

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 907

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1996 - 3807**

(22) Přihlášeno: **20.12.1996**

(30) Právo přednosti:
23.12.1995 GB 1995/9526517

(40) Zveřejněno: **13.05.1998**

(Věstník č. 5/1998)

(47) Uděleno: **05.11.2003**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14.01.2004**
(Věstník č. 1/2004)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 09 B 67/14

C 09 B 67/16

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basle, CH;

(72) Původce vynálezu:

Kerwin Paul, Bridge of Weir, GB;
Langley Robert, Glasgow, GB;
Walls Arthur Stark, Kilmarnock, GB;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob převedení surového pigmentu do
pigmentové formy**

(57) Anotace:

Řešení poskytuje způsob převedení surového pigmentu do pigmentové formy, při kterém se surový pigment hněte v přítomnosti tekuté karboxylové kyseliny a případně soli.

CZ 292907 B6

Způsob převedení surového pigmentu do pigmentové formy

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu převedení surového pigmentu do pigmentové formy.

Dosavadní stav techniky

10

Jsou známy četné způsoby určené pro zmenšení velikosti částic surového pigmentu na požadovanou pigmentovou velikost. Takovými postupy jsou rozmělnění solí, mletí v kulovém mlýnu a hnětení.

15

V patentovém dokumentu GB 1438921 se popisuje hnětací proces realizovaný v kontinuálním hnětacím zařízení mající alespoň dva oddělené prostředky pro přidávání kapaliny. Vhodnými kapalinami pro tento způsob jsou fenol, anilin ale zejména vícesytné alifatické alkoholy, jakými jsou glykoly. Použité teploty se pohybují mezi 120 °C a 350 °C, výhodně se však pohybují mezi 160 °C a 280 °C.

20

Podstata vynálezu

Nyní bylo nově zjištěno, že v případě, že se v kontinuálním hnětacím zařízení použijí jako kapalina některé karboxylové kyseliny, potom může být proces prováděn při nižších teplotách a není nezbytné mít alespoň dva vstupy pro kapalinu. Kromě toho může být kyselina snadno regenerována a opětovně použita. Kyselina může být regenerována chemickou cestou nebo za použití ostatních metod, jakou je například destilace za pomoci vodní páry. V některých případech má rezultující produkt lepší vybarvenost a lesk.

30

V souladu s tím vynález poskytuje způsob převedení surového pigmentu do pigmentové formy, jehož podstata spočívá v tom, že se surový produkt hněte v přítomnosti tekuté karboxylové kyseliny a případně solí.

35

Pod pojmem "surový pigment" se zde rozumí pigmenty ve stavu po jejich syntéze, tj. ve vysoce agregovaném stavu s velikostí částic, která není vhodná pro použití tohoto produktu ve funkci pigmentu, nebo pigment, který byl rozemlet za účelem získání produktu, který je rovněž agregován a má širší distribuci velikosti částic než pigment bezprostředně po syntéze, i když je takto zpracovaný pigment stále ještě nevhodný pro použití ve funkci průmyslově aplikovatelného pigmentu.

40

Hnětači mohou být buď šaržový hnětač, nebo kontinuální hnětač, kterým může být dvojšnekový, čtyřšnekový nebo jednošnekový hnětač, který může vykonávat oscilační pohyby.

45

Výhodně se použije dvojšnekový extrudér.

V případě, že je hnětačem kontinuální hnětač, potom může mít poměr délka/průměr od 10:1 až 50:1, výhodně od 20:1 až 40:1. Hnětač může mít 1 až 20 hnětacích zón, výhodně 5 až 10 hnětacích zón.

50

Karboxylová kyselina by měla být při pracovní teplotě tekutá. Výhodná je tekutá alifatická karboxylová kyselina mající 4 až 20 uhlíkových atomů, přičemž výhodnější tekutá alifatická kyselina má 6 až 20 uhlíkových atomů. Příklady vhodných karboxylových kyselin zahrnují kysel-

linu 2-ethylhexanovou, kyselinu oleovou, kyselinu kapronovou, kyselinu valerovou nebo kyselinu heptanovou.

5 Pracovní teploty se mohou pohybovat od teploty 20 °C až do teploty varu kyseliny, výhodně od 80 °C do 120 °C.

Pracovní teplota může být regulována pláštěm s proudící vodou tvořícím stěnu hnětače. Voda proudící v tomto plášti může být chlazena na nízkou teplotu vedením skrze chladič.

10 Karboxylová kyselina může být přidávána do hnětače v jednom nebo několika místech nacházejících se podél délky hnětače, přičemž se však výhodně přidává vstupem situovaným na počátku šneku před první hnětací zónou.

15 Hnětačem může být hnětač, který vystavuje pigment a sůl stříhovému gradientu 300 až 20 000 s⁻¹, výhodně 500 až 5000 s⁻¹, po dobu 10 sekund až 15 minut, výhodně 20 sekund až 6 minut, v kontinuálním hnětacím zařízení, přičemž množství kapaliny se volí tak, že energie spotřebovaná při hnětení činí 0,2 až 15 kWh/kg zpracovaného pigmentu, výhodně 0,4 až 8 kWh/kg zpracovaného pigmentu.

20 Příklady vhodných anorganických a organických solí jsou chlorid sodný, chlorid draselný, síran sodný, chlorid zinečnatý, uhličitan vápenatý, mravenčan sodný, octan sodný, vlnan sodno-draselný, octan vápenatý, citran sodný, chlorid vápenatý nebo jejich směsi. Konkrétně použitá sůl by měla být zvolena tak, aby nereagovala s použitou kyselinou a netvořila tak sraženinu.

25 Uvedená sůl může mít velikost částic 1 až 100 mikrometrů, výhodně 10 až 50 mikrometrů, přičemž tato velikost částic je měřena za použití analyzátoru velikosti částic Malvern "Mastersizer X" (schopný měřit suché práškové vsázky až do velikosti částic 2 mm).

30 V případě, že je sůl použita, potom její množství činí 0,1 až 20 hmotnostních dílů na jeden hmotnostní díl pigmentu.

35 Způsob podle vynálezu je použitelný pro širokou škálu pigmentů, které jsou vystaveny mlecí operaci v rámci jejich konečné úpravy. Příklady takových pigmentů zahrnují ftalocyaniny, jakými jsou ftalocyaniny mědi, zinku nebo niklu, částečně halogenované ftalocyaniny, chinakridony, dioxaziny, diketopyrrolopyroly a peryleny.

40 Po použití může být karboxylová kyselina regenerována přidáním vody a alkálie k uhnětené hmotě za účelem převedení kyseliny a soli, které jsou rozpustné, do roztoku. Pigment může být potom odfiltrován a filtrát se okyslí za účelem uvolnění volné kyseliny, která může být potom izolována a opětovně použita.

45 Pigmenty mohou být potom zpracovány anebo ještě v průběhu hnětacího procesu pigmentovými přísadami. Vhodnými pigmentovými přísadami jsou přírodní nebo syntetické pryskyřice, barviva a zejména v případě ftalocyaninových pigmentů aminové soli ftalocyaninových sulfonových kyselin.

50 V následující části popisu bude způsob podle vynálezu blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5

Do dvojšnekového extrudéru typu MP 2030 (APV Newcastle-U-Lyme. GB) se přivádí 2,09 kg/h surového ftalocyaninu mědi (CuPc) a 8,78 kg/h chloridu sodného. Do jediného otvoru na počátku šneku se přivádí 1,63 kg/h kyseliny 2-ethylhexanové (2EHA). Množství 2EHA, vztažené ke hmotnosti soli a ftalocyaninu mědi, činí 15 %. Pozorovaný kroutivý moment činí 49 % (3,68 kW). Generovaná specifická energie činí 1,76 kg⁻¹ CuPc. Stříhový gradient činí 1675 s⁻¹.

10

Šnek se chladí po celé délce vodou mající teplotu 15 °C. Uhnětená hmota vystupuje ze šneku s teplotou 100 až 110 °C, zatímco v hnětacích zónách je teplota mezi 20 a 110 °C. 200 g uhnětené hmoty se zavede do 440 g vody. K uhnětené hmotě a vodě se potom přidá 12,33 g 40 % NaOH a 2,43 g 33 % NH₄OH a získaná směs se míchá po dobu jedné hodiny při teplotě 70 °C. Směs se potom zfiltruje a matečný louh a prvních 100 ml promývací vody se odeberou, načež se filtrační koláč promývá teplou vodou až do okamžiku, kdy již neobsahuje žádnou sůl. Filtrační koláč se potom vysuší v cirkulační peci při teplotě 70 až 80 °C.

15

K matečnému louhu a prvním 100 ml promývací vody se přidá 19,69 g koncentrované (35,6 %) kyseliny chlorovodíkové za účelem vysrážení 2EHA, která se potom oddělí od vodní vrstvy za použití gravitační dělicí nálevky. Regenerovaná kyselina 2EHA může být potom opětovně použita pro zmenšení velikosti částic dalšího CuPc v extrudéru.

20

Rezultující pigment má modifikaci beta a vykazuje znamenitou sytost barvy, lesk, tekutost a dispergovatelnost v případě, že je inkorporován do olejového nosiče tiskové barvy.

25

Příklad 2

30

Pigment tvořený ftalocyaninem mědi (CuPc) se připraví způsobem podle příkladu 1. Ke 200 g uhnětené hmoty se přidá 440 g vody. K uhnětené hmotě a vodě se potom přidá 12,33 g 47 % NaOH a 2,43 g 33 % NH₄OH a směs se míchá po dobu 30 minut při teplotě 70 °C. V této etapě se k disperzi uhnětené hmoty přidá 2,75 g dodecylaminové soli kyseliny Cu-ftalocyanin-mono-sulfonové, která byla předběžně dispergována ve 100 g vody po dobu 15 minut, a v míchání se pokračuje po dobu další hodiny při teplotě 70 °C. Suspenze se zfiltruje a po odebrání matečného louhu a prvních 100 ml promývací vody se suspenze promývá až do okamžiku, kdy je již prostá soli.

35

Filtrační koláč se opětovně suspenduje v 500 g vody a 10 g 36 % kyseliny chlorovodíkové při teplotě 70 °C po dobu jedné hodiny, načež se suspenze zfiltruje a filtrační koláč se promývá až do okamžiku, kdy neobsahuje sůl. Filtrační koláč se potom vysuší přes noc v cirkulační sušárně s nuceným oběhem vzduchu. Kyselina 2-ethylhexanová použitá pro hnětení pigmentu se regeneruje postupem podle příkladu 1. Získaný pigment má znamenitou barevnou sytost, lesk a dispergovatelnost v tekutém tiskařském laku.

40

45

Příklad 3

50

Pigment se připraví stejně jako v příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že se do extrudéru přivádí 0,03 kg/h polymerované kalafuny (obchodní označení Sylvatac 95), 2,01 kg/h CuPc, 8,46 kg/h chloridu sodného a 2,00 kg/h kyseliny 2-ethylhexanové. Pigment a rozpouštědlo se izolují postupem popsaným v příkladu 1. Rezultující modrý pigment má znamenitou barevnou sytost, lesk a dispergovatelnost v olejové barvě.

Příklad 4

5 Pigment se připraví stejně jako v příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že se filtrační koláč po promývací operaci opětovně resuspenduje v 500 g vody za použití lopatkového míchadla. K získané suspenzi se přidá sodná sůl polymerované kalafuny a potom ještě kyselina chlorovodíková za účelem vysrážení kalafuny na povrchu pigmentu. Po filtraci a promytí se pigment suší přes noc v sušárně s nuceným oběhem vzduchu při teplotě 70 °C. Získaný modrý pigment má znamenitou barevnou sytost, lesk a dispergovatelnost v olejové barvě.

10

Příklad 5

15 Pigment CuPc se připraví stejně jako v příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že se jako rozpouštědlo použije při hnětení kyselina olejová. Olejová kyselina se regeneruje stejným způsobem jako kyselina 2-ethylhexanová v příkladu 1. Rezultující pigment má modifikaci beta a znamenitou barevnou sytost, lesk, tekutost a dispergovatelnost v případě, kdy je inkorporován do nosiče olejové barvy.

20

Příklad 6

25 Surová dioxazinová violet se převede do pigmentové formy za použití chloridu sodného a kyseliny 2-ethylhexanové stejně jako v příkladu 1. Finální pigment má znamenitou barevnou sytost a čistotu v případě, kdy je inkorporován do nosiče olejové barvy.

Příklad 7

30 Chlorovaný surový ftalocyanin mědi se převede do pigmentové formy za použití chloridu sodného a kyseliny 2-ethylhexanové stejně jako v příkladu 1. Finální produkt má znamenitou barevnou sytost, lesk a čistotu v případě, že je inkorporován do nosiče olejové barvy.

35 Příklad 8

Pigment CuPc se připraví stejně jako v příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že soli použitou při hnětení je chlorid draselný. Rezultující pigment má konfiguraci beta a znamenitou barevnou sytost, lesk, tekutost a dispergovatelnost v případě, že je inkorporován do nosiče olejové barvy.

40

Příklad 9

45 8 kg Surového CuPc a 1 kg chloridu sodného se mele v kulovém mlýnu po dobu 5 hodin. Směs se připraví tak, že poměr CuPc k chloridu sodnému je roven 1:4,2. Tato směs se potom zavede do dvojšnekového extrudéru stejně jako v příkladu 1, přičemž se použije stejný regenerační postup. Finální pigment má znamenitou barevnou sytost, lesk a tekutost v případě, že je inkorporován do nosiče olejové barvy.

