



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 497

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 01 79
(21) PV 398-79

(51) Int. Cl.² C 09 B 47/04

(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 01 06 83

(75)
Autor vynálezu

LATINÁK JOSEF ing. CSc., ČEPIČKÝ MILOŠ ing. a KOŽENÝ MILAN ing.,
PARDUBICE

(54)

Způsob spektrofotometrického hodnocení ftalocyaninových pigmentů
ve vodné disperzi

1

Vynález se týká hodnocení a sledování barevných vlastností, zejména - vyjádřeno koloristickými pojmy - síly, čistoty a barevného tónu ftalocyaninových pigmentů ve vodných disperzích stabilizovaných dispergátory. Spočívá ve způsobu přípravy stabilizované disperze ve formě vhodné pro spektrofotometrické měření a v následujícím objektivním vyhodnocení obsahu pigmentu a jeho barevnosti v této disperzi. Postup je vhodný pro ftalocyaninové pigmenty surové, čištěné i pro jejich aplikační obchodní formy.

Výzkum ftalocyaninových pigmentů, pokud jde o syntézu, čištění a převedení na obchodní formy žádaných aplikačních vlastností, vyžaduje vhodné metody, umožňující hodnocení rozličných technologických postupů syntézy, čištění a finální úpravy nejen po stránce kvantitativní, ale také kvalitativní, zvláště s přihlédnutím k barevným vlastnostem.

Nemetalický ftalocyanin obecného vzorce $C_{32}H_{18}N_8$, od něho odvozené metalické ftalocyaniny vzorce $C_{32}H_{16}N_8Me$, kde Me je Cu, Ni, Fe, Co, Cr nebo jiný kov a také deriváty ftalocyaninů, v nichž je 1 až 16 atomů vodíku nahrazeno halogenem (Cl nebo Br), obsahují vždy větší nebo menší množství nečistot a vedlejších látek ze syntézy nebo z finální úpravy.

Příměsí a nečistoty ve výchozím ftalocyaninu ovlivňují čistotu a barevný tón ftalocyaninových pigmentů, zhoršují jejich koloristické vlastnosti i další zpracovatelnost. Například ftalocyanin železa ve ftalocyaninův mědi posunuje barevný odstín do červena a kalna. Halogenace molekuly ftalocyaninu způsobuje posuny čistoty a tónu například u ftalocyaninu mědi (modř) k modrozeleným až k žlutozeleným odstínům podle počtu atomů a druhu halogenu. Barevný tón pigmentu může být ovlivněn také krystalickou modifikací a velikostí částic.

Dosud prováděná kontrola surových, případně čištěných ftalocyaninů se zaměřovala pouze na stanovení obsahu ftalocyaninu, případně na stanovení nečistot, obvykle běžnými analytickými metodami, které buď vůbec nebo jen nedostatečně vystihovaly barevné vlastnosti. Přitom ani kvantitativní výsledky těchto metod nejsou vždy spolehlivé a do značné míry závisí právě na obsahu nečistot. Nečistoty mohou ovlivňovat stanovení obsahu ftalocyaninů nejzávažnějším způsobem.

Při vážkovém stanovení přesrážením z roztoku v kyselině sírové nebo postupnou extrakcí zředěnými kyselinami, zásadami a organickými rozpouštědly zůstává část příměsí nerozpuštěna a zvyšuje stanovovaný obsah. Stejně tomu je například při oxýdimetrickém stanovení (serimetry, bichromatometry), chybami je zatíženo termogravimetrické stanovení ftalocyaninu a látek v něm obsažených.

Při dosud používaném spektrofotometrickém stanovení obsahu v roztocích kyseliny sírové, poskytují ftalocyaninové modře, žlutě a zeleně purpurově zbarvené roztoky. Nelze tedy z barevnosti roztoků v kyselině sírové činit závěry na barevnost pigmentů, neboť jsou diametrálně odlišné. Přitom některé nečistoty se v kyselině sírové rozpouštějí žlutohnědě a pak opět ovlivňují stanovení obsahu podobně jako u jiných metod.

