



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr -----

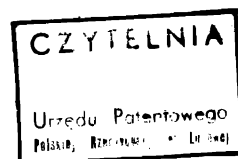
Int. Cl.³ G01N 31/16
G01N 33/32

Zgłoszono: 23.04.81 (P. 230831)

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.82

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1984



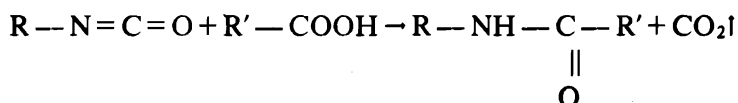
Twórcy wynalazku: Maria Hencel, Wojciech Sójka, Małgorzata Kula,
Joanna Mędelska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników
„Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób oznaczania liczby kwasowej w niewodnych pastach pigmentowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania liczby kwasowej w niewodnych barwnych pastach pigmentowych przeznaczonych do barwienia wyrobów z poliuretanów w procesie ich wytwarzania, szczególnie pianek poliuretanowych.

Własności fizykochemiczne poliuretanów takie jak: elastyczność, miękkość zależą w znacznym stopniu od stosunku grup izocyjanowych do grup wodorotlenowych zawartych w polioliach (poliestry, polietery), produktach wyjściowych do syntezy poliuretanów. Mechanizmowi powstawania poliuretanów towarzyszą reakcje uboczne. Jedną z nich jest reakcja izocyjanianów z kwasami karboksylowymi, występującymi w postaci wolnych kwasów w substratach procesu. Reakcja ta przebiega następująco:



W ten sposób pewna ilość grup izocyjanowych zostaje związana i stosunek ich do grup wodorotlenowych maleje, co w efekcie przy niedużym nawet nadmiarze wolnych kwasów karboksylowych prowadzi do otrzymania produktów poliuretanowych niezgodnych z żądanymi parametrami fizyko-chemicznymi. W celu zagwarantowania prawidłowego przebiegu procesu wytwarzania poliuretanów, niezbędne jest ściśle określenie liczby kwasowej we wszystkich surowcach użytych do syntezy w tym również barwnych preparatach pigmentowych stosowanych do barwienia w masie, czyli w procesie wytwarzania poliuretanów.

Liczba kwasowa jest to ilość miligramów wodorotlenku potasowego potrzebnego do zobojętnienia niezwiązanych kwasów znajdujących się w 1 gramie badanego produktu.

W literaturze technicznej oznaczanie liczby kwasowej przewiduje się głównie przy badaniach jakościowych olejów roślinnych, żywic, asfaltów, plastyfikatorów, rozpuszczalników oraz lakierów bezbarwnych i bitumicznych, nie zawierających w wyciągu wodnym kwasów mineralnych.

Znane metody oznaczania liczby kwasowej polegają na miareczkowaniu badanej próby rozpuszczonej w odpowiednim rozpuszczalniku 0,1 N alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego wobec wskaźnika.

W pracy zbiorowej pt.: „Analiza produktów organicznych“ PWT 1958 r. tom VI str. 198–199, 204, podano przykłady oznaczania liczby kwasowej z uwzględnieniem zabarwienia roztworów. Roztwory jasne: miareczkowanie 1% roztworu alkalicznego wobec fenoloftaleiny, roztwory ciemne — wobec 0,75% roztworu alkoholowego Błękitu alkalicznego GB, roztwory bardzo ciemne — miareczkowanie z dodatkiem nasyconego roztworu soli kuchennej wobec fenoloftaleiny. Oznaczenia wykonuje się w środowisku niewodnym stosując jako medium mieszaninę alkoholu i benzenu w stosunku 1 : 2. Według normy PN-68/C-84401 „Plastyfikatory“ metoda oznaczania liczby kwasowej zaleca jako środowisko, w którym rozpuszcza się badaną próbkę alkohol etylowy i benzen użyte w stosunku 1 : 1 lub alkohol etylowy, miareczkowanie 0,1 N roztworem alkoholowym wodorotlenku potasowego wobec fenoloftaleiny.

