



Warszawa, dnia 15 stycznia 1952 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34575

American Cyanamid Company
(New York, New York, Stany Zjednoczone Ameryki)

Kl. ~~22-1, 12~~
22a, 67/00
C09B, 67/00

Sposób wytwarzania pigmentów metaloftalocyjaninowych

Patent dodatkowy do patentu nr 34382

Udzielono z mocą od dnia 27 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1946 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Najdłuższy czas trwania patentu do 1 lipca 1962 r.

Wynalazek dotyczy wytwarzania mialko rozdrobnionych malarsko mocnych pigmentów metaloftalocyjaninowych, wolnych od chlorowca oraz trwałych wobec kwasu siarkowego i stanowi ulepszenie sposobu, opisanego w patencie nr 34382.

Wytwarzano już cały szereg pigmentów z grupy tetrazoporfinojowej. Z pośród tych pigmentów tylko ftalocyjaniny (tetrabenzotetrazoporfiny) znalazły zastosowanie w przemyśle, dzięki szczególnej trwałości na działanie światła i wpływy atmosferyczne. Typowym ich przykładem jest miedzioftalocyjanina. Z powodu praktycznego znaczenia ftalocyjanin przyjął się zwyczaj w przemyśle nazywania wszelkich pigmentów tetrazoporfinojowych zawierających metal i wolnych od metalu pigmentami typu ftalocyjaninowego. Typowymi tetrazoporfinojami

różnymi od samej ftalocyjaniny są tetra-nafto-tetrazoporfiny, alkilowe i aryłowe pochodne ftalocyjaniny, chlorowcowane ftalocyjaniny i tetrazoporfiny z przykondensowanymi pierścieniami heterocyklicznymi.

Pigmenty ftalocyjaninowe posiadają między innymi tę wadę, że pod wpływem pewnych cieczy organicznych, spotykanych w mieszaninach powłokowych, zwłaszcza zaś pod wpływem aromatycznych węglowodorów lub estrów, wykazują skłonność do wzrostu kryształów, których przeciętna średnica znacznie przekracza 2 mikrony, wobec czego zdolność krycia oraz wartość malarska takich pigmentów spada znacznie. Prócz tego występuje wyraźna zmiana odcienia, co częstokroć czyni mieszaninę barwiącą bezużyteczną. Trudności te napotyka się zwłaszcza w przypadku mialko rozdrobnionych pigmen-

tów, wytwarzanych rozmaitymi sposobami strącania, np. przy wytwarzaniu pasty w kwasie siarkowym. Otrzymuje się pigmenty miało rozdrobione, lecz skoro tylko zetkną się one z cieczami organicznymi zwykle spotykanymi w farbach, lakierach i plastykach, kryształy zaczynają rosnąć i wartość malarska spada bardzo znacznie. Inna wada spowodowana wzrostem kryształów polega na tym, że grubsze kryształy wykazują skłonność do zagęszczenia farby albo innej mieszaniny malarskiej (powłokowej) powodując częstokroć lepkość zbyt dużą, aby farba taka była zadawalająca w użyciu.

Omawiane wady poważnie utrudniają używanie pigmentów typu ftalocyjaninowego na szeroką skalę w mieszaninach powłokowych, np. w atramentach, farbach, lakierach lub plastykach, które zawierają cieczy organiczne, powodujące wzrost kryształów.

Niektóre pochodne chlorowcowe pigmentów ftalocyjaninowych, np. miedzioftalocyjanin, nie wykazują wspomnianych wad, jednakże przy chlorowcowaniu zmieniają odcienie swych barw i w większości przypadków nie mogą zastępować tych ftalocyjanin nie chlorowcowanych.

W patencie nr 34382 opisano sposób wytwarzania wolnych od chlorowca pigmentów ftalocyjaninowych o cząstkach nie przewyższających przeciętnie 2 mikronów, odpornych na wzrost przy zetknięciu ze zwykłymi cieczami organicznymi, powodującymi wzrost kryształów. Sposób ten obejmuje dwa okresy. Pigmenty ftalocyjaninowe w pierwszym okresie przeprowadza się w postać grubo krystaliczną o dużych wymiarach cząstek, np. indukując wzrost kryształów za pomocą cieczy powodującej wzrost kryształów. Te grube kryształy rozciera się w drugim okresie z suchym środkiem pomocniczym, np. solą kuchenną, którą można następnie usunąć, np. przez wypłukanie wodą, z węglanem wapnia, który można wypłukać kwasem, z materiałem, który może pozostać w rozartym pigmentcie jako rozcieńczalnik, np. z ziemią okrzemkową, blanc fixe, lub sproszkowaną krzemionką. Miało rozarty materiał o średniej wielkości cząstek, znacznie poniżej 2 mikronów, a zwykle poniżej 1 mikrona utrwała się następnie, poddając go działaniu organicznej cieczy, która zwykle powoduje wyraźny wzrost kryształów. Bardzo słaby wzrost wielkości kryształów następuje wprawdzie, lecz przeciętna wielkość cząstki nie osiąga 2 mikronów. Po tym słabym wzroście kryształów są one odporne na wzrost przy zetknięciu z cieczami powodującymi wzrost kryształów.