Po finální úpravě ftalocyaninových pigmentů dostává jejich hodnocení zcela jiný charakter. S ohledem na barevné vlastnosti je prováděno hodnocení koloristickými metodami, používanými pro pigmenty. Přitom je známo, že původní vlastnosti ftalocyaninu jsou z velké části záměrně ovlivňovány finální úpravou, při níž se mění například krystalická modifikace, velikost částic atd. Koloristické způsoby hodnocení nejsou pro neupravené pigmenty použitelné.

Dosud bylo možné celkové hodnocení ftalocyaninových pigmentů provádět kombinací stanovení obsahu některou z uvedených metod, sledováním kvantity i kvality nečistot dalšími fyzikálně-chemickými metodami (například chromatografií extraktů) a koloristickým hodnocením v aplikační formě (olejové nátěry, fólie PVC, tisk atd.) pro posouzení síly, tónu a čistoty. Nedostatky jednotlivých postupů a jejich kombinací, jejich složitost a časová náročnost je patrná z výše uvedeného.

Uvedené nevýhody odstraňuje a nové možnosti hodnocení a sledování barevných vlastností poskytuje způsob spektrofotometrického hodnocení ftalocyaninových pigmentů ve vodné disperzi, při kterém se vnášením roztoku ftalocyaninu v 90 až 100 % kyselině sírové o koncentraci pigmentu 0,2 až 1,00 g/l do vodného 1 až 3 % roztoku dispergátoru, zejména neionogenního,

$$\underline{A}_D = \underline{A}_V - \underline{A}_T \quad (1)$$

Násobením této difference $\underline{A}_D$ transformační maticí $\underline{W}$ se vypočte vektor $\underline{B}$

$$\underline{B} = \underline{W} \cdot \underline{A}_D \quad (2)$$

jehož jednotlivé prvky umožňují hodnotit rozdíl mezi vzorkem a typem ve třech složkách.

Jako barevný prostor lze například zvolit prostor CIE 1976, kde jednotlivé prvky vektoru $\underline{A}$ jsou definovány

$$A_1 = 116 f_2 \quad (3)$$

$$A_2 = 500 (f_1 - f_2) \quad (4)$$

$$A_3 = 200 (f_2 - f_3) \quad (5)$$

kde f_i pro $i = 1, 2, 3 \dots$ je definováno

$$f_1 = \left(\frac{T_1}{T_{01}} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{16}{116}, \quad \frac{T_1}{T_{01}} > 8,856 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

$$f_1 = 7,787 \frac{T_1}{T_{01}}, \quad \frac{T_1}{T_{01}} \leq 8,856 \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

kde T_{01} jsou trichromatické složky příslušného smluvního světla a T_i je prvek vektoru $\underline{T}$, definovaného

$$\underline{T} = \underline{P} \cdot \underline{x} \quad (8)$$

kde $\underline{P}$ je matice součinů trichromatických členitelů a relativního spektrálního složení pro zvolené smluvní světlo a zvolené vlnové délky.

Podobně lze použít barevný prostor ANLAB, kde vektor $\underline{A}$ je definován

$$\underline{A} = \underline{U} \cdot \underline{M} \quad (9)$$

kde matice $\underline{U}$ má prvky

$$\begin{array}{ccc} 0 & 9,2 & 0 \\ 40 & -40 & 0 \\ 0 & 16 & -16 \end{array}$$

a prvky M_i , $i = 1, 2, 3$, vektoru $\underline{M}$ jsou aproximovány

$$M_i = q_1 k_i \sqrt{T_1} + \frac{q_2}{k_i \cdot \sqrt{T_1}} + \frac{q_3 k_i^2 T_1}{(1 + k_i \sqrt{T_1})^2} + q_4 \quad (10)$$

$$\text{kde } k_i = \sqrt{\frac{T_{02}}{T_{01}}}$$

$$q_1 = 0,78403$$

$$q_2 = 0,22507$$

$$q_3 = 3,85238$$

$$q_4 = -1,08541$$

vektor $\underline{T}$ je definován rovnicí (8) a vektor $\underline{T}_0$ obsahuje trichromatické složky smluvního světla.

Podle rovnic (3) až (8) pro prostor CIE 1976 nebo podle rovnic (9), (10) a (8) pro prostor ANLAB se počítá vektor $\underline{A}_V$ a $\underline{A}_T$.

Matici $\underline{W}$ je možno například zvolit jako diagonální matici s jednotkovými prvky. V tom případě se získá z rovnice (2) hodnocení barevné difference ve složkách prostoru CIE 1976 nebo prostoru ANLAB. Požaduje-li se hodnocení barevné difference Δ pojmech blízkých vizuálního hodnocení síly, čistoty a barevného tónu, je vhodné matici $\underline{W}$ založit na předpokladu, že osa síly má směrnici danou derivací vektoru $\underline{A}_T$ podle koncentrace v bodě typu, osa čistoty je na ni kolmá a protíná osu jasů barevného prostoru CIE 1976, osa barevného tónu je na obě předchozí osy kolmá, při čemž střed nové soustavy je v bodě typu. V tomto případě se vypočítávají jednotlivé prvky matice $\underline{W}$ z vektoru $\underline{A}_T$ a z vektoru jeho derivace podle koncentrace c

$$\underline{D} = \frac{d \underline{A}_T}{d c} \quad (11)$$

podle rovnice

$$N_2 = \sqrt{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2} \quad (12)$$

$$N_1 = \sqrt{A_{T2}^2 + A_{T3}^2 + \left(\frac{A_{T2}D_2 + A_{T3}D_3}{D_1} \right)^2} \quad (13)$$

$$W_{11} = - \frac{A_{T2}D_2 + A_{T3}D_3}{D_1 N_1} \quad (14)$$

$$W_{12} = \frac{A_{T2}}{N_1} \quad (15)$$

$$W_{13} = \frac{A_{T3}}{N_1} \quad (16)$$

$$W_{21} = \frac{D_1}{N_2} \quad (17)$$

$$W_{22} = \frac{D_2}{N_2} \quad (18)$$

$$W_{23} = \frac{D_3}{N_2} \quad (19)$$

204 487

$$W_{31} = - \frac{A_{T2}D_3 - A_{T3}D_2}{N_1N_2} \quad (20)$$

$$W_{32} = - \frac{D(A_{T2}D_2 + A_{T3}D_3) + A_{T3}D_1^2}{D_1N_1N_2} \quad (21)$$

$$W_{33} = \frac{D_2(A_{T2}D_2 + A_{T3}D_3) + A_{T2}D_1^2}{D_1N_1N_2} \quad (22)$$

Pro rovnice (12) až (22) potřebné prvky vektoru D se počítají podle rovnice (11) z rovnic (3) až (7) pro prostor CIE 1976 nebo z rovnic (9) a (10) pro prostor ANLAB a dále z rovnice (8) a z Lambert-Beerova zákona

$$r_j = \exp(-E_j c \ln 10), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (23)$$

kde E_j je absorptivita.

Použitím matice W definované v rovnicích (12) až (22) v rovnici (2) se získá vektor B , jehož prvky odpovídají vizuálnímu barevnému hodnocení v pořadí čistota, síla, barevný tón, při čemž tyto hodnoty jsou v metrice zvoleného barevného prostoru.

Výpočet síly v obvyklém vyjádření jako stonásobek poměru počtu dílů vzorku ku počtu dílů typu potřebného k získání vjemu stejné síly B_2' se převede podle rovnice

$$B_2' = 100 \frac{c_V}{c_T} \cdot \left(1 - \frac{B_2}{c_T N_2} \right) \quad (24)$$

kde c_V je koncentrace vzorku, c_T je koncentrace typu a B_2 je prvek vektoru B vypočtený z rovnice (2).

Pro bližší objasnění poštaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení:

Změny barevnosti - síly (obsahu), čistoty a tónu znásobené příměsí ftalocyaninu železa ve ftalocyaninu mědi uvádí příklad 2. Změny síly, čistoty a tónu při postupné chloraci ftalocyaninu mědi popisuje příklad 3.

Příklad 1

Navážka 0,050 g čistého ftalocyaninu niklu (vzorek A) byla rozpuštěna v odměrné baňce 100 ml v 96% kyselině sírové, po rozpuštění a vytemperování doplněno po značku kyselinou sírovou. Dva ml roztoku byly po kapkách z byřety vnášeny do 30 ml 1 % vodného roztoku neionogenního dispergátoru předložených v 50 ml odměrné baňce, vytemperováno a doplněno roztokem dispergátoru. Stejně byly připraveny disperze surového ftalocyaninu niklu (vzorky B a C, předpokládán obsah asi 70 %) z navážek 0,070 g. Získané disperze o koncentraci ftalocyaninu niklu asi 0,020 g/l byly proměřeny ve skleněných kyvetách délky 1 cm v oboru 400 až 70 nm po 10 nm se záznamem na děrnou pásku. Z hodnot vypočteny na stolním kalkulátoru trichro-

matické složky a další veličiny charakterizující typ (A) a vzorky (B, C). Uvedeným způsobem byly také připraveny vodné disperze vzorku A o koncentraci 0,005 až 0,020 g/l (vzorek A), stanoveny absorbanse při 600 nm a vypočtena lineární ^{regrese} regrese:

$$c \text{ (g/l)} = 0,019667 \cdot A_{600}$$

kde c je koncentrace ftalocyaninu niklu $\frac{1}{2}$ g/l, A_{600} je absorbance při 600 ^{nm} v 1 cm kyvetě.

Závislost je striktně lineární při regresním koeficientu $R = 0,9996$. Obsah ftalocyaninu niklu podle uvedené lineární regrese činil u vzorku B 65,8 %, u vzorku C 64,4 %.

Pro vodné disperze vzorků B a C byly vypočtena síla (obsah %), odchylka čistoty (R) a tónu (T) proti zvolenému typu A.

Vzorek	%	síla/100	R	T
A	100	100	0	0
B	62,5	159,9	- 2,00	- 5,64
C	60,7	164,8	- 2,63	- 6,39

Nečistoty ze syntézy se vedle nižšího obsahu ftalocyaninu niklu projevily kalností (záporná R) a posunem tónu disperze do zelena (záporné T - způsob volby znamének podle CIE 1976). Rozdíl ve stanovení obsahu ftalocyaninu niklu při jedné vlnové délce (600 nm) a z objektivního hodnocení, jež zahrnuje viditelný obor spektra, je způsoben přítomností nečistot v surových produktech B a C.

Příklad 2

Z navážky asi 0,050 g přečištěného ftalocyaninu mědi (vzorek D) byl postupem podle příkladu 1 připravena stabilizovaná vodná disperze o koncentraci asi 0,010 g/l, proměřeny absorbance v oboru 400 až 700 nm (po 10 nm) a vypočtena síla, R a T s použitím disperze obchodního ftalocyaninu mědi α -modifikace jako typu. Stejně byla připravena a zpracována disperze vzorku modifikovaného přídatkem 5 % ftalocyaninu železa (vzorek E)

Vzorek	%	síla	R	T
typ	100	100	0	0
D	102,3	97,7	0,06	- 0,32
E	96,1	104,1	- 0,46	+ 1,35

Přítomnost ftalocyaninu železa ve ftalocyaninu mědi se projevila zřetelným posunem čistoty i tónu disperze (vzorek E kalnější, červenější, tj. záporné R a kladné T - dle CIE 1976).

Příklad 3

Ve vzorcích ftalocyaninu mědi z průběhu chlorace byl stanoven obsah chloru. Byly připraveny roztoky ve 100 %ní kyselině sírové o koncentracích pigmentů asi 1,0 g/l a z nich vnášením odměřených objemů do 2%ního vodného roztoku neionogenního dispergáteru připraveny disperze o koncentraci 0,050 g/l. Byly zmeřeny absorbance disperzí v oboru 400 až 700 nm (po 10 nm), z absorbancí vypočtena síla, odchylka čistoty (R) a odstínu (T) proti zvolenému typu chlorovaného ftalocyaninu mědi.

Vzorek	%	síla	R	T	% Cl
47/1	110,3	90,7	- 3,26	13,65	39,4
47/2	106,6	93,8	- 0,73	6,16	45,5
47/3	106,0	94,3	- 0,13	2,42	46,8
47/5	104,1	96,1	0,51	- 0,09	47,7

V průběhu chlorace vzrůstá čistota disperze pigmentu (R ke kladným hodnotám) a klesá odchylka tónu od typu (vzorek 47/1 kalnější, modřejší).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob spektrofotometrického hodnocení ftalocyaninových pigmentů ve vodné disperzi připravené vnášením roztoků pigmentů v koncentrované 90 až 100 % kyselině sírové do zředěného vodného roztoku dispergátoru, zejména neionogenního, proměřením spektra ve viditelné oblasti, vyznačující se tím, že z hodnot absorbancí při jedné vlnové délce se vypočte na základě platnosti Lambert-Beerova zákona pouze obsah pigmentu, z naměřených transmitancí v celém rozsahu spektra se pak vypočtou vektory trichromatických složek T a z nich vektory vzorků $\underline{A}_V$ a typu $\underline{A}_T$ ve zvoleném barevném prostoru, načež se pro jednotlivé vzorky určí rozdílové vektory mezi vzorkem a typem

$$\underline{A}_D = \underline{A}_V - \underline{A}_T \quad (1)$$

a násobením zvolenou regulární maticí $\underline{W}$ se vypočte vektor $\underline{B}$

$$\underline{B} = \underline{W} \underline{A}_D \quad (2)$$

jehož složky jsou tři různé charakteristické vlastnosti rozdílu mezi vzorkem a typem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že matice $\underline{W}$ se volí jako diagonální s jednotkovými prvky a složky vektoru $\underline{B}$ vypočteného dle rovnice (2) odpovídají rozkladu rozdílu mezi vzorkem a typem do základních os zvoleného barevného prostoru.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že matice $\underline{W}$ se volí tak, že osa síly má směrnici rovnou derivaci vektoru $\underline{A}_T$ v bodě typu, osa čistoty je na ni kolmá a protíná osu jasů a osa barevného tónu je na obě předchozí osy kolmá a osy se protínají v bodě typu, při čemž k výpočtu derivace vektoru $\underline{A}_T$ podle koncentrace se využívá Lambert-Beerův zákon

$$r_j = \exp(-E_j c \lg 10), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (23),$$

kde r_j je naměřená transmitance, E_j absorptivita, c koncentrace, n počet vlnových délek a j index vlnové délky a složky vektoru $\underline{B}$, vypočteného dle rovnice (2) odpovídají svým významem pojmům používaným při vizuálním hodnocení v metrice zvoleného barevného prostoru.

4. Způsob podle bodů 1 a 3, vyznačující se tím, že z hodnoty prvku B_k vektoru $\underline{B}$, odpovídající síle, se vypočte síla vzorku B_k' v obvyklém vyjádření počtem dílů vzorku, jež

odpovídají 100 dílům typu při získání vjemu stejné vydatnosti, podle rovnice

$$N_2 = \sqrt{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2} \quad (12)$$

$$a \quad B_k = 100 \frac{c_v}{c_T} \left(1 - \frac{B_k}{c_1 N_2} \right) \quad (24)$$

kde D_1, D_2, D_3 jsou derivace jednotlivých prvků vektoru typu ve zvoleném barevném prostoru podle koncentrace, c_v je koncentrace vzorku a c_T je koncentrace typu.