanych właściwościach hydrofobowych lub organofobowych. Według opisu patentowego NRF nr 976 599 dyspersję błękitu berlińskiego w tworzywach lakowych takich jak np. pokost i inne osiąga się przez zwilżenie ziarn pigmentu syntetycznymi, ciekłymi substancjami organicznymi, stosowanymi w przemyśle lakierniczym i tworzyw

sztucznych jako plastyfikatory, takich jak np. ftalan dwubutyli i inne. Rola wymienionego emulgatora sprowadza się do znanego sposobu wytwarzania emulsji typu „olej we wodzie”, a nie do hydrofilizacji produktu.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania drobnoziarnistego żelazocyjanku żelazowego przez zapobieganie powstawaniu twardych konglomeratów przy równoczesnym nadaniu produktowi korzystnych właściwości zarówno organofilowych jak i hydrofilowych.

Substancje powierzchniowo-czynne, o silnych grupach kwasowych takich jak np. grupy sulfonowe, ulegają adsorpcji na powierzchni ziarenek żelazocyjanku żelazowego lub żelazawego. Dzięki obecności w zaadsorbowanej substancji silnych grup kwasowych, nierozpuszczalne ziarenka uzyskują właściwości hydrofilowe, natomiast wskutek obecności w zaadsorbowanej substancji dużych rodników organicznych, ziarenka uzyskują właściwości organofilowe.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do zawiesiny żelazocyjanku żelazowego przed utlenianiem, lub do żelazocyjanku żelazowego po przemyciu wodą, dodaje się substancję powierzchniowo-czynną zawierającą silne grupy kwasowe taką jak alkiloarylosulfonian metalu alkalicznego. Substancję powierzchniowo-czynną dodaje się z reguły w ilości nie większej aniżeli 6% wagowych w stosunku do produktu, jednak zazwyczaj jest wystarczający dodatek 0,5—1% wagowych.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się produkt, który po wysuszeniu bardzo łatwo rozdrabnia się w powszechnie stosowanych urządzeniach rozdrabniających. Sposób jest prosty i tani, nie wymaga stosowania dodatkowych operacji i urządzeń.

Przykład: 1260 kg krystalicznego żelazocyjanku potasowego rozpuszcza się w 7124 l wody w temperaturze 70°C, dodaje się 16284 l wody i całość

ogrzewa się do temperatury 35°C mieszając, następnie dodaje się roztwór 1190 kg siarczanu żelazawego rozpuszczonego w 2656 l wody w temperaturze 35°C. Po wprowadzeniu siarczanu żelazawego zawartość kadzi miesza się w ciągu jednej godziny utrzymując temperaturę 35°C, po czym podgrzewa się do 100°C i gotuje w ciągu czterech godzin ciągle mieszając. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 416 kg 75% kwasu siarkowego i roztwór 98 kg chloranu potasowego w 1430 l wody, po czym ogrzewa się w temperaturze 60—70°C przez dwie godziny.

Zawiesinę przefiltruje się do prasy filtracyjnej przemywa wodą aż do uzyskania pH około 5 i przepuszcza przez prasę 600 l 1%-owego roztworu „Nekaliny S” (butylonaftaleno-sulfonianu sodowego). Odfiltrowany żelazocyjanek żelazowy suszy się w temperaturze 60°C i rozdrabnia na desintegratorach. Otrzymuje się 1000 kg produktu o 1,8% pozostałości na sicie 3600 oczkach/cm². Pozostałość na sicie oznaczono metodą włoską. Żelazocyjanek żelazowy otrzymany w identyczny sposób tylko bez użycia „Nekaliny S” ma pozostałość na sicie oznaczoną metodą włoską rzędu 14—20%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania drobnoziarnistego żelazocyjanku żelazowego, stosowanego jako pigment, przez traktowanie żelazocyjanku potasowego siarczanem żelaza (FeSO₄), następną utlenianiem wytrąconej zawiesiny odsączanie jej i przemywanie wodą, przy czym w celu nadania organofilowości i hydrofilowości pigmentowi, proces prowadzi się w obecności środka powierzchniowo-czynnego **znamienny tym**, że środek powierzchniowo-czynny w postaci alkiloarylosulfonianu wprowadza się do środowiska po wytrąceniu zawiesiny pigmentu przed zapoczątkowaniem utleniania albo po utlenieniu pigmentu i przemyciu go wodą.