W dostępnej literaturze brak jakichkolwiek danych odnośnie oznaczania liczby kwasowej dla niewodnych past pigmentowych przeznaczonych do barwienia poliuretanów w masie. Pasty pigmentowe przeznaczone do barwienia poliuretanów w trakcie ich wytwarzania są preparatami zawierającymi plastyfikatory, środki pomocnicze oraz pigment w ilości 15–25%.

Na podstawie przeprowadzonych prób i badań stwierdzono, że znane i stosowane metody oznaczania liczby kwasowej nie mogą być zastosowane w przypadku analizy niewodnych past pigmentowych, gdyż składniki past rozdziela się tworząc bieżowate barwne wartsy. Jest to szczególnie widoczne przy ciemnych kolorach.

Sposób oznaczania liczby kwasowej według wynalazku polega na potencjometrycznym miareczkowaniu alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego badanej próbki pasty pigmentowej w środowisku mieszaniny aceton-woda w stosunku 5 : 1.

Na podstawie przeprowadzonych prób nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie układu aceton-woda w stosunku 5 : 1, umożliwia uzyskanie układu o wysokiej wartości stałej dielektrycznej niezbędnej przy metodzie potencjometrycznej, zabezpieczającej dokładność oznaczeń i ich powtarzalność, a jednocześnie układ ten powoduje wypadanie poszczególnych składników niewodnych past pigmentowych w postaci subtelnej emulsji, co pozwala na wykonanie oznaczeń liczby kwasowej. Poniżej opisane przykłady ilustrują sposób wykonania wynalazku.

Przykład I. Do zlewki o pojemności 150 cm³ odważa się 10 g Czerni purfilowej G-E, dodaje 60 cm³ przygotowanej uprzednio mieszaniny acetonu z wodą w stosunku 5 : 1, zubożonej 0,1 n alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego wobec 1% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny i przy intensywnym mieszaniu miareczkuje potencjometrycznie mianowanym roztworem alkoholowym wodorotlenku potasowego, stosując elektrodę szklaną i kalomelową, którą uprzednio poddano polaryzacji, umieszczając ją na 48 godzin w mieszaninie acetonu z wodą w stosunku 5 : 1.

Wartość liczby kwasowej wylicza się ze wzoru:

$$L_k = \frac{V \cdot 5,61}{m}$$

w którym: V — objętość ściśle 0,1 n alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego, zużytego na zmiareczkowanie wolnych kwasów zawartych w badanej próbce w cm³, m — odważka badanej próby w g.

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną z co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 5% wyniku mniejszego.

$$\text{pomiar I} \quad L_k = \frac{19,066 \times 5,61}{9,9012} = 10,79$$

$$\text{pomiar II} \quad L_k = \frac{18,56 \times 5,61}{9,8981} = 10,51$$

pomiar III
$$L_k = \frac{19,73 \times 5,61}{10,101} = 10,95$$

Za wynik przyjęto 10,75.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie I wykonano oznaczenia, których wyniki przedstawiono w tabeli.

T a b e l a

Przykład	Nazwa pasty pigmentowej	Wartość liczby kwasowej			
		pomiar			średni wynik
		I	II	III	
II	Żółcień purfilowa GGP-E pr. laboratoryjna	5,29	5,36	5,27	5,30
III	Szkarłat purfilowy KR-E pr. laboratoryjna	7,82	7,95	7,74	7,84
IV	Błękit purfilowy B-E próba techniczna	11,03	10,85	11,12	10,90

Podana metoda oznaczania liczby kwasowej jest niezbędna przy opracowywaniu wymagań technicznych dla niewodnych past pigmentowych p/n pasty purfilowe, przeznaczonych przede wszystkim do barwienia pianek poliuretanowych w trakcie ich wytwarzania.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób oznaczania liczby kwasowej w niewodnych barwnych pastach pigmentowych na drodze miareczkowania alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego, **znamienny tym**, że próbkę niewodnej barwnej pasty pigmentowej rozprowadza się w mieszaninie acetonu z wodą użytych w stosunku ilościowym 5:1 i miareczkuje potencjometrycznie alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego.