



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264477

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 B 67/20

G 01 J 3/42

(22) Přihlášeno 20 11 87

(21) PV 8354-87.G

(40) zveřejněno 17 10 88

(45) vydáno 15 11 89

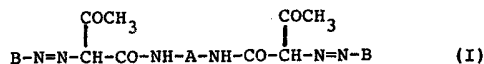
(75)

Autor vynálezu

DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc., NOVÁK ANTONÍN RNDr. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob sledování změn střední velikosti částic diazopigmentů

(57) Způsob sledování změn střední velikosti částic diazopigmentů obecného vzorce I, kde B je fenyl a A fenylen, jejíž podstatou je měření absorpce vhodně nařazených disperzí pigmentů v oblasti maxima absorpce mezi 22 000 až 26 000 cm^{-1} a na dlouhovlnném okraji 1. absorpčního pásu, přičemž mírou velikosti částic je parametr P vypočtený jako poměr obou změřených absorpencí.



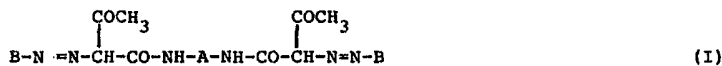
Předmětem vynálezu je rychlá analytická metoda pro sledování změn střední velikosti částic disazopigmentů. Metoda nalezne uplatnění hlavně jako kontrolní metoda při výrobních postupech, kde se v průběhu zahřívání pigmentů v organických rozpouštědlech mění velikost krystalových částic.

Velikost částic u organických pigmentů je důležitým parametrem, který do značné míry ovlivňuje aplikační vlastnosti vyrobeného pigmentu. Spolu s distribucí velikosti částic ovlivňuje vydatnost pigmentu, odstín a brilanci odstínu, kryvost, ale též stálost a to hlavně migrační stálost v měkčeném PVC a světlostálost. Velikostí částic je též ovlivněna zpracovatelnost pigmentů v některých pojivech, hlavně při pigmentaci nátěrových hmot. Důležitou roli hraje velikost částic i při vlastní výrobě pigmentu, kde ovlivňuje hlavně filtrační vlastnosti suspenze, ze které je pigment izolován. Volba optimální velikosti částic je v některých případech určována jak koloristickými vlastnostmi pigmentu tak i jeho chováním při výrobě.

Z těchto důvodů je sledování a hodnocení velikosti částic věnována při výrobě organických pigmentů velká pozornost. Existuje několik nepřímých či přímých metod, které umožňují kvantitativně vyhodnotit velikost částic i jejich tvar distribuci. Patří sem především elektronová mikroskopie a sedimentační analýza. Tyto metody jsou však přístrojově i časově náročné a vhodné tedy pouze k disperzoidní analýze pigmentu po skončení jeho výroby. Existující rychlé metody stanovení střední velikosti částic, jsou buď přístrojově náročné (Coulter N4), nebo jsou zaměřeny na proces dispergace pigmentových prášků v pojivu (vývoj barevné síly pigmentu nebo měření lesku).

Z hlediska běžné vybavenosti laboratoří přístrojovou technikou je nejpřístupnější vyhodnocení velikosti částic z turbidity zředěných disperzí pigmentu v daném prostředí. Využití tohoto způsobu měření však ztěžuje nutnost aplikace složitěho matematického postupu s řadou omezujících předpokladů při výpočtu středních velikostí částic. Metoda vyžaduje znalost koncentrace pigmentu v měřené disperzi.

Nyní byla nalezena rychlá a přístrojově dostupná metoda pro sledování velikosti částic disazopigmentů obecného vzorce I