50

Příklad 10

- 250 g Surového ftalocyaninu mědi se zavede do šaržového hnětacího zařízení (Winkworth, dvojlopatkový 2Z"Z"-mixér, vybavený vodním chlazením a motorem majícím příkon 0,37 kW) společně s 224 g kyseliny 2-ethylhexanové a směs se důkladně promísí. Po následném přidání 1215 g chloridu sodného se směs hněte po dobu 6 hodin při teplotě 100 °C (± 10 °C) při generování specifické energie 2,2 kWh.kg⁻¹.
- Uhnětená hmota se potom zavede do 3717 g vody. K uhnětené hmotě a vodě se potom přidá 119 g 47 % hydroxidu sodného a 10 g 33 % hydroxidu amonného a směs se míchá po dobu jedné hodiny při teplotě 70 °C. Směs se potom zfiltruje a po odebrání matečného louhu a prvních 800 ml promývací vody se filtrační koláč promyje až do doby, kdy promývací voda již neobsahuje žádnou sůl, přičemž se toto promytí provede teplotou vodou. Filtrační koláč se potom vysuší v sušárně s nuceným oběhem vzduchu při teplotě 70 až 80 °C. K matečnému louhu a prvním 800 ml promývací vody se přidá 165 g 35,6 % kyseliny chlorovodíkové za účelem opětovného vysrážení kyseliny 2-ethylhexanové, která se potom oddělí od vodné vrstvy za použití gravitační dělicí nálevky.
- Rezultující pigment má modifikaci beta a vykazuje znamenitou barevnou sytost, lesk, tekutost a dispergovatelnost v případě, že je inkorporován do nosiče olejové barvy.

Příklad 11

- 8 kg surového CuPc se mele v kulovém mlýnu po dobu 5 hodin. Tento materiál se potom zavede do dvojšnekového extrudéru rychlostí 2,0 kg.h⁻¹. Současně se do jediného otvoru nacházejícího se na počátku závitu zavádí kyselina 2-ethylhexanová rychlostí 3,0 kg.h⁻¹. Je naměřen rezultující kroutivý moment 63 % (4,73 kW).
- Rezultující pigmentový materiál se izoluje z karboxylové kyseliny a vykazuje znamenitou barevnou sytost, lesk, tekutost a dispergovatelnost v případě, že je inkorporován do nosiče olejové barvy.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob převedení surového pigmentu do pigmentové formy, **v y z n a ě n ý t í m**, že se surový pigment hněte v přítomnosti tekuté karboxylové kyseliny a případně soli.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako karboxylová kyselina použije karboxylová kyselina obsahující 4 až 20 uhlíkových atomů.
3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako karboxylová kyselina použije kyselina 2-ethylhexanová, kyselina olejová, kyselina kapronová, kyselina valerová nebo kyselina heptanová.
4. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 3, **v y z n a ě n ý t í m**, že se provádí při teplotě od 20 °C do teploty varu karboxylové kyseliny.

5. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 4, **v y z n a ě n ý t í m**, že se provádí při teplotě 80 až 120 °C.
6. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 5, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako
5 hnětač použije šaržový hnětač nebo kontinuální hnětač.
7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a ě n ý t í m**, že se použije dvojšnekový extrudér.
8. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 7, **v y z n a ě n ý t í m**, že se kar-
10 boxylová kyselina zavádí do hnětače jediným vstupním otvorem situovaným na počátku šneku.
9. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 8, **v y z n a ě n ý t í m**, že se karboxylová kyselina po použití regeneruje a recykluje.
- 15 10. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 9, **v y z n a ě n ý t í m**, že sůl je přítomna v množství 0,1 až 20 hmotnostních dílů na jeden hmotnostní díl pigmentu.
11. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 10, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako
20 pigment použije ftalocyanin, částečně halogenovaný ftalocyanin, chinakridon, dioxazin, diketo-pyrolopyrol nebo perylen.
12. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 11, **v y z n a ě n ý t í m**, že se v průběhu hnětení nebo po hnětení pigment uvede do styku s pigmentovými přísadami.
- 25 13. Způsob podle nároku 12, **v y z n a ě n ý t í m**, že pigmentem je ftalocyanin a pigmentovou přísadou je aminová sůl ftalocyanin-sulfonové kyseliny.

30

Konec dokumentu