Pigmenty otrzymywane sposobem według patentu nr 34382 nie pozostawiają nic do życzenia, jeśli idzie o ich właściwości fizyczne, jednak sposób ten wymaga 2, ewentualnie 3 osobnych przeróbek, a tym samym bardzo długiego okresu czasu oraz dodatkowej pracy zwiększającej znacznie koszt produkcji.

Wynalazek dotyczy ulepszonego sposobu wytwarzania miało rozdrobionych, trwałych wobec rozpuszczalników, malarsko mocnych pigmentów metaloftalocyjaninowych, wolnych od chlorowca i trwałych wobec kwasu siarkowego w jednym jedynym zabiegu, co znacznie zaoszczędza koszt aparatury i pracy. Sposób według wynalazku polega na jednostopniowej obróbce miało rozdrobionych pigmentów ftalocyjaninowych w energicznie działającym urządzeniu do mieszania albo rozcierania, np. w mieszalniku do ciasta, w młynie kulowym o bardzo dużych kulach, w obecności stałego środka pomocniczego oraz małej ilości cieczy, powodującej wzrost kryształów. Rozarty pigment miesza się w tym samym aparacie z dużymi ilościami rozpuszczalnika bez przerywania procesu. Po usunięciu ewentualnie użytego pomocniczego środka rozcierającego otrzymuje się produkt trwały na działanie rozpuszczalników organicznych zwykle powodujących wzrost kryształów.

Jako rozpuszczalnik organiczny, powodujący wzrost kryształów można stosować jakikolwiek rozpuszczalnik używany według patentu nr 34382.

Pigmenty ftalocyjaninowe, które wykazują szybki wzrost kryształów przy zetknięciu z rozpuszczalnikami organicznymi łatwo przechodzą przy zastosowaniu sposobu według wynalazku w postać trwałą. W przypadku zastosowania pigmentów ftalocyjaninowych, których wzrost kryształów przebiega wolniej, przemianę ich można przyspieszyć, w przeciwnym razie przeróbka wymagałaby zbyt długiego okresu czasu na intensywne wymieszanie albo roztarcie. W celu przyspieszenia przemiany można stosować rozpuszczalniki o niskiej zdolności rozpuszczania, np. chlorowcowany węglowodór, proces przeprowadzać w wyższej temperaturze lub dodawać do mas przerabianych środków powierzchniowo czynnych, np. ksyleno-, benzeno-, albo naftalenosulfonianów.

Przykład I. Do mieszalnika Werner-Pfleiderera o pojemności 190 litrów, zaopatrzonego w pokrywę, załadowuje się 360 kg suchej soli miało zmielonej i przesianej przez sito o oczkach o średnicy 0,05 cm oraz 45,3 kg suchej pastowanej kwasem, nie chlorowanej miedzioftalocyjaniny, wytworzonej w solvent nafcie

sposobem według patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2,318787. Składniki miesza się dodając w ciągu godziny w atmosferze CO₂: 68 kg ksyleny.

Miesza się dalej w ciągu 4 godzin podnosząc temperaturę w przybliżeniu do 50°C. Następnie dodaje się 22,6 kg ksyleny i miesza dalej w ciągu 2 godzin. Potem ksylen oddestylowuje się, a pigment odsacza i przemysła aż do uwolnienia od soli. Czas trwania procesu zależy od użytego mieszalnika i może być skrócony w przypadku przeróbki w mieszalniku szybkobieżnym.