kde B je fenyl a A fenylen, které jsou případně dále substituovány skupinami, které nemají solubilizační charakter. Podstatou metody je měření absorpce vhodně naředěných disperzí pigmentů v oblasti maxima absorpce mezi 22 000 až 26 000 cm^{-1} a na dlouhovlnném okraji 1. absorpčního pásu, přičemž mírou velikosti částic je parametr P vypočtený jako poměr obou změřených absorpncí. Uvedená nová metoda vychází z poznatku, podle kterého u sérií podobných vzorků pigmentů, které bývají k dispozici při průběžné kontrole jejich rekrystalizace, dochází v rozsahu středních velikostí částic 0,01 až 0,5 μm k monotonním změnám v absorpčním spektru. Tyto změny jsou nejlépe registrovány měřením absorpce v maximu absorpce těchto látek, které se nachází mezi 22 000 až 26 000 cm^{-1} a absorpce na dlouhovlnném okraji 1. absorpčního pásu. Dělením absorpce měřené na dlouhovlnném okraji 1. absorpčního pásu a v maximu absorpce se získá bezrozměrný parametr P, který slouží k charakterizaci střední velikosti částic. Převední funkce parametru P na střední velikost částic se získá empiricky porovnáním parametru P u několika kontrolních vzorků s výsledky měření provedených na vhodném přístroji pro přímé měření velikosti částic, s výhodou při použití přístroje pracujícího na principu kvasielastického rozptylu světla. Ve většině případů však převod parametru P na střední velikosti částic není nutný, ale postačuje využívat předem zjištěných závislostí sledovaných vlastností pigmentu (vydatnosti, odstínu) na hodnotě parametru P.

Popsaná metoda sledování změn středních velikostí částic je dostatečně rychlá, aby mohla sloužit ke kontrole procesu rekrystalizace pigmentů obecného vzorce I, takže je možno

tento proces přerušit v optimálním stavu. Při znalosti závislosti filtrační rychlosti rozpouštědlové suspenze pigmentu na parametru P lze současně přerušit rekrystalizaci ve stavu, který vyhovuje i z hlediska technologického. Mimo uvedený dopad na kvalitu pigmentu vede tento způsob kontroly k úspoře energie a času potřebného k výrobě.

Kontrola velikosti částic se uplatní hlavně při laboratorním vývoji technologie pigmentů a dále při převádění technologie z laboratoře do poloprovozního a provozního měřítka, kdy změna aparatury ovlivňuje i rychlost rekrystalizace. S výhodou lze této metody využít i při všech dalších změnách v zavedeném postupu výroby, kdy např. změnou kvality surovin, rozpouštědel apod. může být ovlivněna i rychlost růstu pigmentových částic při rekrystalizaci.

Rekrystalizace, která je analyticky sledována, probíhá zahříváním disazopigmentů obecného vzorce I nebo směsí těchto pigmentů, na teploty nad 80 °C v rozpouštědlech jako je toluen, xyleny, chlorbenzen, o-dichlorbenzen, nitrobenzen, p-chlortoluen, o-nitrotoluen, tetralin, dimethylformamid, anilin, N-methylpyrrolidon, pyridin, chinolin, cyklohexanon, étery etylen-glykolu, amylalkohol nebo dioxan, případně i za tlaku ve vodě nebo ve směsi etanol-voda apod.

Následující příklady dokumentují použití metody.

P ř í k l a d 1

25 g pigmentu, připraveného kopulací 2 mol aminodimethyltereftalátu s 1 mol 1,4-bisacetoacetylaminobenzenem ve vodném prostředí, se zahřívá za míchání v 600 ml dimethylformamidu na teplotu 115 °C. V průběhu zahřívání se odebírají 5 ml vzorky suspenze, ze kterých se pigment odfiltruje a filtrační koláč se promyje vodou. Přibližně 50 mg vodné pasty se rozmíchá v cca 20 ml 4% vodného roztoku Slovasolu 0 a 3 min se disperguje v ultrazvukové vaně Tesla UC 405 BJ 1. Vodným 4% roztokem Slovasolu 0 se zředí na analytickou koncentraci, změří se absorbance při 18 000 cm⁻¹ (556 nm), absorbance při 24 000 cm⁻¹ (417 nm) a vypočte se poměr absorbcí při 556 nm a 417 nm. K charakterizaci střední velikosti částic postačuje tento poměr. Pokud je požadováno vyjádření střední velikosti částic v absolutní hodnotě, odečte se tento údaj z předem sestavené kalibrační křivky závislosti uvedeného poměru na střední velikosti částic zjištěné jinou metodou např. na přístroji Coulter N4.

Pro uvedený příklad byly zjištěny následující hodnoty a spolu s nimi závislost vývoje barevné síly a odstínu pigmentu.

| Doba zahřívání (hodiny) | P | Stř. vel. částic (μm) | Vydatnost (proti typu) | Odstín |
|----------------------------|-------|--------------------------|---------------------------|--------|
| 0,5 | 0,098 | 0,187 | 87,0 | 0,27č |
| 1 | 0,130 | 0,207 | 88,1 | 0,22č |
| 2 | 0,184 | 0,232 | 91,8 | 0,62č |
| 4 | 0,238 | 0,249 | 96,8 | 0,93č |
| 8 | 0,279 | 0,257 | 100,00 | 1,19č |

č červenější

P poměr absorbcí při 556 nm a 417 nm

P ř í k l a d 2

Vodná pasta s obsahem 165 g disazopigmentu, připraveného kopulací 2 mol 2-nitro-4-chloranilinu s 1 mol 1,4-bisacetoacetylaminobenzenem, se zahřívá za míchání ve 3 000 ml dimethylformamidu po dobu 4 h, na teplotu 110 °C. Ze vzorků, odebíraných z reakční suspenze v průběhu zahřívání, se izoluje pigment filtrací a filtrační koláč se promyje vodou. Přibližně 50 mg vodné pasty se rozmíchá v cca 20 ml 1% vodného roztoku Slovasolu EL a 1 min se

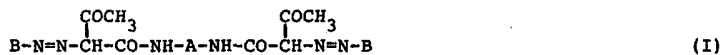
disperguje na ultrazvukovém desintegrátoru Fritsch Laborette 19, stupeň 7. Vodným 1% roztokem Slovasolu E1 se zředí na analytickou koncentraci a změří se absorbance při $16\,670\text{ cm}^{-1}$ (600 nm), absorbance při $22\,620\text{ cm}^{-1}$ (442 nm) a vypočte se poměr extinkcí při 600 nm a 442 nm (parametr P).

V následující tabulce jsou uvedeny vlnové délky při kterých lze měřit absorbanci vodných disperzí dalších disazopigmentů a pomocí poměru obou naměřených hodnot sledovat průběh rekrystalizace amorfních forem těchto pigmentů z organických rozpouštědel.

| Příklad | Aktivní komponenta | Pasivní komponenta | Rozpouštědlo | E_1 cm^{-1} | E_2 cm^{-1} |
|---------|-------------------------|--|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| 3 | 2-metoxy-5-metyl-anilin | 1,4-bisacetoacetylaminobenzen | o-dichlorbenzen | 13 000 | 24 200 |
| 4 | 2,3-dimetylanilin | 1,4-bisacetoacetylaminobenzen | cyklohexanon | 13 000 | 23 000 |
| 5 | aminodimethyltereftalát | 1,4-bisacetoacetyl-amino-2,5-dimetylbenzen | dimethylformamid | 18 000 | 24 000 |
| 6 | aminodimethyltereftalát | 1,4-bisacetoacetyl-amino-2-chlor-5-metylbenzen | dimethylformamid | 19 500 | 24 600 |
| 7 | aminodimethyltereftalát | 1,4-bisacetoacetylaminobenzen | chlorbenzen | 18 000 | 24 000 |
| 8 | aminodimethyltereftalát | 1,4-bisacetoacetylaminobenzen | etanol-voda 1:1 | 18 000 | 24 000 |

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob sledování změn střední velikosti částic disazopigmentů obecného vzorce I



kde B je fenyl a A fenylen případně dále substituované skupinami nemajícími solubilizační charakter, vyznačen tím, že se provede měření absorbance vhodně naředěných disperzí pigmentů v oblasti maxima absorpce mezi $22\,000$ až $26\,000\text{ cm}^{-1}$ a na dlouhovlnném okraji 1. absorpčního pásu, přičemž mírou velikosti částic je parametr P vypočtený jako poměr obou změřených absorbancí.