Przykład II. Do mieszalnika do ciasta, zaopatrzonego w łopatkę w kształcie litery sigma, załadowuje się 60 części suchej zapastowanej kwasem, nie chlorowanej miedzioftalocyjaniny, przygotowanej w metylocykloheksanonie sposobem według patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2318783, 500 części suchej soli miążko rozdrobnionej i przesianej przez sito o oczkach o średnicy 0,05 cm oraz 10 części dekaliny. Pigment i sól umieszcza się w mieszalniku, a następnie dodaje dekaliny w 25 porcjach i miesza dalej w miarę potrzeby, aby utrzymać gęstą masę. Mieszanie trwa 8 godzin. Następnie dekalinę odpędza się, a pigment odsacza, przemysła aż do uwolnienia go od soli i suszy na powietrzu w temperaturze 63°C w ciągu 20 godzin.

Przykład III. Do mieszalnika do ciasta, zaopatrzonego w łopatkę w kształcie litery sigma, załadowuje się 25 części suchego zapastowanego kwasem handlowego pigmentu znanego pod nazwą błękitu Solastral, 225 części suchej soli, miążko zmielonej i przesianej przez sito o oczkach o średnicy 0,05 cm, oraz 60 części ksyleny. Pigment i sól umieszcza się w mieszalniku, a następnie w miarę postępu mieszania dodaje ksyleny w 25 porcjach, aby utrzymywać mieszaninę w postaci gęstej masy, którą miesza się dalej w ciągu 8 godzin. Następnie ksylen odpędza się, mieszaninę przemysła aż do uwolnienia od soli, odsacza, a potem wysusza na powietrzu w temperaturze 63°C w ciągu 20 godzin.

Przykład IV. Do mieszalnika Banbury o pojemności 190 litrów, zaopatrzonego w pokrywę, załadowuje się 360 kg węglanu wapnia miążko zmielonego, przechodzącego przez sito o oczkach o średnicy 0,05 cm i 45,3 kg suchej zapastowanej kwasem, nie chlorowanej miedzioftalocyjaniny, przygotowanej w solvent nafcie sposobem według patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2,318787. Do tego dodaje się w ciągu godziny w atmosferze CO₂: 68 kg ksyleny.

Następnie miesza dalej w ciągu 4 godzin, podnosząc temperaturę w przybliżeniu do 50°C. Po wymieszaniu dodaje się 22,6 kg ksyleny

i miesza dalej w ciągu 2 godzin. Następnie odpędza się ksylen od pigmentu i pozostały produkt odsacza, usuwa z niego węglan wapnia za pomocą kwasu solnego i przemysła. Czas trwania procesu zależy od rodzaju użytego mieszalnika i może być skrócony przy zastosowaniu mieszalnika szybkobieżnego.

Przykład V. Do mieszalnika Wernera-Pfleiderera o pojemności 190 litrów, zaopatrzonego w pokrywę, załadowuje się 360 kg suchej soli miążko zmielonej, przechodzącej przez sito o oczkach o średnicy 0,05 cm i 45,3 kg suchego zapastowanego kwasem, nie chlorowanego pigmentu cynkoftalocyjaninowego, wytworzonego w solvent nafcie sposobem według patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2,318787. Do tego dodaje się 68 kg ksyleny w ciągu godziny w atmosferze CO₂. Miesza się dalej w ciągu 4 godzin podnosząc temperaturę w przybliżeniu do 50°C. Po wymieszaniu dodaje się 22,6 kg ksyleny i miesza dalej w ciągu 2 godzin. Następnie ksylen odpędza się od pigmentu, a pozostały produkt odsacza i przemysła aż do uwolnienia od soli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentów metaloftalocyjaninowych według patentu nr 34382, znamieny tym, że pigment metaloftalocyjaninowy rozciera się z pomocniczym środkiem stałym, w obecności rozpuszczalnika organicznego, powodującego wzrost kryształów i wziętego w ilości dostatecznej do wytworzenia gęstej masy, aż do zmielenia pigmentu na cząstki o średniej wielkości poniżej 2 mikronów, a przeważnie poniżej 1 mikrona, trwałe wobec zastosowanego rozpuszczalnika, po czym do masy przerabianej wprowadza się dodatkową ilość tegoż rozpuszczalnika i rozciera dalej, aż do wytworzenia jednorodnej pasty.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako środki pomocnicze do rozcierania stosuje się rozpuszczalne w wodzie substancje stałe, które po skończonym rozcieraniu wypłukuje się.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako pigment ftalocyjaninowy stosuje się pigment miedzioftalocyjaninowy.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako pigment ftalocyjaninowy stosuje się pigment cynkoftalocyjaninowy.

American Cyanamid Company
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy