

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK
ORGANICKÉ POVLAKY A NÁTĚROVÉ HMOTY

STUDIUM REKRYSTALIZACE PIGMENTU YELLOW 155

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR: BC. LIBOR KOVÁŘ

VEDOUcí PRÁCE: PROF. ING. ANDRÉA KALEDOVÁ, DR.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS
ORGANIC COATINGS AND PAINTS

STUDY RECRYSTALLIZATION PIGMENT YELLOW 155

THESIS

AUTHOR: Bc. LIBOR KOVÁŘ

SUPERVISOR: PROF. ING. ANDRÉA KALEDOVÁ, DR.

2017

2

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Libor Kovář**
Osobní číslo: **C14600**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Studium rekrystalizace pigmentu PY 155**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

PY 155 je pigment používaný především pro barvení plastů a nátěrových hmot. V současné době se PY 155 vyrábí po celém světě v různých krystalografických modifikacích, tzn., že jednotlivé formy pigmentu se od sebe liší především tvarem a velikostí částic. Tato diplomová práce se soustředí především na ovlivnění kvality krystalické verze, která se připravuje ze surové (amorfní) formy PY 155. Kvalitu finálního pigmentu lze tedy ovlivnit kvalitou surového pigmentu (čistota surovin, technologický postup) a zvolenými podmínkami rekrystalizace (druh rozpouštědel, teplota atd.). Cílem této práce je optimalizovat podmínky rekrystalizace.

1. Proveďte rešerši na téma diazokondenzační pigmenty se zaměřením na PY 155.
2. Popište použité metody jeho hodnocení.
3. Proveďte rekrystalizaci pigmentu PY155 v laboratorním měřítku za změn rekrystalizačních podmínek.
4. Získané informace z laboratoře porovnejte s provozní výrobou.
5. Získané výsledky diskutujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

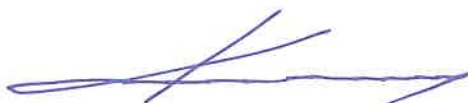
Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

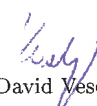
Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích

dne:

Bc. Libor Kovář

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval především Prof. Ing. Andrée Kalendové a Ing. Jakubu Steinfeldovi za odborné rady a vedení v průběhu vypracování diplomové práce. Zároveň bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům, kteří mě během studia nepřetržitě morálně podporovali. Nakonec bych chtěl poděkovat společnosti Synthesia a.s., která mi poskytla technické zázemí pro vypracování diplomové práce.

Anotace:

První část práce se zabývá stručnou historií pigmentů, včetně jejich fyzikálních a chemických vlastností. V následující pasáži je popsána výroba disazových pigmentů se zaměřením na PY 155. Následně v experimentální části je amorfní forma PY 155 převedena na krystalickou formu PY 155 v laboratorním měřítku za změny reakční podmínek. Získané informace z laboratoře byly aplikovány v provozu na SBU PaB Synthesia a.s., díky čemuž se podařilo vyrobit PY 155 v požadované kvalitě a tonáži. Nakonec jsou diskutované výsledky a směr, kterým se výroba PY 155 ubírá. Všechny laboratorní a provozní vzorky pigmentů byly podrobeny koloristickému hodnocení CIELab 1976.

Klíčová slova:

Disazové pigmenty

Krystalizace

Pigment Yellow 155 (PY 155)

CIELab 1976

Annotation:

The first part of diploma thesis deals with a brief history of pigments including physical and chemical properties of pigments. Production of disazo pigments focusing on PY 155 is described in the next part of the thesis. In experimental part, amorphous form of PY 155 is converted to crystalline form in laboratory scale during the change of reaction conditions. Obtained information from laboratory was applied in business operation SBU PaB Synthesia a.s. It was possible to produce PY 155 in the required quality and quantity thanks to this application. Finally, result and direction in which the production is going are discussed. All laboratory and production samples were evaluated by coloristic method CIELab 1976.

Keywords:

Disazo pigments

Crystallization

Pigment Yellow 155 (PY 155)

CIELab 1976

Seznam zkratk

Zkratka	Vysvětlení
ΔC^*_{ab}	Koloristický parametr čistoty/kalnosti
ΔE^*_{ab}	Koloristický parametr celkového rozdílu barevnosti
ΔH^*_{ab}	Koloristický parametr rozdílu červenosti
AMF	Komerční pojivo (identifikační list uveden v přílohové části)
BASF	Chemická firma
CI	Colour index (Barevný rejstřík)
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlování
CIELab	Barevný prostor specifikovaný mezinárodní komisí pro osvětlování
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
KOKP	Kritická objemová koncentrace pigmentu
KPD	Koloidní perlový dispergátor
MS	Hmotnostní spektroskopie
NMR	Nukleární magnetická rezonance
O- DCB	Ortho- dichlorbenzen
OKP	Objemová koncentrace pigmentu
p	Tlak
PaB	Pigmenty a barviva
PP	Polypropylen
PŘED	Průběžný vzorek pro hodnocení koloristických parametrů směsi
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
PY 155	Pigment Yellow 155 dle Colour indexu
REF	Referenční vzorek pro hodnocení koloristických parametrů směsi
SBU	Synthesia business unit (obchodní jednotka Synthesia)
T	Teplota
t	Čas
TEM	Transmisní elektronová spektroskopie
UV	Ultrafialová spektroskopie
VŽ 4G/S	Versálová žlut' 4G/surová; amorfni forma Pigmentu Yellow 155

VŽ 4GN/S	Versálová žlut' 4GN/surová; amorfni forma Pigmentu Yellow 155
VŽ 4GP/S	Versálová žlut' 4GP/surová; amorfni forma Pigmentu Yellow 155
VŽ 4G	Versálová žlut' 4G; krystalická forma Pigmentu Yellow 155
VŽ 4GN	Versálová žlut' 4GN; krystalická forma Pigmentu Yellow 155
VŽ 4GNL	Versálová žlut' 4GNL; krystalická forma Pigmentu Yellow 155
VŽ 5GD	Versálová žlut' 5GD; krystalická forma Pigmentu Yellow 155
VŽ 7GD	Versálová žlut' 7GD; krystalická forma Pigmentu Yellow 155

Seznam tabulek

Tabulka 1: Základní dělení organických pigmentů	18
Tabulka 2: Zobrazení absorbovaných vlnových délek včetně příslušné doplňkové barvy	21
Tabulka 3: Stupeň neshody dvou barev ΔE^*_{ab}	37
Tabulka 4: Stupeň neshody dvou barev ΔH^*_{ab}	37
Tabulka 5: Koloristické porovnání typů krystalické formy PY 155 v pojivu AMF.....	44
Tabulka 6: Koloristické porovnání typů amorfnní formy PY 155 v pojivu PVC.....	44
Tabulka 7: Vlastnosti PY 155	46
Tabulka 8: Vlastnosti O-DCB.....	47
Tabulka 9: Vlastnosti ethanolu	47
Tabulka 10: Reakční podmínky krystalizace (změna teploty).....	51
Tabulka 11: Koloristického hodnocení PY155 za změny teploty	51
Tabulka 12: Reakční podmínky krystalizace (změna množství násady).....	53
Tabulka 13: Koloristického hodnocení PY155 za změny množství násady.....	53
Tabulka 14: Reakční podmínky krystalizace (změna aparatury).....	55
Tabulka 15: Koloristické hodnocení PY155 při změně aparatury.....	55
Tabulka 16: Reakční podmínky krystalizace (změna doby krystalizace).....	57
Tabulka 17: Koloristické hodnocení PY155 při změně doby krystalizace.....	57
Tabulka 18: Reakční podmínky krystalizace (změna rychlosti míchání).....	59
Tabulka 19: Koloristické hodnocení PY155 při změně rychlosti míchání.....	59
Tabulka 20: Reakční podmínky krystalizace (změna teploty sušení).....	61
Tabulka 21: Koloristické hodnocení PY155 při změně teploty sušení.....	61
Tabulka 22: Koloristické hodnocení vstupní suroviny amorfnní formy.....	68
Tabulka 23: Koloristického hodnocení vyrobených operací značky VŽ 4G.....	69
Tabulka 24: Podmínky krystalizace.....	70
Tabulka 25: Koloristické hodnocení vyrobené směsi A	71
Tabulka 26: Koloristické hodnocení vyrobené směsi B	72
Tabulka 27: Koloristické hodnocení vyrobené směsi C	73

Seznam obrázků

Obrázek 1 Zobrazení primárních a sekundárních pigmentových částic [9]	20
Obrázek 2 spojka na bázi substituovaného diamino(di)fenylu	27
Obrázek 3 Obecná struktura disazového pigmentu	27
Obrázek 4 Obecná struktura diarylidového pigmentu	28
Obrázek 5 Obecné struktura bisacetoacetylidového pigmentu	29
Obrázek 6 Chemická struktura PY 155	29
Obrázek 7 Obecná chemická struktura disazopyrazolonového pigmentu.	30
Obrázek 8 RTG difraktogram amorfni formy (modrá) a krystalické formy (červená) PY 155 ...	32
Obrázek 9 Velikost a tvar částic amorfni formy PY 155 (TEM) [27]	33
Obrázek 10 Velikost a tvar částic krystalické formy PY 155 (TEM) [27]	33
Obrázek 11 Znázornění barevného vjemu Vnímání [28]	34
Obrázek 12 Zobrazení souřadnic CIELab [30]	36
Obrázek 13 Nátěrové hmota pod kritickou hodnotou OKP [33]	39
Obrázek 14 Nátěrová hmota při kritické hodnotě OKP (ideální stav)[33]	39
Obrázek 15 Nátěrové hmota nad kritickou hodnotou OKP [33]	39
Obrázek 16 Prášková forma PY 155	40
Obrázek 17 Ukázka klasifikace PY 155 dle CI z r. 1997 [36]	41
Obrázek 18 Schéma výroby diazoniové soli; aktivní komponenta	42
Obrázek 19 Chemická struktura 1,4- bisacetoacetylaminobenzenu; pasivní komponenta	42
Obrázek 20 Chemická struktura PY 155	42
Obrázek 21 Chemické struktura PY 155	46
Obrázek 22 Chemická struktura O-DCB	46
Obrázek 23 Chemická struktura ethanolu	47
Obrázek 24 Chemická struktura PVC	48
Obrázek 25 Schéma krystalizačního laboratorního zařízení	49
Obrázek 26 Změna barevné síly pigmentu za změny teploty	52
Obrázek 27 Změna koloristických parametrů za změny teploty	52
Obrázek 28 Změna barevné síly pigmentu za změny množství násady	54
Obrázek 29 Změna koloristických parametrů za změny množství násady	54
Obrázek 30 Změna barevné síly pigmentu při změně aparatury	56

Obrázek 31 Změna koloristických parametrů při změně aparatury.....	56
Obrázek 32 Změna barevné síly pigmentu při změně doby krystalizace	58
Obrázek 33 Změna koloristických parametrů při změně doby krystalizace.....	58
Obrázek 34 Změna barevné síly pigmentu při změně rychlosti míchání	60
Obrázek 35 Změna koloristických parametrů při změně rychlosti míchání.....	60
Obrázek 36 Změna barevné síly pigmentu při změně teploty sušení	62
Obrázek 37 Změna koloristických parametrů při změně teploty sušení.....	62
Obrázek 38 Změna síly pigmentu na základě použité techniky sušení	63
Obrázek 39 Změna ΔE^*_{ab} pigmentu na základě použité techniky sušení	63
Obrázek 40 Změna ΔH^*_{ab} pigmentu na základě použité techniky sušení.....	64
Obrázek 41 Změna ΔC^*_{ab} pigmentu na základě použité techniky sušení	64
Obrázek 42 Výrobní zařízení- rozpouštědlová část.....	66
Obrázek 43 Výrobního zařízení (vodná část, sušící část).....	67
Obrázek 44 Spektrofotometr Macbeth Color Eye 7000A	75

Seznam rovnic

Rovnice 1 Vznik diazoniové soli	24
Rovnice 2 Vznik nežádoucího triazenu	24
Rovnice 3 Indikace přebytku kyseliny dusité	25
Rovnice 4 Likvidace přebytku kyseliny dusité.....	25
Rovnice 5 Kinetika vzniku diazoniové soli	26
Rovnice 6 Vznik azosloučeniny kopulační reakcí.....	26
Rovnice 7 Výroba „spojky“ pro bisacetoacetarylidový pigment.....	28
Rovnice 8 Výpočet C* ab	35
Rovnice 9 Výpočet -h°ab.....	35
Rovnice 10 Výpočty koloristických hodnot	36
Rovnice 11 Výpočet barevné síly	38
Rovnice 12 Výpočet OKP.....	39

Obsah

Seznam zkratk	8
Seznam tabulek	10
Seznam obrázků	11
Seznam rovnic	13
1 Úvod	17
2 Teoretická část	18
2.1 Historie a charakteristika pigmentů	18
2.1.1 Historie a použití pigmentů	18
2.1.2 Fyzikální a chemické vlastnosti organických pigmentů	20
2.2 Disazové pigmenty	23
2.2.1 Diazotace	24
2.2.2 Azokopulační reakce	26
2.2.3 Diarylidové pigmenty	27
2.2.4 Bisacetoacetarylidové pigmenty	28
2.2.5 Disazopyrazolonové pigmenty	30
2.3 Krystalová struktura, modifikace a polymorfismus	30
2.4 Metody hodnocení Pigment Yellow 155	33
2.4.1 Koloristické hodnocení CIELab	33
2.4.2 Hodnocení barevné síly	38
2.4.3 Ovlivnění koloristického hodnocení změnou pigmentové disperze	38
2.5 Pigment Yellow 155	40
2.5.1 Vlastnosti a použití	40
2.5.2 Výroba Pigment Yellow 155	41
2.5.2.1 Výroba surové (amorfní) formy Pigment Yellow 155	41
2.5.2.2 Výroba krystalické formy Pigment Yellow 155	43

2.5.3	Koloristické hodnocení jednotlivých značek.....	43
3	Experimentální část.....	45
3.1	Seznam použitých chemikálií	46
3.1.1	Pigment Yellow 155	46
3.1.2	Ortho- dichlorbenzen	46
3.1.3	Ethanol	47
3.1.4	Polyvinylchlorid.....	48
3.1.5	AMF.....	48
3.1.6	Oxid titaničitý	48
3.2	Seznam použitého přístrojového vybavení	48
3.3	Krystalizace pigmentu v laboratorním měřítku	49
3.3.1	Postup krystalizace	49
3.3.2	Schéma laboratorního zařízení.....	49
3.3.3	Krystalizace v laboratorním měřítku	50
3.3.3.1	Vliv teploty krystalizace.....	51
3.3.3.2	Vliv množství násady pigmentu (koncentrace) na krystalizaci.....	53
3.3.3.3	Vliv aparatury	55
3.3.3.4	Vliv doby krystalizace	57
3.3.3.5	Vliv rychlosti míchaní reakční směsi	59
3.3.3.6	Vliv teploty sušení v laboratorní komorové sušárně	61
3.3.3.7	Vliv fluidní sušárny	63
3.4	Krystalizace pigmentu v provozním měřítku.....	65
3.4.1	Postup krystalizace	65
3.4.2	Schéma výrobního zařízení.....	66
3.4.2.1	Rozpouštědlová část	66

3.4.2.2	Vodná část	67
3.4.3	Krystalizace v provozním měřítku.....	68
3.4.3.1	Koloristické hodnocení amorfnní formy VŽ 4GP/S	68
3.4.3.2	Koloristické hodnocení krystalické formy VŽ 4G	69
3.4.3.3	Koloristické hodnocení jednotlivých směsí včetně použitých operací.....	71
3.4.3.3.1	Směs A	71
3.4.3.3.2	Směs B	72
3.4.3.3.3	Směs C	73
3.5	Postup přípravy a hodnocení jednotlivých vzorků	74
3.5.1	Příprava vzorku pro hodnocení v PVC	74
3.5.2	Příprava vzorku pro hodnocení v AMF	74
3.5.3	Postup koloristického hodnocení	75
4	Výsledky	76
4.1	Shrnutí výsledků	76
4.2	Přínosy diplomové práce	76
5	Závěr	78
6	Literatura.....	79
7	Přílohy.....	81
7.1	Identifikační list pojiva polyvinylchloridu	81
7.2	Identifikační list oxidu titaničitého	82
7.3	Identifikační list pojiva AMF	83
7.4	Identifikační list pojiva AMF Weisslack s TiO ₂	87

1 Úvod

Pigmenty prošly za řadu let dlouhým vývojem [1] tzn. od prvotního užívání anorganických pigmentů, kde hlavní roli hrál především barevný odstín, až po nynější užití složitějších organických pigmentů. V současnosti jsou pigmenty mimo barevný odstín charakterizovány i cílovými aplikacemi a jejich vlastnosti mohou být měněny nebo optimalizovány regulováním fyzikálních parametrů ve výrobě. Například změna krystalová modifikace usnadňuje použití pigmentu v oblasti, ve které jsou obvykle problémy se zpracováním nebo v pojivu, ve kterém má pigment za běžných podmínek špatné aplikační vlastnosti.

Disazové pigmenty byly objeveny na počátku 20. století, kdy byl trh obsazen monoazovými pigmenty. Své uplatnění našly ve 30. letech pro vybarvování pryží z důvodu lepší stálobarevnosti, tepelné odolnosti, koloristické síly či potlačení migrace. Mezi tyto pigmenty patří i bisacetoacetarylidový pigment PY 155. [2]

PY 155 je pigment používaný především pro barvení plastů a nátěrových hmot, ale své uplatnění našel i v tiskařských barvách či pro vybarvování vláken. V současnosti se PY 155 vyrábí po celém světě v různých modifikacích pod různými značkami, které se od sebe liší především tvarem, amorfni či krystalickou formou apod. Jenom v Synthesii a.s. je krystalická forma PY 155 momentálně vyráběna v pěti značkách (VŽ 4G, VŽ 4GN, VŽ 4GNL, VŽ 5GD, VŽ 7GD), kdy krystalická forma PY 155 se připravuje ze tří typů surové (amorfni) formy PY 155 tj. ze VŽ 4G/S, VŽ 4GP/S a VŽ 4GN/S. [3] Modifikaci finálního krystalického pigmentu lze ovlivnit kvalitou vstupních surovin, řízením výroby amorfni formy, zvolenými podmínkami krystalizace či fyzikálním namáháním (mletí, hnětení).

Cílem práce bylo laboratorně prozkoumat a optimalizovat nestandardní výrobu krystalické VŽ 4G z amorfni VŽ 4GP/S a následně získané informace přenést do provozního měřítka na SBU PaB Synthesia a.s.. Jednalo se pouze o krystalizaci amorfni formy PY 155, při které se neměnilo chemické složení.

2 Teoretická část

2.1 Historie a charakteristika pigmentů

2.1.1 Historie a použití pigmentů

Historie pigmentů je úzce spjatá se samotnou existencí lidstva. Pigmenty byly zpočátku užívané pouze k estetickým účelům, jako jsou malby a nátěry na stěnách jeskyň. Např. Bizon v jeskyni Altamira byl namalován před více než 150 000 lety.[1] V minulosti nedocházelo k rozlišení na pojmy pigmenty (nerozpustné ve vodě) a barviva (rozpustné ve vodě). [4]

Až do 17. století byla škála pigmentů omezena pouze na přírodní zdroje. Jednalo se hlavně o minerální pigmenty (oxidy železa apod.), pigmenty živočišného původu (hmyz, škeble) nebo pigmenty původu rostlinného (černý bez, svízel přitula, indigo). První syntetický pigment tzv. berlínská modř byla získána r. 1704. Od 19. století již bylo standardem, že se vyráběly syntetické pigmenty různých/nových odstínů nebo docházelo k nahrazování původní technologie postavené na získávání pigmentu z přírodních zdrojů např. již zmiňované indigo (r. 1870). [5] První zmínky o indigu jsou ale již z Číny cca 2500 let př. n. l. Světová roční produkce pigmentů v r. 1999 činila cca 6 000 000 tun/rok, což znamenalo třetinový nárůst oproti roku 1989. Z toho 96 % produkce tvoří anorganické pigmenty (titanová běloba, oxidy železa, saze). [6]

Organické pigmenty, na které připadá pouze 4% světové produkce, se poté dají rozdělit do několika skupin buď podle odstínu (žlutá, červená, modrá, zelená) nebo podle chemických reakcí, surovin, konečného skeletu či Colour indexu (CI) apod. viz tabulka 1. [7]

Tabulka 1: Základní dělení organických pigmentů

Chemická třída	Odstín	Vlastnosti
Ftalocyaniny	Modře, zeleně	Prakticky nerozpustné, vynikající termostabilita, světlostálé, odolné vůči chemikáliím i rozpouštědlům, vysoké absorpční koeficienty, relativně levné. Špatně se dispergují, a proto uživatel často musí použít před dispergované finální formy nebo redukované formy.
Kypové antrachinonové	Všechny odstíny	Kypové pigmenty jsou silně transparentní, brilantní a světlostálé. Mají tendenci krvácet a migrovat. Tepelná

		stabilita pigmentu je nižší, čímž se nehod pro plasty zpracovávané při 250-280°C
Kypové thiodigoidní	Všechny odstíny	Nízká termostabilita velice omezuje její použití při zpracování plastů. Mají tendenci krvácet a migrovat jako antrachinony. Mají střední světlostabilitu.
Kypové perylenové a perynonové	Všechny odstíny	Vynikající termostabilita a světlostálost je činí vhodnými pro barvení termoplastů typu nylon či polypropylen.
Azové	Žlutě až červeně	Jedná se o nejširší skupinu. Monoazové pigmenty vykazují krvácivost a nízkou termostabilitu, což omezuje jejich použití u plastů. Polyazové naopak mají vysokou odolnost vůči chemikáliím a činí je vhodnými pro elastomerní a termosetové systémy. Nízké světlostálosti zamezují jejich použití pro dlouhodobé venkovní výrobky. Metalizované azopigmenty jsou obecně dobré, i když občas mají tendenci se demetalizovat, což tyto vlastnosti degraduje. Kondenzační azopigmenty mají lepší světlostálosti, jakož termostability v porovnání s azopigmenty. Proto se používají u plastů zpracovávaných při středních teplotách.
Dioxazinové	violetě	Malá třída, vynikající světlostálost s nižší termostabilitou. Použití pro nízkomolekulární polyethyleny a akryláty.
Chinakridonové	Oranže až violetě	Vlastnosti podobné ftalocyaninům. Bohužel trochu drahé. Pro částečnou rozpustnost v nylonu jsou pro něj nevhodné.
Isoindolinové	Žlutě až červeně	Vlastnosti shodné s chinakrinovými.
Diketopyrolpyrolové	červeně	Novější třída pigmentů neobvyklých stálostí a velmi čistých odstínů.

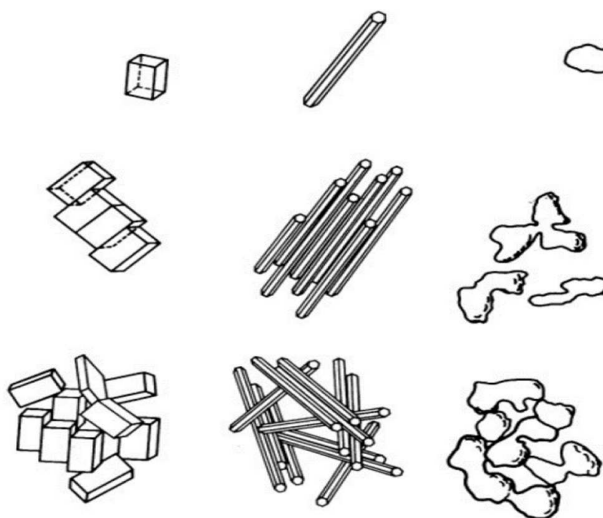
Pigmenty se používají zpravidla k barvení plastických hmot a umělých chemických vláken, dále k výrobě tiskových a olejových barviv, laků apod. Použití a vlastnosti pigmentu závisí nejen na jeho chemickém složení, ale též na jeho fyzikálních vlastnostech.

2.1.2 Fyzikální a chemické vlastnosti organických pigmentů

Jedná se o látky, které jsou prakticky nerozpustné, a to jak ve vodě, tak i v mnoha organických rozpouštědlech. Nerozpustnost se docílí pomocí absence solubilizační skupiny (COOH, SO₃H, PO₃H₂ v molekule) nebo vytvořením nerozpustné soli od COOH nebo SO₃H pomocí vysrážení příslušným kovem. Pigmenty jako barviva musí mít kromě svého specifického odstínu/zabarvení taky další, především aplikační vlastnosti. Mezi tyto vlastnosti řadíme nerozpustnost, barvicí sílu, dispergační schopnost, migraci, termostabilitu, světlostabilitu či všeobecnou stabilitu vůči vlivům okolí. [8]

Zpravidla je požadováno, aby pigment byl co nejméně rozpustný v aplikačním médiu, a to za jakýchkoliv podmínek (T, p, pH atd.), jelikož i částečná rozpustnost může zapříčinit rekrystalizaci pigmentu a tím i změnu jeho fyzikálních vlastností. Pouze ve velmi specifických případech je požadováno, aby pigment byl částečně rozpustný, což zapříčiní očekávanou změnu fyzikálních vlastností.

U velikosti primárních částic zpravidla platí, že čím menší jsou, tím mají větší schopnost se uspořádat do krystalových uskupení. Proto rozlišujeme primární částice, agregáty, aglomeráty viz obrázek 1. Práškové organické pigmenty tudíž obsahují směs takových krystalitů a jednoduchých krystalů. Vzhledem k charakteristice primární částice můžeme nalézt rozdílné výsledky při měření a zjišťování fyzikálních charakteristik např. specifického povrchu, distribuce velikosti částic (ultrasedimentace, elektronové mikroskopie) či zkoumání polymorfismu, krystalinity.



Obrázek 1 Zobrazení primárních a sekundárních pigmentových částic [9]

Užité vlastnosti pigmentu jsou základním způsobem určovány chemickou stavbou, která se promítá do fyzikálních parametrů krystalové geometrie. Tento zdánlivě přímý vztah je komplikovaný skutečností, že se z jedné chemické konstituce se může vyvinout několik různých krystalových struktur. Nehledě na znalosti chemické konstituce sloučenin, pouze široké znalosti fyziky pevných látek dovolují spolehlivé předpovědi aplikačních vlastností pigmentu.

Barevnost pigmentu byla původní hnací silou pro historické využívání z důvodů estetičnosti. Barevnost je v úzkém vztahu ke struktuře látky, která podmiňuje možnost interakce s dopadajícím elektromagnetickým zářením o vlnové délce (λ) 400 – 760 nm, na které je citlivé lidské oko. Záření o vlnové délce pod 400 nm je ultrafialové záření (UV), záření nad 760 nm je infračervené (IČ). Záření v těchto oblastech nevyvolává zrakové vjem a je pro lidské oko neviditelné. Látka, která v tomto intervalu vlnových délek (400 – 760 nm) světlo rovnoměrně odráží a rozptyluje, má bílou barvu. Ta, která je rovnoměrně pohlcuje, má černou barvu. Je-li světlo pohlcováno jen v některých vlnových délkách, pak jde o barevnou látku. Předmět bude mít doplňkovou barvu k barvám absorbovanému světlu viz tabulka 2. [10]

Tabulka 2: Zobrazení absorbovaných vlnových délek včetně příslušné doplňkové barvy

Vlnová délka (nm)	Barva	Doplňková barva
400-435	Fialová	Zelenožlutá
435-480	Modrá	Žlutá
480-490	Zelenomodrá	Oranžová
490-500	Modrozelená	Červená
500-560	Zelená	Purpurová
560-580	Zelenožlutá	Fialová
580-595	Žlutá	Modrá
595-605	Oranžová	Zelenomodrá
605-730	Červená	Modrozelená
730-760	Purpurová	Zelená

Příslušné barevné odstíny uvnitř jednotlivých barev jsou ovlivněny fyzikálními vlastnostmi, jako jsou krystalová geometrie či velikost a tvar částic.

Barevné vlastnosti pigmentu jsou definovány především barvicí silou a krycí schopností. Barvicí síla pigmentu je definována jako stupeň, na který barvicí pigment dá barvu standardnímu bílému pigmentu, tj. jaké množství pigmentu musíme dodat do látky, abychom dosáhli požadované barevnosti. Barvicí síla je dána absorpčními koeficienty pigmentu, kdy je jasně definováno, že čím vyšší je absorpční koeficient daného pigmentu (měřeno ve vhodném rozpouštědle při A_{max}), tím je vyšší jeho barvicí síla. S barvicí silou také blíže souvisí transparentnost/kryvost pigmentu. Převážná většina pigmentu je spíše kryvá tzn., že příslušný materiál obarví a zneprůhlední.

Tepelná stabilita pigmentu je definována jako jeho schopnost zůstat nezměněn v průběhu tepelného zpracování vybarvovaného materiálu. Případné změny jsou výsledkem chemického rozkladu pigmentu, rozpuštění pigmentu, krystalovou změnou, interakcí pigmentu s aditivem přítomným v polymeru. Tepelná stabilita v průběhu let nabyla na důležitosti s rostoucí teplotou při zpracování vybarvovaných materiálů s důrazem na plastické hmoty. [11]

Tokové vlastnosti (rheologické vlastnosti) polymerních tavenin jsou občas hluboce ovlivněny přítomností jistého pigmentu ve zpracovávané formulaci. Tato změna může mít obvykle dvě základní příčiny. Tou první příčinou může být katalytická dekompozice polymeru vlivem přítomného pigmentu v součinnosti s vysokou teplotou zpracování. Druhou příčinou mohou být interakce pigment - stabilizátor. [12]

Pigmenty všeobecně nemají vliv na mechanické vlastnosti polymerů, které jsou ve velkých blocích. Vliv mají pouze na tenká vlákna a filmy. Díky tomu, že pigment tvoří agregáty a aglomeráty, stává se nejslabším bodem v polymerním kontinuu a může tak snížit pevnost v tahu.

Migrace pigmentu je aplikační problém, který nastává v důsledku rozpuštění pigmentu v aplikaci (polymer) či jiných doprovodných látkách (plastifikátory) Migrace je spojena především s krvácením (difuzí pigmentu ze středu aplikace směrem k povrchu; hnací silou krvácení je koncentrační gradient) a vykvétáním (opět hnací silou difuze na povrch, kde pigment vykvétá/ usazuje). Migrace je způsobena tím, že fixační síly mezi polymerem a pigmentem jsou nízké. Z hlediska organického pigmentu se proto žádá, aby měl co nejvyšší teplotu tání a aby byl co nejméně rozpustný. Migrační vlastnosti pigmentu lze potlačit zvětšením molekulární hmotnosti pigmentu, omezením skupin zvětšující rozpustnost (např. zvýšení počtu amidových skupin), zavedením struktur schopných intramolekulárních H-můstků, zvýšením počtu skupin schopných srážení, komplexací kovem.

Stále málo víme o vztahu mezi konstitucí pigmentu a jeho světlostabilitou ve vybarveném systému. Primárně odolnost vůči světlu je dána konstitucí barviva. Je jasné, že nosné medium rovněž hraje velkou roli, protože molekuly pigmentu v excitovaném stavu mohou reagovat s molekulami média a to různě, podle druhu polymeru a nakonec i podle druhu dalších aditivních látek (např. mohou reagovat se změkčovadly). Přesto existují jistá empirická pravidla o vztahu mezi konstitucí a světlostabilitou. U azopigmentů obecně platí, že zavedením elektron-akceptorních skupin do diazoniové komponenty (NO_2 , CN, halogen, atd.) a zavedením methoxy a methylskupiny do fenylového zbytku pasivní komponenty dojde ke zvýšení světlostability v porovnání s nesubstituovanými či jinak substituovanými barvivy. Rovněž platí, že poloha substituentů u diazoniové komponenty je důležitá, kdy světlostabilita se zvyšuje v řadě meta, para, ortho. To souvisí s možností tvorby intermolekulárních a ještě lépe intramolekulárních vodíkových můstků.

Rovněž bylo zjištěno, že zvýšení počtu $-\text{CONH}-$ skupin má příznivý vliv na světlostabilitu. Samozřejmě, že tato skutečnost nemá žádnou spojitost s tím, že zvýšení počtu amidických skupin vede ke zlepšení migračních vlastností pigmentu (čili nemigruje). Důkazem je například to, že ačkoli žluté monoazopigmenty mají horší migrační vlastnosti než žluté diarylové pigmenty, jejich světlostabilita je lepší. [13]

2.2 Disazové pigmenty

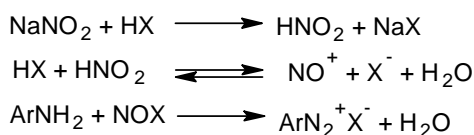
Azopigmenty jsou sloučeniny charakterizované azoskupinou $-\text{N}=\text{N}-$ (obvykle forma trans), která je spojena se systémem sp^2 hybridizovaných uhlíků. Podle počtu azoskupin se označují jako monoazobarviva, disazobarviva, trisazobarviva, a polyazobarviva. Obvykle je azoskupina napojena na benzenový či naftalenový kruh, a v současnosti stále více na nějaký heterocyklus. Z hlediska syntetického se dá říci, že velká většina azolátek je připravována azokopulační reakcí diazoniových sloučenin s tzv. pasivní komponentou. V souvislosti s tímto se diazoniová sloučenina označuje jako komponenta aktivní.

Azobarviva zaujímají největší část trhu s barvivy a pigmenty. Tento jejich úspěch je zapříčiněn snadnou syntézou (diazotace, kopulace), vysokými absorpčními koeficienty, středními světlostálostmi. U barviv reaktivních slouží pak azosloučeniny jako barevné chromofory. Diazotaci a diazoniové sloučeniny objevil v roce 1858 Peter Griess a roku 1861 bylo

vyrobena první azobarvivo (anilinová žluť).[14] Výrobu azobarviv sledem dvou reakcí - diazotací a kopulací - zahájila roku 1865 německá firma BASF. Se stále zvětšujícím objemem výroby se objevují hlasy, které poukazují na zdravotní závadnost tohoto druhu pigmentů [15] Tuto závadnost se odborníci snaží eliminovat [16] při zachování původních parametrů, což je velice obtížné.

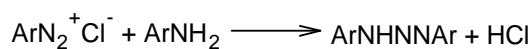
2.2.1 Diazotace

Diazotace primárních aromatických a heteroaromatických aminů je prvním krokem syntézy azobarviv. Aromatický amin je obvykle diazotován ve vodném prostředí dusitanem sodným za přítomnosti minerální kyseliny. Teplota reakce je 0 - 5°C. Minerální kyseliny se obvykle nasazuje více než 2,5 molárního ekvivalentu aminu. Proces diazotace můžeme podrobněji rozepsat jako je rozpuštění aminu ve vodě a vznik amoniové sole - jedná se o tzv. přímou diazotaci, kde dusitan ještě není přítomen. Prvním krokem je vznik kyseliny dusité. Druhým krokem je vznik nitrosokationtu, lépe řečeno nitrosilačnického činidla (NOX). Třetím krokem je „nitrosace“ aminu a vznik diazoniové sloučeniny viz rovnice 1. [17]



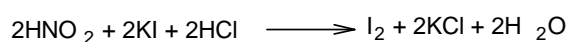
Rovnice 1 Vznik diazoniové soli

Během diazotace by pH roztoku nemělo být vyšší dvou (pH<2). To má v podstatě dva důvody. Za prvé, při vyšším pH by v roztoku byl větší obsah „volné báze“ (NH₂), což by u aminů bez solubilizačních skupin mohlo vést k jejich nekompletnímu rozpuštění v roztoku. Za druhé, nízká koncentrace vodíkových iontů a tím vyšší koncentrace volného aminu způsobí v průběhu diazotace vznik nežádoucího triazenu viz rovnice 2.



Rovnice 2 Vznik nežádoucího triazenu

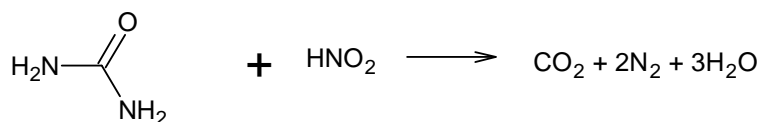
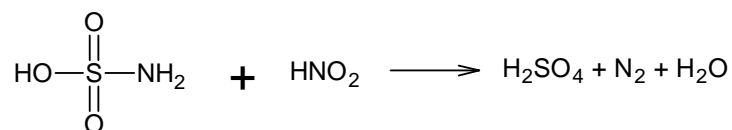
Dříve než se stačí obnovit volná báze, provedeme rychlou diazotaci rychlým nalitím dusitanu sodného do roztoku. Na rozdíl od kyseliny, dusitanu přidáváme přesný ekvivalent aminu, kdy diazotujeme do velmi mírného přebytku kyseliny dusité (cca 10^{-4} M). Konec diazotace, čili vznik přebytku kyseliny dusité, indikujeme kapkovou reakcí na jodoškrobovém papírku, kde HNO_2 zoxiduje KI na jod, který zbarví papírek impregnovaný škrobem na modro viz rovnice 3.



Rovnice 3 Indikace přebytku kyseliny dusité

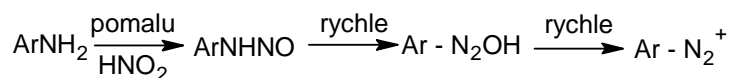
Pozor, zbarvení do modra musí být okamžité, protože také diazoniová sloučenina je po určitém čase schopna oxidovat jodid na jod. Velký přebytek kyseliny dusité po skončení diazotace je škodlivý, protože kyselina dusitá může reagovat s diazoniovou sloučeninou např. za vzniku diazonitritu ($\text{Ar-N}_2\text{-NO}_2$).

Přebytek kyseliny dusité lze naštěstí odstranit přidávkem vhodného alifatického aminu (zde využíváme faktu, že diazoniové sloučeniny od alifatických uhlovodíků jsou nestálé – vzniká dusík). Všeobecně se pro odstranění HNO_2 používá kyselina sulfamidová ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) nebo močovina viz rovnice 4.



Rovnice 4 Likvidace přebytku kyseliny dusité

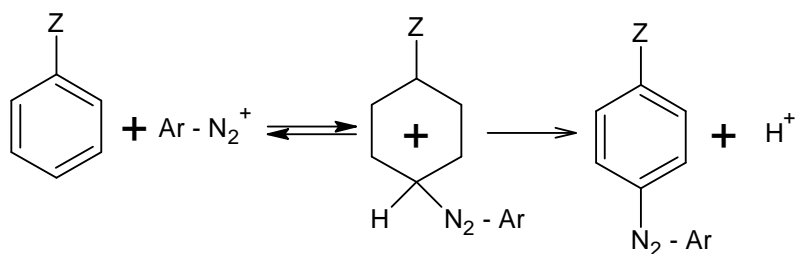
Jak bylo prokázáno, rychlostně určujícím krokem celé diazotace je tvorba N-nitrosoaminu. Jeho přeměna na diazohydroxid a posléze na diazoniovou sůl je rychlá viz rovnice 5. [18]



Rovnice 5 Kinetika vzniku diazoniové soli

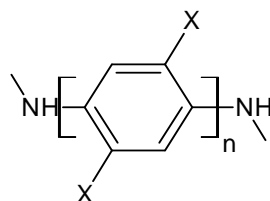
2.2.2 Azokopulační reakce

Jak už bylo řečeno v předešlé kapitole, jedná se o C-kopulaci na sp^2 hybridizovaném uhlíku. Z hlediska mechanismu jde o elektrofilní aromatickou substituci viz rovnice 6, kde elektrofil ArN_2^+ je slabý (v porovnání např. s NO_2^+ , Cl^+ , atd.). Znamená to, že reakce probíhá pouze v případě, kdy je stabilizován aktivovaný komplex elektron-donorní skupinou Z. Proto pasivními komponentami jsou v podstatě pouze aromatické aminy a fenoly, naftoly, fenoláty a naftoláty, kde $Z = \text{O}^-$, NR_2 , NHR , NH_2 , OH (v uvedené řadě klesá rychlost kopulace).



Rovnice 6 Vznik azosloučeniny kopulační reakcí

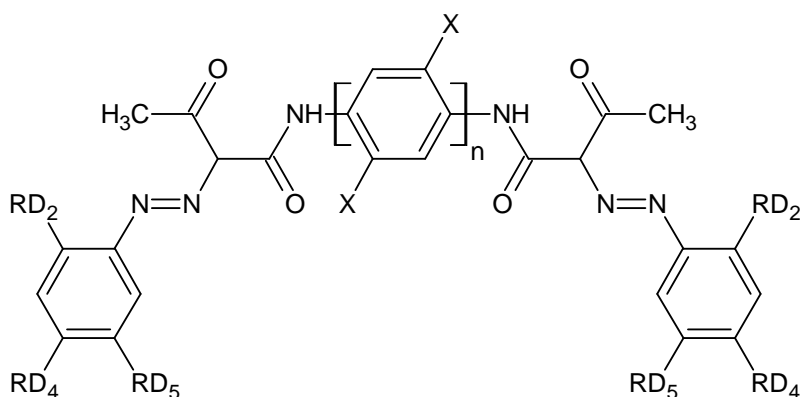
Disazopigmenty [2] mají ve svém skeletu dvě azoskupiny chemicky provázané tzv. „spojkou“. Spojkou bývají nejčastěji diaminofenylové nebo diaminodifenylové fragmenty viz obrázek 2.



Obrázek 2 spojka na bázi substituovaného diamino(di)fenylu

, kdy n nabývá hodnot 1 nebo 2; $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$ nebo CH_3 .

Strukturálně rozeznáváme dva typy disazopigmentů v závislosti na tom, zda je azoskupina zavedena do skeletu přes spojku nebo zbylé částice tvořící molekulu. Obecná struktura typického disazopigmentu na bázi bisfunkční spojky viz obrázek 3.



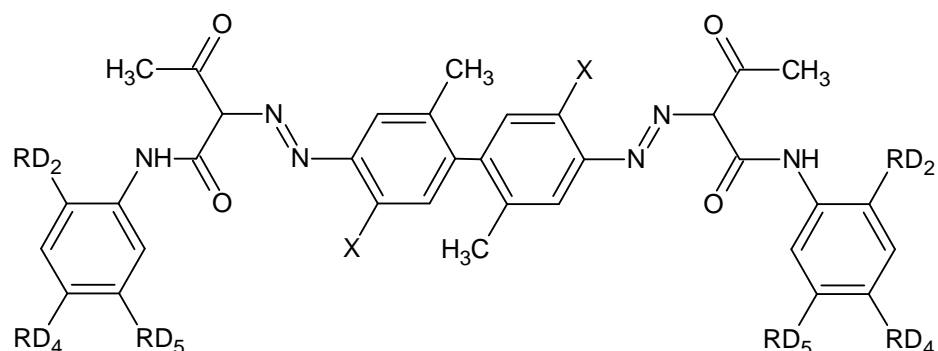
Obrázek 3 Obecná struktura disazového pigmentu

, kdy n může nabývat hodnot 1 nebo 2; $\text{RD}_2, \text{RD}_4, \text{RD}_5 = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ nebo COOCH_3 ; $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$ nebo CH_3

Disazopigmenty poskytují širokou škálu barev od zelenožluté až načervenalé oranžové. Ve srovnání s monoazopigmenty mají lepší aplikační vlastnosti. Disazopigmenty se nejčastěji dělí na diarylidové pigmenty, bisacetoacetylidové pigmenty a dispyrazolonové pigmenty.

2.2.3 Diarylidové pigmenty

Byly objeveny již roku 1911, ale uplatnění našly až o téměř 30 let později pro vybarvování pryže. Při tomto užití se dostalo prvního ocenění diazopigmentů, kdy svými aplikačními vlastnostmi překonaly monoazové pigmenty (krvácení, vykvétání apod.). Principem výroby je reakce diazoniové soli odvozené od „spojky“ s pasivní komponentou, kterou je v tomto případě acetylid. Obecná struktura diarylidových pigmentů viz obrázek 4. [19] [20]

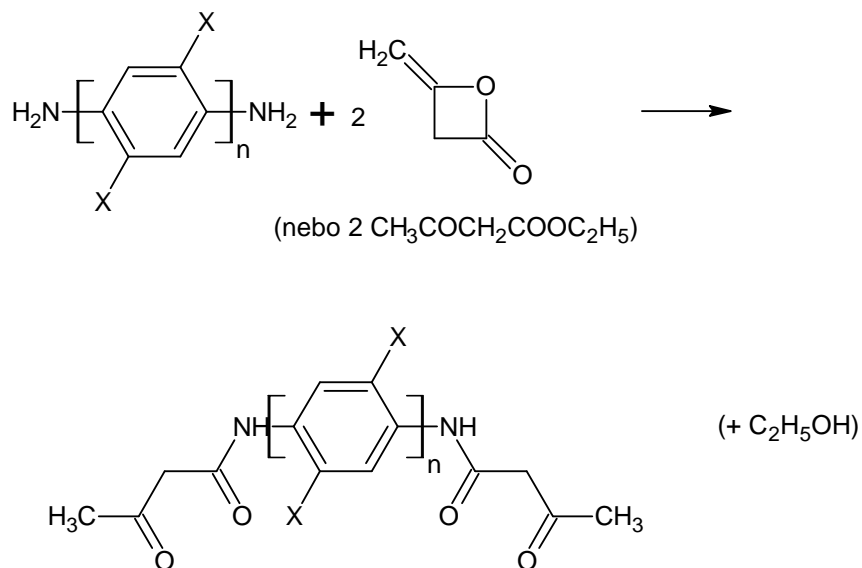


Obrázek 4 Obecná struktura diarylidového pigmentu

, kdy X= H nebo Cl; RD2, RD4 a RD5= H, Cl, CH₃, OCH₃ nebo OC₂H₅.

2.2.4 Bisacetoacetarylidové pigmenty

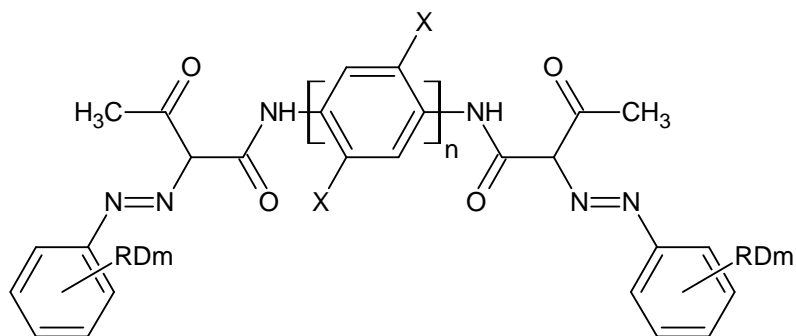
Bisacetoacetarylidové pigmenty jsou považovány za disazopigmenty, které jsou získány z bifunkčních spojovacích prvků. Ty jsou získány dvojitou acetylací aromatických diaminů a to zejména od 4,4'-diaminodifenily nebo 1,4- diaminofenylu podle reakce viz rovnice 7.



Rovnice 7 Výroba „spojky“ pro bisacetoacetarylidový pigment

, kdy X = H, Cl, CH₃, OCH₃ a n může nabývat hodnot 1 nebo 2.

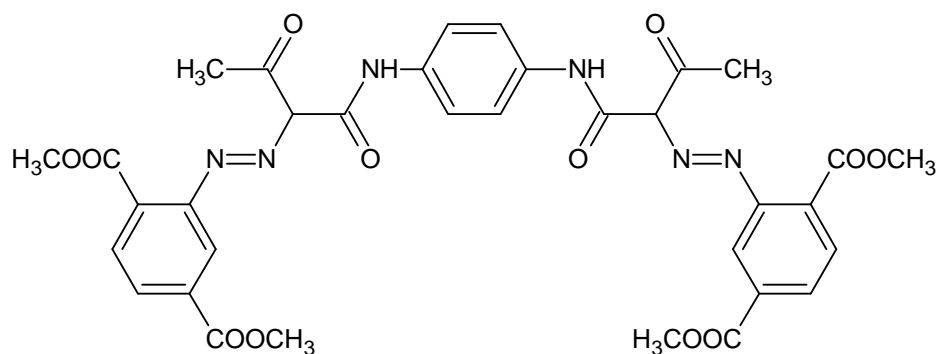
Bisacetoacetylidové pigmenty se vyznačují dobrou odolností proti rozpouštědlům a dobrou barvicí vydatností i když nejsou zdaleka tak silná jako diarylidové žluté pigmenty. Bisacetoacetylidové pigmenty mají obecnou chemickou strukturu viz obrázek 5.



Obrázek 5 Obecné struktura bisacetoacetylidového pigmentu

, kdy $RD_m = Cl, CH_3, OCH_3, OC_2H_5, Br, NO_2$ a $COOCH_3$; m nabývá hodnot 0-3; $X = H, Cl, CH_3$, nebo OCH_3 .

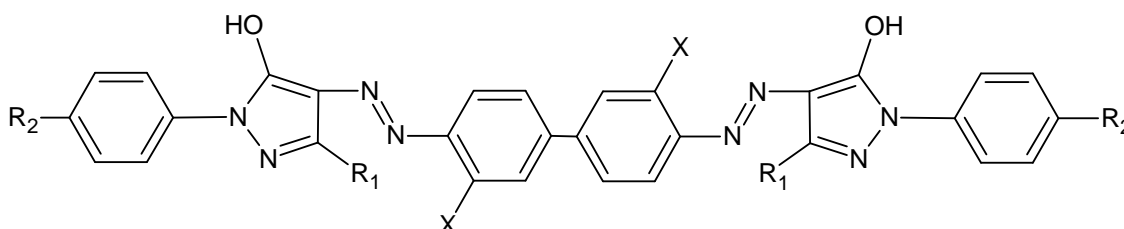
Tyto pigmenty mají poněkud malý obchodní význam s výjimkou PY 155 viz obrázek 6, který se připravuje kopulací diazoniové soli od 2-aminodimethylestru kyseliny tereftalové na bifunkční kopulační složky 1,4-bisacetoacetylamino-benzen tzn., že v tomto případě je „spojka“ pasivní komponentou kopulace.



Obrázek 6 Chemická struktura PY 155

2.2.5 Disazopyrazolonové pigmenty

Stejně jako žluté monoazové pigmenty byl tento druh pigmentů objeven již kolem r. 1910, ale na své využití si musel cca 30 let počkat. Obdobně jako u diarylidových pigmentů je tady aktivní komponentou „spojka“ (4,4'-diaminobifenyl), která se poté kopuluje na příslušný pyrazol. Komerčně jsou dostupné červené a oranžové typy, jejichž hlavní předností je univerzálnost. Jejich využití najdeme u tiskařských či nátěrových barev, popř. v plastikářském průmyslu. Průmyslově vyráběné disazopyrazolonové pigmenty jsou založeny na obecné chemické struktuře viz obrázek 7.



Obrázek 7 Obecná chemická struktura disazopyrazolonového pigmentu.

, kdy X=H, Cl, OCH₃; R₁= CH₃, COOC₂H₅; R₂= H nebo CH₃.

2.3 Krystalová struktura, modifikace a polymorfismus

Existující přitažlivé síly mezi molekulami či ionty mající schopnost přeměňovat individuální osamocené částice na strukturované krystaly. Navzdory stejnému chemickému složení, může tedy daná látka existovat ve více krystalografických modifikacích. Mezi tyto látky se řadí anorganické látky např. Al₂O₃ [21] i organické látky. Mezi organickými pigmenty jsou v tomto ohledu nejvšestrannější ftalocyaniny, které se mohou vyskytovat až v pěti modifikacích. [16] Přejít mezi jednotlivými modifikacemi vyžaduje určité množství energie, které se liší v závislosti na zkoumané látce, modifikaci apod.

O krystalinitě organických pigmentů a jejím stanovení se doposud ví jen málo. Většina pigmentů, jako jsou zástupci řady azových pigmentů vychází z výrobního procesu jako jemné prášky s nízkou krystalinitou. Neupravené pigmentové vzorky mají často blíže k amorfnímu stavu než k ideálnímu krystalu. Krystalinita pigmentů s azoskupinou se nejčastěji upravuje

tepelným namáháním, zatímco krystalinita pigmentů bez azoskupiny bývá často zlepšována mechanickým namáháním jako je hnětení apod. Vznikem, vývojem a poruchami ideální struktury krystalů se zabývá nauka zvaná krystalografie. [22] Krystalografie dělí pevné látky na krystaly a látky amorfni.

Amorfni látky jsou látky v pevném skupenství, které nemají pravidelnou (krystalickou) strukturu. Uspořádání částic je v těchto látkách náhodné, určité zákonitosti existují pouze v polohách navzájem sousedících atomů. Amorfni látky jsou považovány za izotropni, tj. mají ve všech směrech stejné fyzikální vlastnosti.

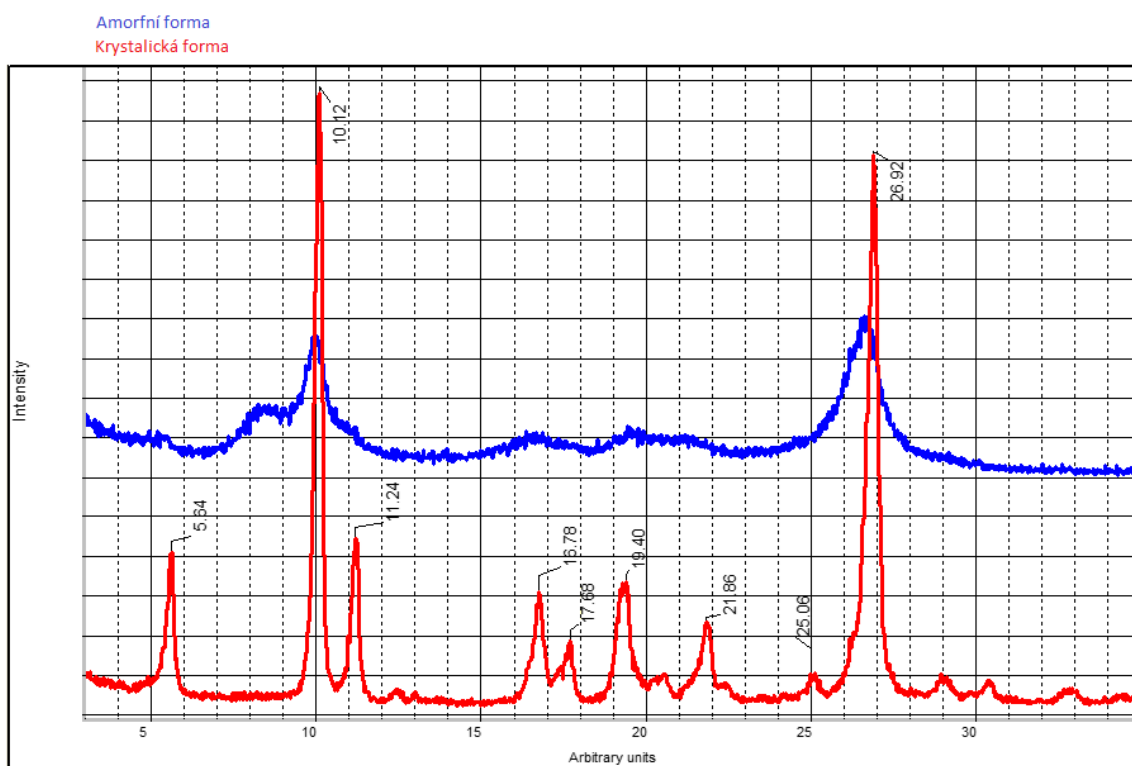
Krystal je pevná látka, v níž jsou stavební prvky (atomy, molekuly nebo ionty) pravidelně uspořádány v periodicky se opakujícím vzoru, který se zachovává na velké vzdálenosti (oproti atomárním měřítkům). Struktura krystalu je tak určena základní jednotkou vzoru, nazývanou jednotková buňka, jejíž periodické opakování ve třech rozměrech tvoří krystalovou mřížku.

Krystalizace je proces, kdy dochází k přeměně amorfni formy na formu krystalickou. Snadno krystalizují látky s jednoduchou atomovou strukturou, naopak látky se složitější strukturou krystalují obtížněji.

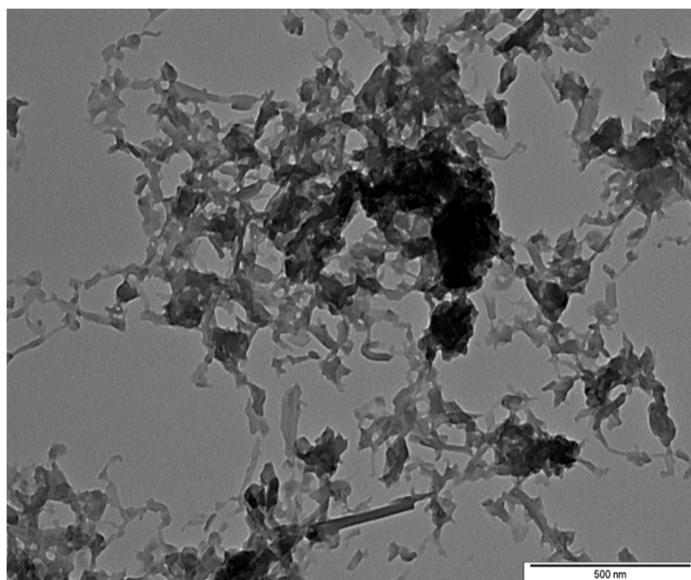
PY 155 se nachází pouze ve dvou modifikacích, a to v amorfni formě (α - modifikace) a v jedné krystalické formě (β -modifikace). Přejchod mezi amorfni a krystalickou formou není jasně definován. Z toho důvodu se velice často hovoří o krystalinitě tj. pigment je více či méně krystalický. Vznik a tvorbu krystalu ovlivňují mnohé termodynamické (rozpuštnost látky) i kinetické faktory (nukleace a růst krystalu). Nejprve musí dojít k rozpuštění amorfni formy PY 155 a dodání určitého množství energie při tvorbě aktivovaného komplexu, čímž je zahájen proces tvorby krystalu. Proces tvorby krystalu se skládá ze tří fází – nukleace, růst a ukončení růstu krystalu. V průběhu nukleace dochází ke vzájemnému kontaktu vhodně orientovaných molekul a vznikají submikroskopická krystalická jádra. Druhá fáze označována jako růst krystalu je dynamický proces, kdy dochází k interakci vhodně orientovaných molekul. Růst krystalu je ovlivňován difúzním (rychlost difúze molekul v oblasti růstu krystalů) a depozičním (rychlost odčerpání pevné fáze z roztoku) stupněm. Větší krystaly vznikají z malého množství stabilních krystalických jader, které rostou volnou rychlostí. Růst krystalu je dále ovlivněn změnou fyzikálně-chemických podmínek. Finální fáze se nazývá zastavení růstu krystalu, kdy dojde k vysrážení krystalické formy PY 155 z roztoku.

Na základě technologického vedení krystalizace alternativně může vznikat velké množství drobných mikro krystalů nebo naopak menší množství větších krystalů. [23] Vlastnosti krystalického pigmentu závisí na zvolených podmínkách krystalizace (rozpuštědlo, teplota, čas).

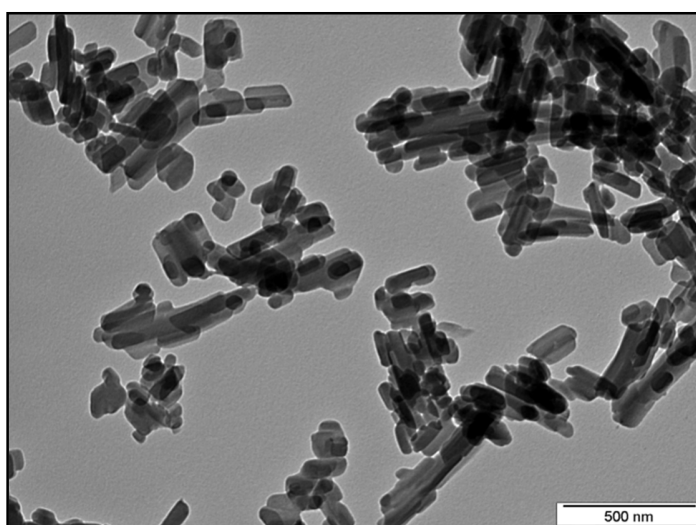
Fyzikální vlastnosti chemicky shodných pigmentů jsou do velké míry řízeny strukturou krystalové mřížky. To platí pro i např. velikost a tvar částic, kdy je tímto parametrem ovlivňována barevná síla, kryvost a transparence. Krystalinita organických pigmentů se nejčastěji zjišťuje pomocí RTG difrakční analýzy viz obrázek 8 [24] [25], kdy každá krystalová modifikace má prakticky nezaměnitelný „otisk palce“. Mezi další možnosti ověření krystalinity patří TEM, IR [26], UV, NMR či MS.



Obrázek 8 RTG difraktogram amorfni formy (modrá) a krystalické formy (červená) PY 155 [27]



Obrázek 9 Velikost a tvar částic amorfní formy PY 155 (TEM) [27]



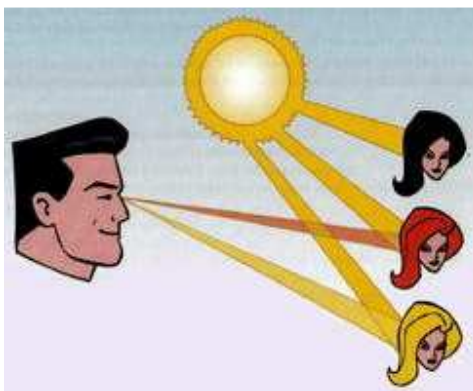
Obrázek 10 Velikost a tvar částic krystalické formy PY 155 (TEM) [27]

2.4 Metody hodnocení Pigment Yellow 155

2.4.1 Koloristické hodnocení CIELab

Numerické vyjádření barevnosti má počátek už u Newtona (1642-1727), který svým známým pokusem rozložil bílé světlo pomocí skleněného hranolu na jednotlivé barevné složky (červená až fialová) a následně jej opětovně složil v bílé světlo. Moderní měření barevnosti je datováno až r. 1931, kdy Commission internationale de l'éclairage (CIE) vedená Prof. Davidem

Wrightem položila základy modernímu koloristickému hodnocení tzv. CIELab. Na vzniku výsledného barevného vjemu se podílí zdroj světla, pozorovaný předmět a pozorovatel viz obrázek 11.



Obrázek 11 Znázornění barevného vjemu Vnímání [28]

Tzn., že při změně jedné z komponent se mění i celkový barevný vjem. Musí se tedy sjednotit a charakterizovat vlastnosti světelného zdroje v oblasti viditelného spektra, specifikovat standardní podmínky osvětlování a pozorování, popsat a znormovat vlastnosti lidského oka a popsat výslednou barvu a všechny reálné barvy soustředit do jednotného barevného prostoru. [29] R. 1931 CIE na základě výše uvedeného rozboru schválila 5 doporučení, která položila základ moderní kolorimetrii:

- Standardní zdroje světla A, B, C
- Podmínky osvětlování a pozorování
- Etalony činitele odrazu
- CIE 1931 standardní pozorovatel (2°) a definovaný x , y , z
- Soustava trichromatických složek X , Y , Z a barevný prostor X , Y , Z

Tato doporučení se mění a během let postupně doplňují. V r. 1964 byl CIE přijat doplňkový (10°) standardní pozorovatel, zdroj světla D a v r. 1976 jednotný barevnostní prostor známý jako CIELab. Pravoúhle osy tohoto prostoru tvoří měrná světlost L^* , která nabývá hodnot 0 (černá) až 100 (bílá) a dvě chromatické osy a^* a b^* , kdy osa a^* probíhá od zelené barvy k červen a osa b^* od modré ke žluté.

Prostor CIELab dovoluje i snadné odvození modelu CIELCh. Tyto dva prostory se vzájemně doplňují a umožňují plnohodnotné popsání barvy. Model CIELCh je při zacházení s barvami velmi intuitivní, neboť odpovídá přirozenému lidskému pojetí tvorby barev. Hodnota L^* zůstává zachována a udává jas barvy. Hodnota C^* odpovídá sytosti barvy a spočítá se jako strana trojúhelníka dle Pythagorovy věty viz rovnice 8.

$$C^*_{ab} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

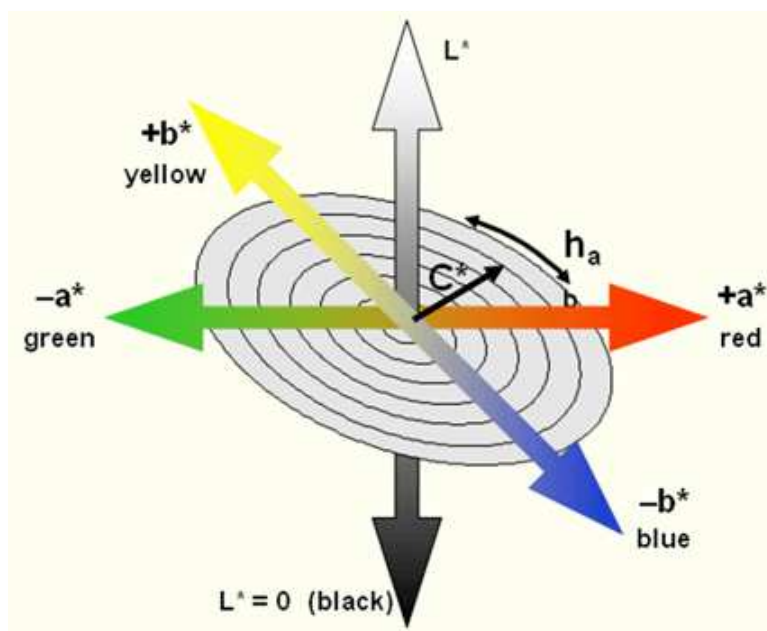
Rovnice 8 Výpočet C^*_{ab}

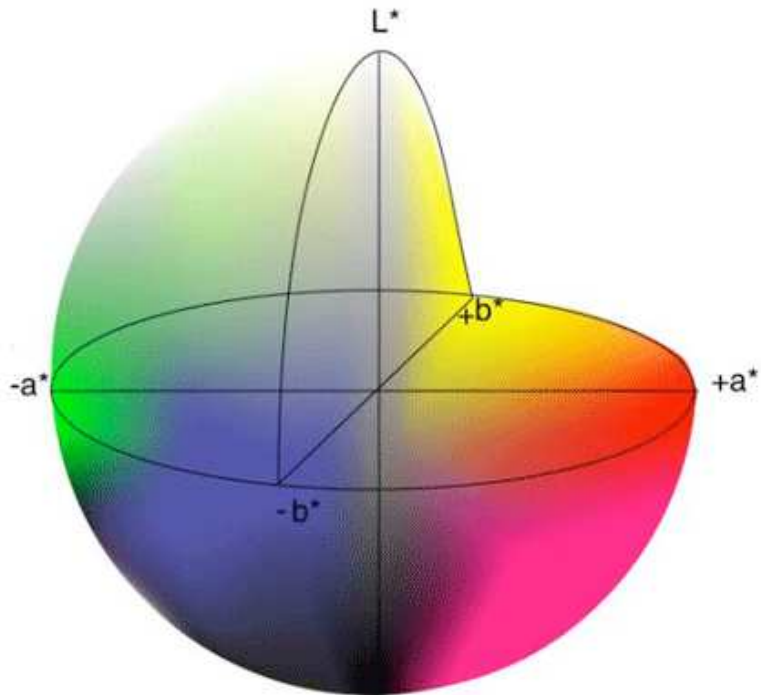
, jde o vzdálenost od středu diagramu. Hodnota h° pak odpovídá odstínu barvy viz rovnice 9.

$$-h^\circ_{ab} = \arctan \frac{b^*}{a^*}$$

Rovnice 9 Výpočet $-h^\circ_{ab}$

Udává se ve stupních a počítá se proti směru hodinových ručiček, kdy počátek je na kladné poloose a^* (R 0°, Y 90° atd.)





Obrázek 12 Zobrazení souřadnic CIELab [30]

Jak již bylo zmíněno, tak nejčastěji se v prostoru CIE hodnotí barva proti zvolenému etalonu/typu. Jednotlivé barevné diference se vyjádří podle vztahů viz rovnice 10.

$$\Delta a^* = a^* \text{ vzorku} - a^* \text{ etalonu}$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ vzorku} - b^* \text{ etalonu}$$

$$\Delta L^* = L^* \text{ vzorku} - L^* \text{ etalonu}$$

$$\Delta C_{ab}^* = C^* \text{ vzorku} - C^* \text{ etalonu}$$

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$$\Delta H_{ab}^* = \sqrt{(\Delta E^*)^2 - (\Delta C^*)^2 - (\Delta L^*)^2}$$

Rovnice 10 Výpočty koloristických hodnot

Rozdíl barev ΔE^*_{ab} představuje důležitou, obecně uznávanou metodu hodnocení rozdílu barev. Pro snadnější orientaci byla stanovena stupnice udávající stupeň neshody dvou barev viz tabulka 3.[31]

Tabulka 3: Stupeň neshody dvou barev ΔE^*_{ab}

ΔE^*_{ab}	Rozdíl	ΔE^*_{ab}	Rozdíl
0-0,2	Nepostřehnutelný		
0,2-0,5	Velmi slabý	0,2-1,0	Postřehnutelný
0,5-1,5	Slabý	1,0-2,0	Rozeznatelný
1,5-3,0	Jasně postřehnutelný	2,0-4,0	Ještě nerušící
3,0-6,0	Střední	4,0-8,0	Mírně rušící
6,0-12,0	Výrazný		
12-0-16,0	Velmi výrazný		
Větší než 16,0	Rušící		

Určování povahy odstínové odchylky ΔH^*_{ab} lze slovně vyjádřit následující tabulkou 4, z níž je jasné, že rozhodujícím faktorem je i barva zkoumané předlohy/standardu.

Tabulka 4: Stupeň neshody dvou barev ΔH^*_{ab}

Barva předlohy (standardu)	Znaménko ΔH^*_{ab}	Povaha barevného rozdílu
Červen	+	Vzorek je žlutější než standard
	-	Vzorek je modřejší než standard
Žlut	+	Vzorek je zelenější než standard
	-	Vzorek je červenější než standard
Zeleň	+	Vzorek je modřejší než standard
	-	Vzorek je žlutější než standard
Modř	+	Vzorek je červenější než standard
	-	Vzorek je zelenější než standard

Samostatně lze hodnotit i odchylky jednotlivých složek. Potom hovoříme že:

$\Delta L^*_{ab} > 0$ = vzorek je světlejší (a naopak tmavší)

$\Delta a^* > 0$ = vzorek je červenější (a naopak zelenější)

$\Delta b^* > 0$ = vzorek je žlutější (a naopak modřejší)

$\Delta C^*_{ab} > 0$ = vzorek je čistší/ chromatický (a naopak kalnější)

2.4.2 Hodnocení barevné síly

Pro hodnocení silových relací je závazná tzv. relativní barevná síla. Výsledná barevná síla do značné míry ovlivňuje reflexní vlastnosti povrchu.

$$I = \sum_{\lambda=400-700}^n \left(\frac{K}{S}\right)$$

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda} = \frac{(1 - 2R_{i\lambda})^2}{2R_{i\lambda}}$$

$$\text{Síla}[\%] = \frac{I_{\text{vzorek}}}{I_{\text{typ}}} \cdot 100$$

$$R_{i\lambda} = \frac{R_{\lambda} - R_0}{1 - R_0 - R_{\lambda 2} \cdot (1 - R_{\lambda})}$$

$$R_{\lambda 2} = \frac{0,65 - 0,64 \cdot R_{\lambda}}{1 + 1,26R_{\lambda}}$$

Rovnice 11 Výpočet barevné síly

,kde R_{λ} je hodnota naměřené remise pro stanovenou λ měřeného spektra; R_0 je hodnota vnější reflexe; $R_{2\lambda}$ je hodnota vnitřní reflexe. [32]

2.4.3 Ovlivnění koloristického hodnocení změnou pigmentové disperze

Pigmentová disperze nebo-li nátěrový film je hmota tvořená několika složkami. Mezi tyto složky patří nejčastěji pigmenty, plniva, pojiva, změkčovadla apod. Na výslednou kvalitu nátěrového filmu má velký vliv množství či poměr jednotlivých komponent. Proto je nezbytně nutné, aby pro jednotlivá stanovení aplikačních vlastností nátěrového filmu byl postup při zhotovení pigmentové disperze stejný a měření probíhalo stále proti stejnému standardu. Objemové koncentrace pigmentu (dále OKP) vypovídá, jaký je obsah pigmentu a plniv v zaschlém nátěru v poměru k obsahu pojiva. Je-li pojiva hodně (nízká OKP), pigment v něm „plave“ a nátěr vytvoří uzavřený povlak, jehož vlastnosti jsou dány především vlastnostmi pojiva.

Takové bývaly latexové nátěry ze 70.let 20. století tzn. lesklé, „gumové“ a neprodyšné. Jeli pojiva málo (vysoká OKP), částice pigmentu jsou k sobě spojeny jen na místech, kde se navzájem dotýkají. Takový nátěr je mikroporézni, a proto prodyšný a matný. K určení těchto vlastností byla definována OKP, definována jako objemový podíl pigmentu ve výsledném suchém filmu. Jednotlivé složky jsou navzájem ovlivňovány a při určité koncentraci dochází k výrazné změně. Toto označujeme jako kritická objemová koncentrace (dále KOKP). [33] Samotné vyjádření OKP pro objemovou koncentraci pigmentu vychází z rovnice 12.

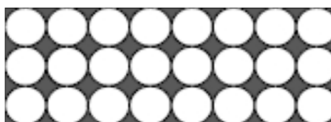
$$OKP = \frac{V_{pigmentu}}{(V_{pigmentu} + V_{pojiva})} \cdot 100$$

Rovnice 12 Výpočet OKP

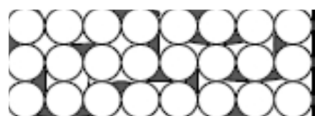
, kdy do $V_{pigmentu}$ se započítává i množství plniv. Pro lepší představu je na obrázcích 13, 14, 15 zobrazeno prostorové schéma vyplnění nátěrové hmoty pigmentovou složkou s ohledem na OKP.



Obrázek 13 Nátěrová hmota pod kritickou hodnotou OKP [33]



Obrázek 14 Nátěrová hmota při kritické hodnotě OKP (ideální stav)[33]



Obrázek 15 Nátěrová hmota nad kritickou hodnotou OKP [33]

2.5 Pigment Yellow 155

2.5.1 Vlastnosti a použití

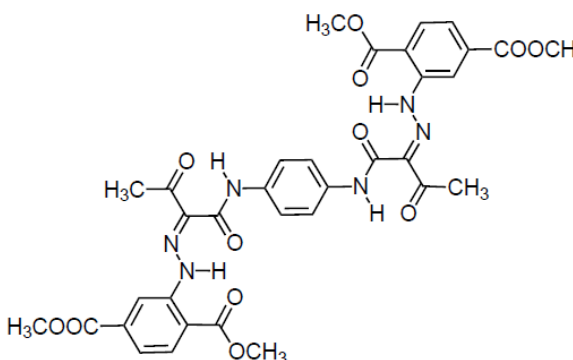
Pigmenty i barviva se klasifikují a označují podle standardu zvaného Colour Index (CI). V případě PY 155 označení informuje, že se jedná o žlutý pigment (pigment yellow) o specifickém chemickém složení.



Obrázek 16 Prášková forma PY 155

I přes danou specifikaci a začlenění pomocí CI se příslušné chemické pigmenty nacházejí v různých modifikacích, které mají rozdílné odstíny či nacházejí uplatnění v odlišných aplikacích. PY 155 je charakteristický nazelenale žlutým odstínem, vysokou koloristickou silou, dobrou odolností v organických rozpouštědlech a stálostí v kyselém i alkalickém prostředí. Pigment je především používán do nátěrových hmot, plastů a tiskářských barev. Kolem r. 2005 byly uváděny na trh nové typy tohoto pigmentu s hrubšími (krystalickými) částicemi a vyšší povětrnostní odolností [34], které začaly vytlačovat žluté anorganické pigmenty na bázi chromu [35]. PY 155 se používá pro nátěry průmyslových konstrukcí, silničních dopravních prostředků a zemědělských strojů. Běžně se používá pro vybarvování PVC, HDPE, PP, PS atd., ale nelze jej doporučit pro vybarvení v PES.

Pigments

Commercial products	Mfr code	Physical form	Main applications				Uses and comments
			Paint	Plastics	Printing inks	Other	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 60%;"> <p>C.I. Pigment Yellow 155</p> <p>Hue: Bright yellow</p> <p>Chemical Class: Disazo</p> <p>First known product: Sandorin Yellow 4G</p> <p>CAS (see note p. vii): 68516-73-4/77465-46-4</p> <p>EU No. (see note p. vii): 271-176-6</p> </div> <div style="width: 35%; text-align: right;"> <p>C.I. 200310</p>  </div> </div>							
Graphtol Fast Yellow 3GP	CLH	PD					High performance pigment for plastics and fibres.
H-D Sperse Yellow AP155	HDS	LD	•				Water-based paints, aqueous flexo printing inks, natural and synthetic latices, textile printing.
Pigmatex Yellow 2GNA	SNCG	LD				•	Environmentally friendly non-ionic surfactant-based dispersion, for textile industry.
Pigment Yellow 155	CPMA	LD				•	Provided by one or more CPMA member companies (see p.xix).
Sandorin Yellow 4G	CLH	PD	•				
Sandorin Yellow 4GP	CLH	PD	•	•			High performance pigment for plastics and fibres.
Sandorin Yellow 5GD	CLH	PD	•			•	
Sandorin Yellow 5GDP	CLH	PD	•	•			High performance pigment for plastics and fibres.
Sandospense Yellow 4G	C	LD	•				Surfactant free dispersion, thermosetting acrylic, rubber, nitrocellulose.
Sandospense Yellow E-4G	C	LD	•				VOC free dispersion for water-based paints.
Sandospense Yellow U-4G	C	LD	•				For industrial finishes including oil free polyester.

Obrázek 17 Ukázka klasifikace PY 155 dle CI z r. 1997 [36]

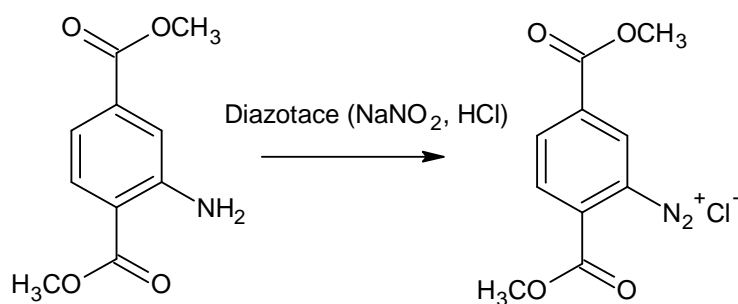
2.5.2 Výroba Pigment Yellow 155

Výroba pigmentu se skládá ze dvou základních stupňů tj. výroba amorfnní formy a její následné krystalizace.

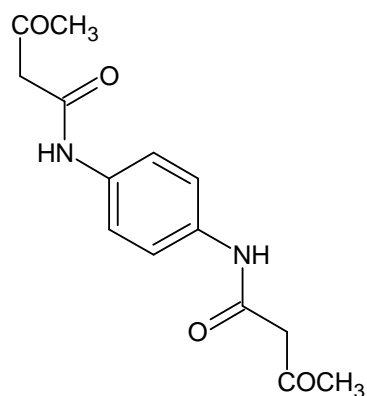
2.5.2.1 Výroba surové (amorfnní) formy Pigment Yellow 155

Základními surovinami pro výrobu amorfnní formy jsou 1,4- bisacetoacetylaminobenzen a aminodimethyltereftalát. Do vodné suspenze aminodimethyltereftalátu se přidá kyselina chlorovodíková a dusitan sodný a provede se diazotace za vzniku diazoniové soli aminodimethyltereftálu viz obrázek 18. Následná kopulace se provádí připouštěním příslušné diazoniové soli do suspenze 1,4- bisacetoacetylaminobenzen viz obrázek 19 za vzniku amorfnní formy PY 155 viz obrázek 20, který se následně vyizoluje pomocí filtračního zařízení. [37] [38]

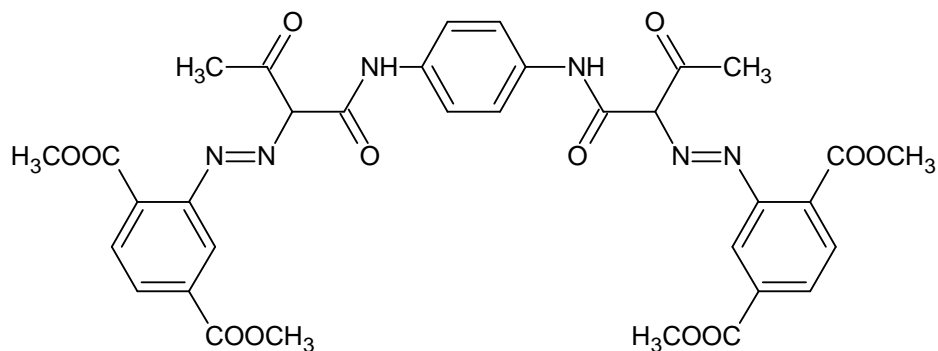
I přesto, že kvalitu surového/amorfního pigmentu lze ovlivnit mnoha faktory (T, pH, kvalita surovin, čištění surovin, kondicionace apod.), tak nelze dosáhnout požadované krystalinity.



Obrázek 18 Schéma výroby diazoniové soli; aktivní komponenta



Obrázek 19 Chemická struktura 1,4- bisacetoacetylaminobenzenu; pasivní komponenta



Obrázek 20 Chemická struktura PY 155

2.5.2.2 Výroba krystalické formy Pigment Yellow 155

Krystalická forma PY 155 se připravuje krystalizací amorfnní formy PY 155 v příslušném rozpouštědle. Rozpouštědlem může být ortho- dichlorbenzen, ethanol, methanol, dimethylformamid, voda atd. či příslušné směsi rozpouštědel v definovaném poměru. Dané rozpouštědlo se volí s ohledem na požadovanou kvalitu krystalu PY 155. Po krystalizaci probíhá izolace pigmentu na filtračních a sušicích zařízeních. Jedná se pouze o krystalizaci amorfnní formy pigmentu, při které se nemění chemické složení pigmentu. Výsledná kvalita krystalické formy PY 155 je závislá na reakčních podmínkách. [3]

2.5.3 Koloristické hodnocení jednotlivých značek

V současnosti se PY 155 vyrábí po celém světě v různých modifikacích pod různými značkami, které se od sebe liší především tvarem, amorfnní či krystalickou formou a dalšími fyzikálními vlastnostmi. Jenom v Synthesii a.s. je krystalická forma PY 155 momentálně vyráběna v pěti značkách (VŽ 4G, VŽ 4GN, VŽ 4GNL, VŽ 5GD, VŽ 7GD), kdy krystalická forma PY 155 se připravuje ze tří typů surové (amorfnní) formy PY 155 tj. ze VŽ 4G/S, VŽ 4GP/S a VŽ 4GN/S. Porovnání koloristiky jednotlivých značek v daném pojivu nalezneme v tabulce 5 a 6. Pro amorfnní formu PY 155 není ani tak důležitá koloristika (jestliže není amorfnní forma určena k expedici), jako obsah nečistot, které ovlivňují následnou krystalizaci. Pojivo je voleno na základě aplikačních možností či požadavků finálního zákazníka. Např. PY 155 značka VŽ 4GP/S vzhledem ke své amorfnní formě našla uplatnění pouze ve vybarvování plastů, a proto koloristické hodnocení probíhá v pojivu PVC.

Tabulka 5: Koloristické porovnání typů krystalické formy PY 155 v pojivu AMF

PY 155 v pojivu AMF ředěný tón					
TYP 4G	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
4GN	108,77	,35	-,30	,18	,06
5GD	99,06	,78	-,75	-,20	-,10

PY 155 v pojivu AMF plný tón					
TYP 4G	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
4GN	1,25	-1,15	-,23	-,42	,23
5GD	,65	-,59	,24	,11	-4,22

Tabulka 6: Koloristické porovnání typů amorfní formy PY 155 v pojivu PVC

PY 155 v pojivu PVC ředěný tón							
TYP 4GP/S	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
4GN/S	83,77	1,53	-1,03	-,71	1,08	-,82	-,88
4G/S	84,07	1,17	-,98	-,48	1,00	-,36	-,41

PY 155 v pojivu PVC plný tón							
TYP 4GP/S	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
4GN/S	,78	2,65	1,63	,95	-1,49	-1,98	-1,87
4G/S	,33	4,62	2,35	,89	-2,05	-4,04	-3,05

3 Experimentální část

Cílem diplomové práce bylo optimalizovat proces krystalizace v laboratorním měřítku a prověřit možnost nestandardní výroby krystalické formy PY 155 značky VŽ 4G z amorfnní formy PY 155 značky VŽ 4GP/S. Byla provedena krystalizace surové formy pigmentu za změny reakčních podmínek. [34] Vstupní surovinou pro výrobu jednotlivých vzorků byla VŽ 4GP/S MIX 5 (koloristické hodnocení uvedeno v odstavci 3.4.3.1 v tabulce 22). Přepracovaný PY 155 byl podroben koloristickému hodnocení CIELab 1976 proti typu VŽ 4G v plném tónu (dále PT tj. byla hodnocena koloristika samotného zkoumaného pigmentu) i ředěném tónu (dále ŘT tj. byla hodnocena koloristika zkoumaného pigmentu s přídavkem TiO₂). Laboratorní zařízením byla míchaná sulfonační baňka opatřená zpětným chladičem. Ohřev byl zajištěn pomocí elektrického topného hnízda.

Na základě koloristických výsledků z laboratorních pokusů byla převedena krystalizace z laboratorního do provozního měřítku a byla vyrobena PY 155 v požadovaných parametrech standardu a tonáži na výrobním zařízení Synthesia a.s.. [39]

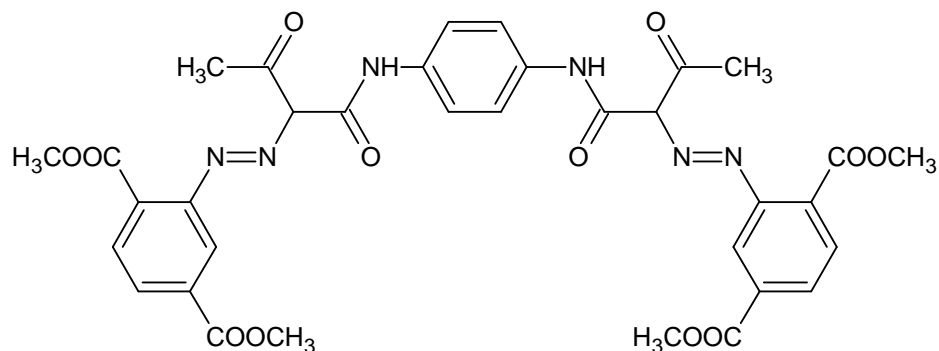
Krystalická forma PY155 byla hodnocena v pojivu AMF. Vstupující surová forma PY155 byla hodnocena v pojivu PVC, jelikož amorfnní modifikace neumožňuje koloristické hodnocení v pojivu AMF. Předmětem zkoumání byla pouze krystalizace amorfnní formy pigmentu, při kterém se neměnilo chemické složení pigmentu. Podmínky krystalizace byly voleny dle dostupnosti chemikálií, laboratorního vybavení, provozního vybavení, literárních pramenů [34] či provozních zkušeností.

Intervaly koloristické odchylky VŽ 4G proti zvolenému typu byly firmou Synthesia a.s. stanoveny na hodnoty: barevná síla v ŘT (-5; 5), rozdíl barev ΔE^*_{ab} v ŘT (0; 1), rozdíl barev ΔH^*_{ab} v ŘT (-0,5; 0,5), rozdíl chromatičnosti ΔC^*_{ab} v ŘT (-0,8; 0,8), rozdíl barev ΔE^*_{ab} v PT (0; 1) a transparence v PT (-2; 2). Tolerance koloristické odchylky jsou pro přehlednost uvedeny i v příslušných tabulkách koloristického hodnocení.

3.1 Seznam použitých chemikálií

3.1.1 Pigment Yellow 155

Pro experimentální část byl použit surový (amorfní) pigment PY 155 vyrobený v Synthesii a.s. a odpovídající kvalitě VŽ 4GP/S. Uvedené vlastnosti jsou pro amorfní formu. Změnou modifikace se vlastnosti mění.



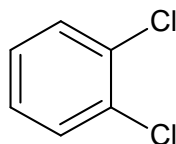
Obrázek 21 Chemická struktura PY 155

Tabulka 7: Vlastnosti PY 155

Vlastnosti	
Bezpečnost	Není toxikologicky ani ekologicky nebezpečný
Vzhled při (20°C)	Žlutý prášek
Teplota rozkladu (°C)	198 °C
Hustota (g/cm ³)	1,45
Rozpustnost ve vodě	Nerozpustný


3.1.2 Ortho- dichlorbenzen

Ortho- dichlorbenzen (O-DCB) byl využit jako prostředí krystalizace. Bylo využíváno regenerovaného O-DCB, z toho důvodu identifikační list rozpouštědla není uveden v příloze.



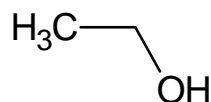
Obrázek 22 Chemická struktura O-DCB


Tabulka 8: Vlastnosti O-DCB

Vlastnosti	
Bezpečnost	
Vzhled při (20°C)	Bezbarvá tekutina
Teplota tání (°C)	-17,03
Teplota varu (°C)	180,5
Hustota (g/cm ³)	1,30
Rozpustnost ve vodě	Nerozpustný (0,01%)

3.1.3 Ethanol

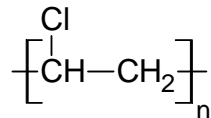
Ethanol byl v práci využit pro vymytí rozpouštědla O-DCB z pigmentu. Bylo využíváno regenerovaného ethanolu, z toho důvodu identifikační list rozpouštědla není uveden v příloze.

*Obrázek 23 Chemická struktura ethanolu***Tabulka 9: Vlastnosti ethanolu**

Vlastnosti	
Bezpečnost	
Vzhled při (20°C)	Bezbarvá tekutina
Teplota tání (°C)	-114,4
Teplota varu (°C)	78,3
Hustota (g/cm ³)	0,789
Rozpustnost ve vodě	Neomezeně mísitelné

3.1.4 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) byl v práci využit jako pojivo při hodnocení amorfnní formy PY 155 4GP/S. Byl dodán společností Spolana Neratovice. Identifikační list je vložen do přílohové části.



Obrázek 24 Chemická struktura PVC

3.1.5 AMF

AMF bylo v práci využito jako pojivo při hodnocení krystalické formy PY 155 VŽ 4G. Jedná se o rozpouštědlový typ pojiva na bázi melamin-formaldehydové pryskyřice modifikované alkydem. Bylo využito AMF o sušíně 35 % a 55 % a taky AMF Weisslack s TiO₂. Identifikační listy jsou vloženy do přílohové části.

3.1.6 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (TiO₂) byl v práci využit jako bílý pigment pro stanovení koloristických parametrů PY 155 v ředěném tónu. Byl dodán společností Precheza Přerov. Identifikační list je vložen do přílohové části.

3.2 Seznam použitého přístrojového vybavení

V samotné experimentální části byly použity následující přístroje, které jsou běžně používané pro přípravu a hodnocení disperzí v Synthesii tzn. analytické váhy Ohaus Discovery DV214C; dispergátor LAU Disperger DAS 200; homogenizátor SpeedMixer DAC 1100 FVZ; poloprovodní kalandr LAB TECH ENGENNERING; spektrofotometr Macbeth Color Eye 7000A; komorová laboratorní sušárna Memmert; automatické spirálové pravítko; ale taky ale taky především výrobní linka Synthesia na středisku 17300 (smaltované kotle, homogenizátory, čerpadla apod.).

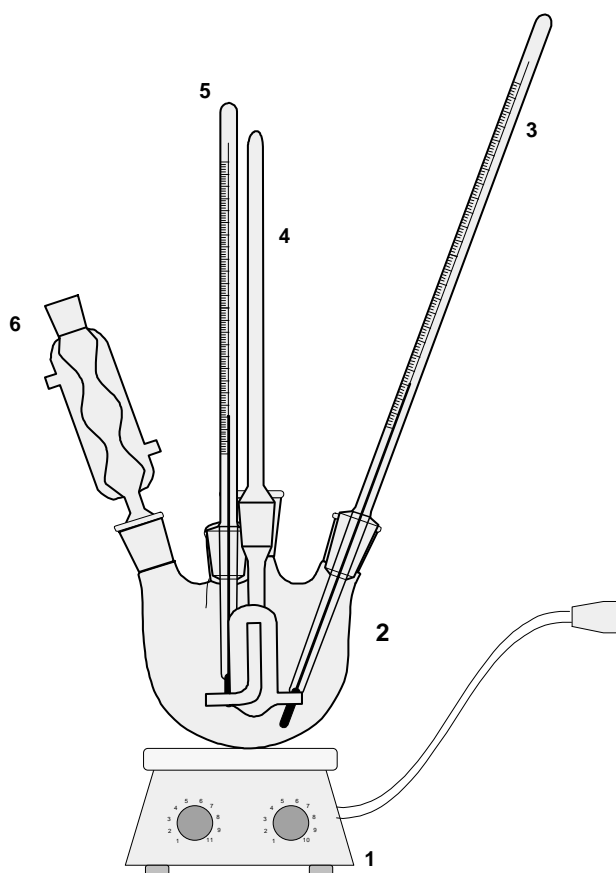
3.3 Krystalizace pigmentu v laboratorním měřítku

3.3.1 Postup krystalizace

Do laboratorního zařízení bylo předloženo definované* množství VŽ 4GP/S MIX 5. Následně bylo přidáno definované* množství O- DCB. Postupně byla reakční směs vyhřáta na požadovanou teplotu*. Na této teplotě byla reakční směs za stálého míchání držena definovanou dobu*. Po ukončení krystalizace a ochlazení směsi byla reakční směs zfiltrována přes Büchnerovu nálevku (filtr K4) a promyta ethanolem a vodou z důvodu vymytí příslušných rozpouštědel. Pasta byla nakonec usušena v komorové laboratorní sušárně při *definované teplotě.

*hodnoty uvedeny v tabulce jednotlivých pokusů

3.3.2 Schéma laboratorního zařízení



Obrázek 25 Schéma krystalizačního laboratorního zařízení

,kde 1- topné hnízdo, 2- sulfonační baňka, 3- teploměr Vertex, 4- skleněné míchadlo s teflonovou koncovkou, 5- kontrolní teploměr, 6- zpětný chladič.

3.3.3 Krystalizace v laboratorním měřítku

Podmínky krystalizace byly voleny dle dostupnosti chemikálií, laboratorního vybavení, provozního vybavení, literárních pramenů [34] či provozních zkušeností. Pro zachování přehlednosti je koloristické hodnocení uváděno přímo za tabulkou uvádějící změny v reakčních podmínkách. Koloristické výsledky jsou uváděny v tabulce a z důvodu lepší orientace i v grafu. Na závěr jsou výsledky opatřeny komentářem.

3.3.3.1 Vliv teploty krystalizace

Pokusy č. 1A, 1B, 1C a 1D byly podrobeny zkoumání vlivu teploty krystalizace za změny koloristických parametrů. Další reakční podmínky byly konstantní, viz tabulka 10. Koloristické výsledky jsou uváděny v tabulce 11 a z důvodu lepší orientace i v grafu viz obrázky 26 a 27. Na závěr jsou výsledky opatřeny komentářem.

Tabulka 10: Reakční podmínky krystalizace (změna teploty)

Vzorek č.	Aparatura č.	Množství 4GP/S (g)	Typ rozpouštědla	Množství rozpouštědla (ml)	T krystalizace (°C)	t krystalizace (s)	T sušení (°C)	Otáčky míchadla (rpm)
1A	1	30	O-DCB	600	90	2	95	240
1B	2	30	O-DCB	600	110	2	95	240
1C	1	30	O-DCB	600	130	2	95	240
1D	2	30	O-DCB	600	150	2	95	240

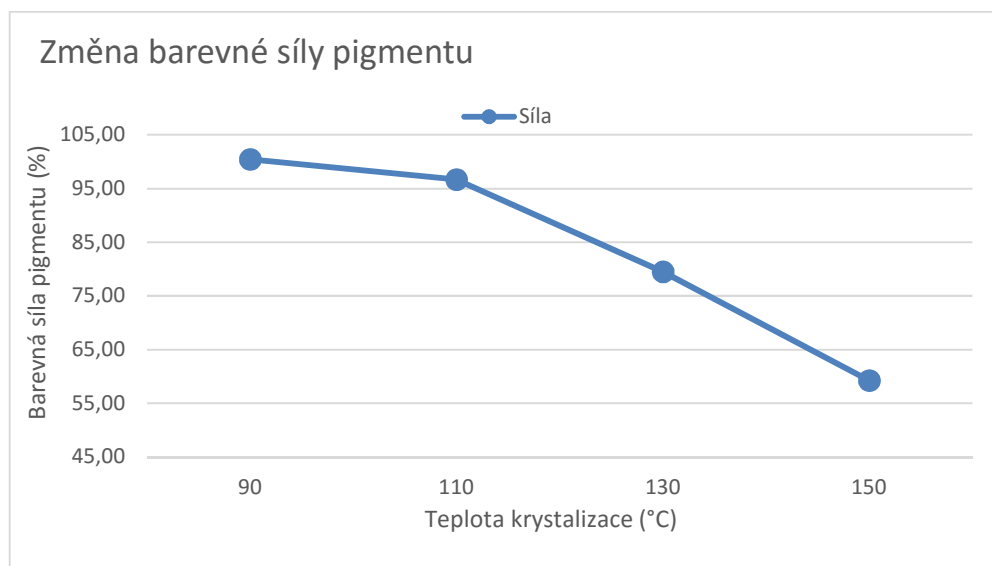
Tabulka 11: Koloristického hodnocení PY155 za změny teploty

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

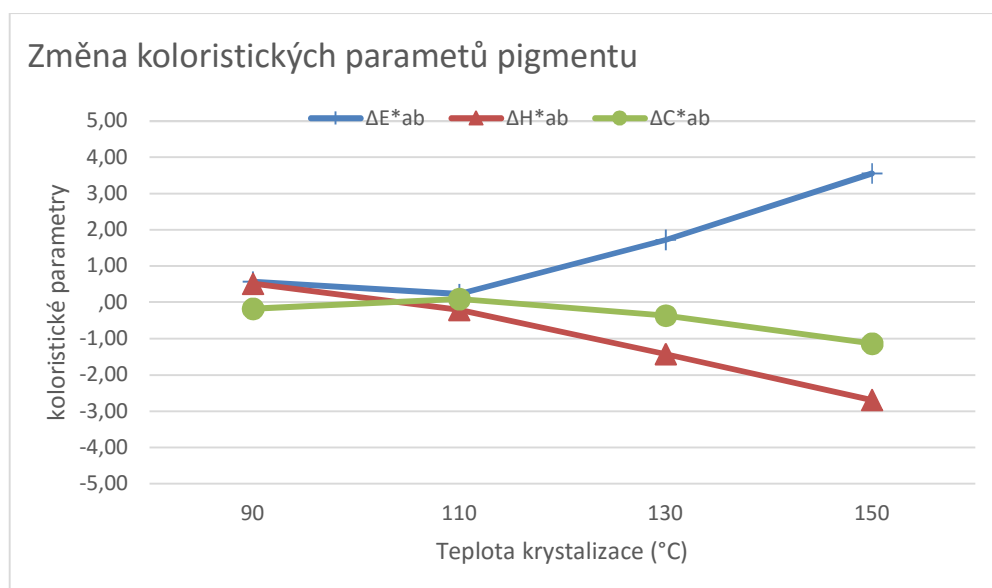
tolerance:	100± 5	max 1	± 0,5				± 0,8
Vzorek	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
620/1A	100,44	,57	,52	,18	-,50	-,22	-,17
620/1B	96,65	,23	-,21	-,02	,20	,11	,09
620/1C	79,51	1,73	-1,43	-,89	1,46	-,24	-,37
620/1D	59,25	3,56	-2,69	-2,03	2,77	-,93	-1,13

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance:	max 1,5						0 ± 2,0
Vzorek	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
620/1A	1,04	-1,04	,00	1,04	-,03	,06	12,72
620/1B	,25	-,13	,19	,12	-,09	-,08	,22
620/1C	1,05	-,63	-,15	,70	,77	,83	-5,46
620/1D	1,25	-1,06	-,23	1,11	,52	,62	-4,13



Obrázek 26 Změna barevné síly pigmentu za změny teploty



Obrázek 27 Změna koloristických parametrů za změny teploty

Dle výsledků je zřejmé, že volba krystalizační teploty má na výsledné koloristické parametry pigmentu velký vliv tj. čím vyšší krystalizační teplota, tím je pigment červenější, kalnější, kryvější a méně vydatný (větší částice).

3.3.3.2 Vliv množství násady pigmentu (koncentrace) na krystalizaci

Pokusy č. 2A, 2B, 2C a 2D byly podrobeny zkoumání vlivu množství násady pigmentu (koncentrace) za změny koloristických parametrů. Další reakční podmínky byly konstantní, viz tabulka 12. Koloristické výsledky jsou uváděny v tabulce 13 a z důvodu lepší orientace i v grafu viz obrázek 28 a 29. Na závěr jsou výsledky opatřeny komentářem.

Tabulka 12: Reakční podmínky krystalizace (změna množství násady)

Vzorek č.	Aparatura č.	Množství 4GP/S (g)	Typ rozpouštědla	Množství rozpouštědla (ml)	T krystalizace (°C)	t krystalizace (s)	T sušení (°C)	Otáčky míchadla (rpm)
2A	1	15	O-DCB	600	110	2	95	240
2B	2	30	O-DCB	600	110	2	95	240
2C	3	60	O-DCB	600	110	2	95	240
2D	1	100	O-DCB	600	110	2	95	240

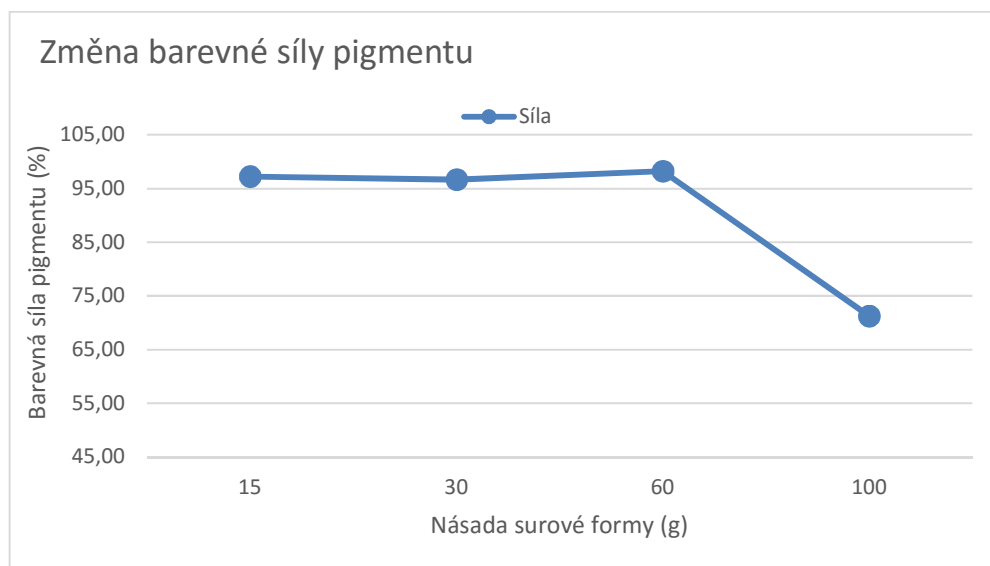
Tabulka 13: Koloristického hodnocení PY155 za změny množství násady

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

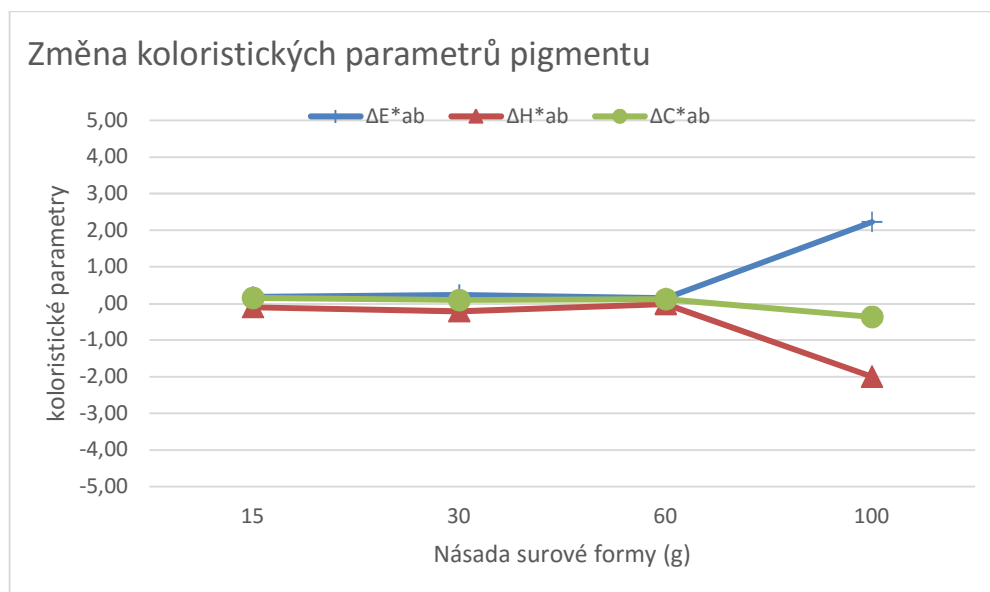
tolerance:	100± 5	max 1	± 0,5				± 0,8
Vzorek	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
620/2A	97,23	,18	-,11	-,01	,16	,09	,15
620/2B	96,65	,23	-,21	-,02	,20	,11	,09
620/2C	98,21	,15	-,02	,08	,12	,02	,12
620/2D	71,25	2,22	-2,00	-,89	2,02	-,24	-,37

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance:	max 1,5						0 ± 2,0
Vzorek	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
620/2A	,22	-,16	,15	,15	-,07	-,02	,15
620/2B	,25	-,13	,19	,12	-,09	-,08	,22
620/2C	,23	-,06	,22	,06	,05	-,05	,08
620/2D	1,19	-,94	-,20	1,01	,60	,70	-5,22



Obrázek 28 Změna barevné síly pigmentu za změny množství násady



Obrázek 29 Změna koloristických parametrů za změny množství násady

Dle výsledků je zřejmé, že volba množství násady surové formy pigmentu (koncentrace) nemá na koloristické parametry pigmentu vliv. Musí být zajištěna dostatečná homogenizace, aby nedocházelo ke vzniku teplotního gradientu a místnímu přehřívání jako u vzorku 620/2D.

3.3.3.3 Vliv aparatury

Pokusy č. 3A, 3B a 3D byly podrobeny zkoumání vlivu aparatury za změny koloristických parametrů. Aparatury 1, 2 a 3 se lišily především tvarem míchadla a sulfonační baňky. Další reakční podmínky byly konstantní, viz tabulka 14. Koloristické výsledky jsou uváděny v tabulce 15 a z důvodu lepší orientace i v grafu viz obrázky 30 a 31. Na závěr jsou výsledky opatřeny komentářem.

Tabulka 14: Reakční podmínky krystalizace (změna aparatury)

Vzorek č.	Aparatura č.	Množství 4GP/S (g)	Typ rozpouštědla	Množství rozpouštědla (ml)	T krystalizace (°C)	t krystalizace (s)	T sušení (°C)	Otáčky míchadla (rpm)
3A	1	30	O-DCB	600	110	2	95	240
3B	2	30	O-DCB	600	110	2	95	240
3C	3	30	O-DCB	600	110	2	95	240

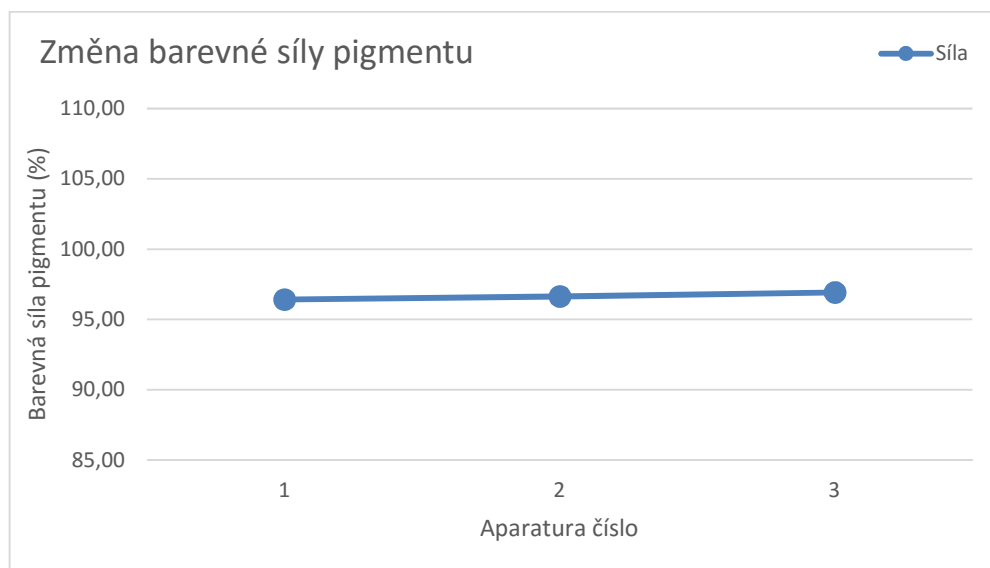
Tabulka 15: Koloristické hodnocení PY155 při změně aparatury

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

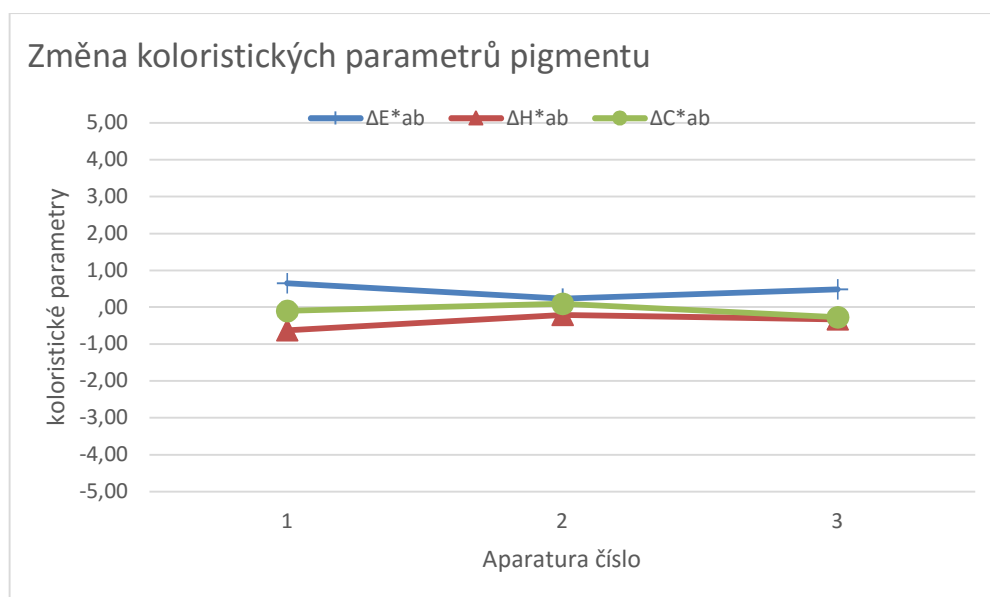
tolerance:	100± 5	max 1	± 0,5				± 0,8
Vzorek	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
620/3A	96,43	,65	-,63	-,16	,63	-,04	-,10
620/3B	96,65	,23	-,21	-,02	,20	,11	,09
620/3C	96,93	,48	-,33	-,23	,35	-,23	-,27

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance:	max 1,5						0 ± 2,0
Vzorek	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
620/3A	1,22	-1,06	-,55	1,03	-,37	-,27	-,02
620/3B	,25	-,13	,19	,12	-,09	-,08	,22
620/3C	1,19	-1,09	-,04	1,13	,37	,47	,38



Obrázek 30 Změna barevné síly pigmentu při změně aparatury



Obrázek 31 Změna koloristických parametrů při změně aparatury

K laboratorním pokusům bylo využíváno tří laboratorních zařízení. Při porovnání jednotlivých aparatur nebylo odhaleno zásadní ovlivňování výsledků, které by mělo za následek znehodnocení diplomové práce.

3.3.3.4 Vliv doby krystalizace

Pokusy č. 4A, 4B, 4C a 4D byly podrobeny zkoumání vlivu doby krystalizace za změny koloristických parametrů. Další reakční podmínky byly konstantní, viz tabulka 16. Koloristické výsledky jsou uváděny v tabulce 17 a z důvodu lepší orientace i v grafu viz obrázek 32 a 33. Na závěr jsou výsledky opatřeny komentářem.

Tabulka 16: Reakční podmínky krystalizace (změna doby krystalizace)

Vzorek č.	Aparatura č.	Množství 4GP/S (g)	Typ rozpouštědla	Množství rozpouštědla (ml)	T krystalizace (°C)	t krystalizace (s)	T sušení (°C)	Otáčky míchadla (rpm)
4A	1	30	O-DCB	600	110	1	95	240
4B	1	30	O-DCB	600	110	2	95	240
4C	2	30	O-DCB	600	110	4	95	240
4D	3	30	O-DCB	600	110	6	95	240

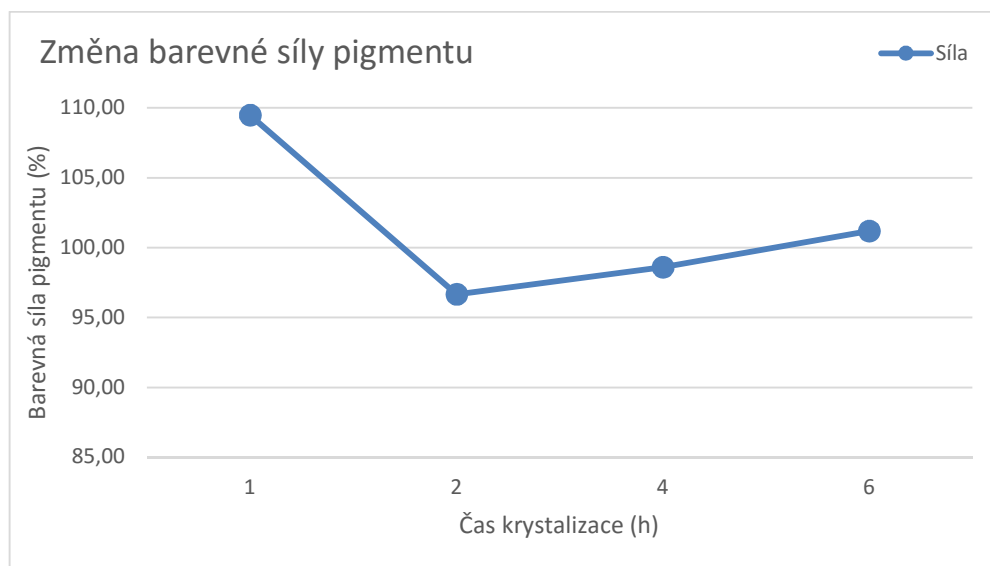
Tabulka 17: Koloristické hodnocení PY155 při změně doby krystalizace

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

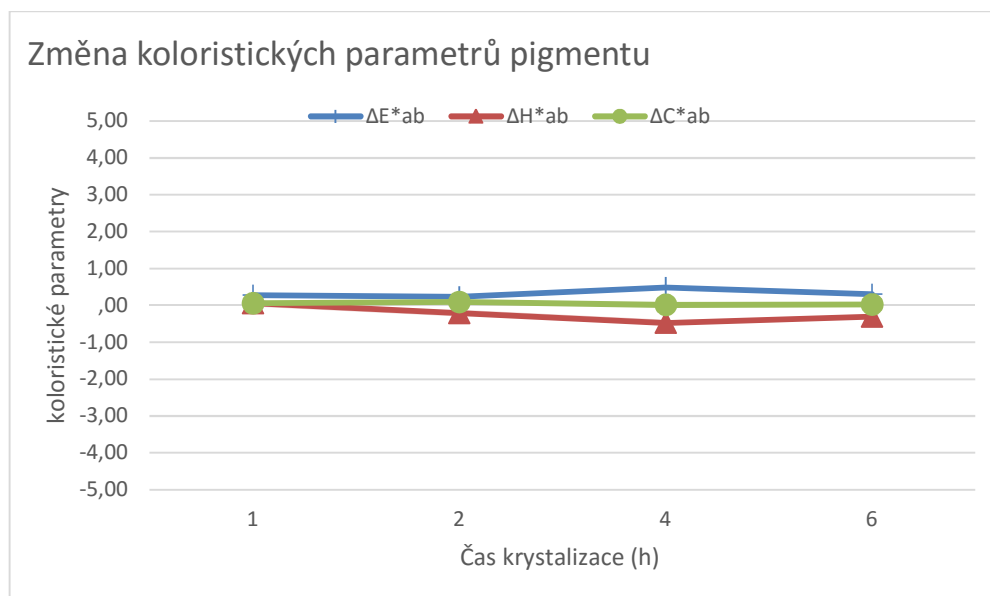
tolerance:	100± 5	max 1	± 0,5				± 0,8
Vzorek	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
620/4A	109,48	,28	,06	,27	-,06	,05	,06
620/4B	96,65	,23	-,21	-,02	,20	,11	,09
620/4C	98,60	,49	-,48	-,09	,47	,06	,01
620/4D	101,19	,31	-,30	,01	,30	,06	,03

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance:	max 1,5						0 ± 2,0
Vzorek	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
620/4A	,97	-,84	,04	,79	-,57	-,50	,91
620/4B	,25	-,13	,19	,12	-,09	-,08	,22
620/4C	,55	-,49	,13	,47	-,25	-,21	-3,46
620/4D	,68	-,67	-,02	,66	-,19	-,13	-2,12



Obrázek 32 Změna barevné síly pigmentu při změně doby krystalizace



Obrázek 33 Změna koloristických parametrů při změně doby krystalizace

Dle výsledků je zřejmé, že vliv doby krystalizace nemá zásadní vliv na výslednou koloristiku pigmentu. Musí být pouze zajištěna dostatečně dlouhá doba krystalizace pro umožnění změny modifikace pigmentu na krystalickou formu, což se nepovedlo u 620/4A.

3.3.3.5 Vliv rychlosti míchaní reakční směsi

Pokusy č. 5A, 5B a 5C byly podrobeny zkoumání vlivu rychlosti míchání reakční směsi za změny koloristických parametrů. Další reakční podmínky byly konstantní, viz tabulka 18. Koloristické výsledky jsou uváděny v tabulce 19 a z důvodu lepší orientace i v grafu viz obrázky 34 a 35. Na závěr jsou výsledky opatřeny komentářem.

Tabulka 18: Reakční podmínky krystalizace (změna rychlosti míchání)

Vzorek č.	Aparatura č.	Množství 4GP/S (g)	Typ rozpouštědla	Množství rozpouštědla (ml)	T krystalizace (°C)	t krystalizace (s)	T sušení (°C)	Otáčky míchadla (rpm)
5A	1	30	O-DCB	600	110	2	95	50
5B	2	30	O-DCB	600	110	2	95	240
5C	3	30	O-DCB	600	110	2	95	500

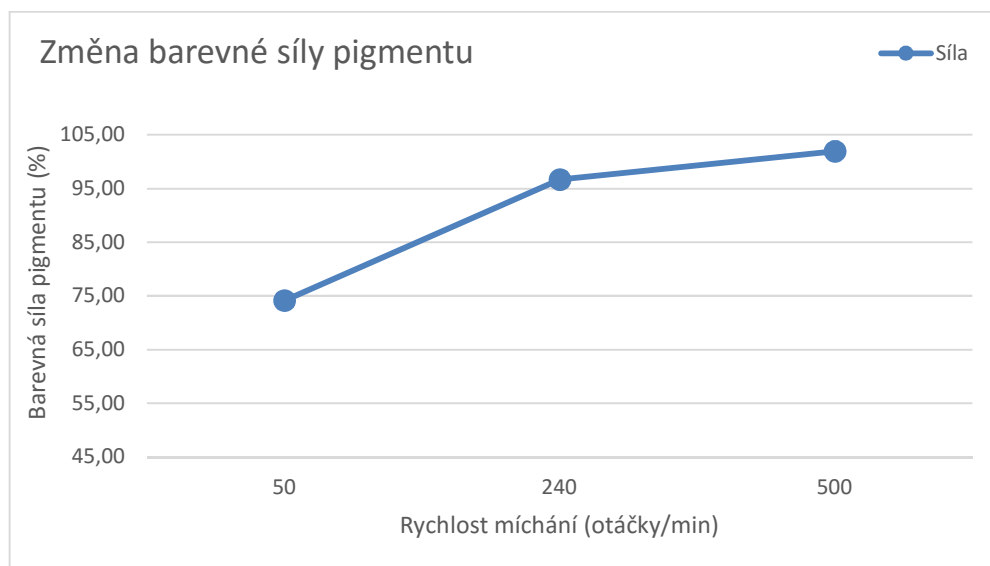
Tabulka 19: Koloristické hodnocení PY155 při změně rychlosti míchání

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

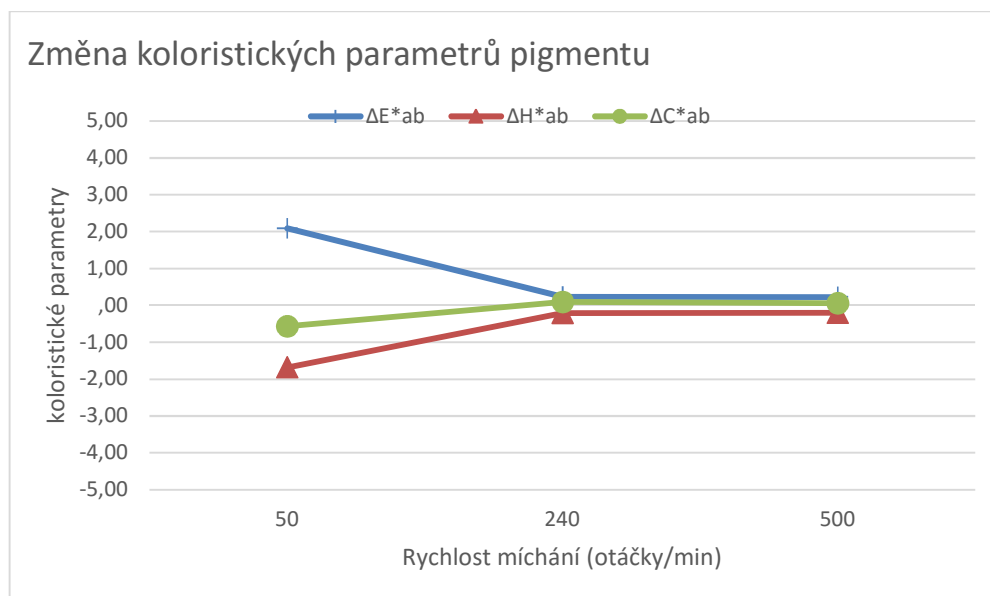
tolerance:	100± 5	max 1	± 0,5				± 0,8
Vzorek	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
620/5A	74,13	2,09	-1,69	-1,10	1,73	-,41	-,56
620/5B	96,65	,23	-,21	-,02	,20	,11	,09
620/5C	101,92	,23	-,20	,08	,20	,08	,06

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance:	max 1,5						0 ± 2,0
Vzorek	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
620/5A	1,74	-1,18	,02	1,06	-1,38	-1,28	-3,51
620/5B	,25	-,13	,19	,12	-,09	-,08	,22
620/5C	,82	-,75	,00	,72	-,39	-,33	-,32



Obrázek 34 Změna barevné síly pigmentu při změně rychlosti míchání



Obrázek 35 Změna koloristických parametrů při změně rychlosti míchání

Dle výsledků je zřejmé, že volba rychlosti míchání směsi při krystalizaci nemá na koloristické parametry pigmentu vliv. Musí být zajištěna dostatečná homogenizace, aby nedocházelo ke vzniku teplotního gradientu a místnímu přehřívání jako u vzorku 620/5A.

3.3.3.6 Vliv teploty sušení v laboratorní komorové sušárně

Pokusy č. 6A, 6B a 6C byly podrobeny zkoumání vlivu teploty sušení v laboratorní sušárně za změny koloristických parametrů. Další reakční podmínky byly konstantní, viz tabulka 20. Koloristické výsledky jsou uváděny v tabulce 21 a z důvodu lepší orientace i v grafu viz obrázky 36 a 37. Na závěr jsou výsledky opatřeny komentářem.

Tabulka 20: Reakční podmínky krystalizace (změna teploty sušení)

Vzorek č.	Aparatura č.	Množství 4GP/S (g)	Typ rozpouštědla	Množství rozpouštědla (ml)	T krystalizace (°C)	t krystalizace (s)	T sušení (°C)	Otáčky míchadla (rpm)
6A	2	30	O-DCB	600	110	2	60	240
6B	2	30	O-DCB	600	110	2	80	240
6C	2	30	O-DCB	600	110	2	105	240

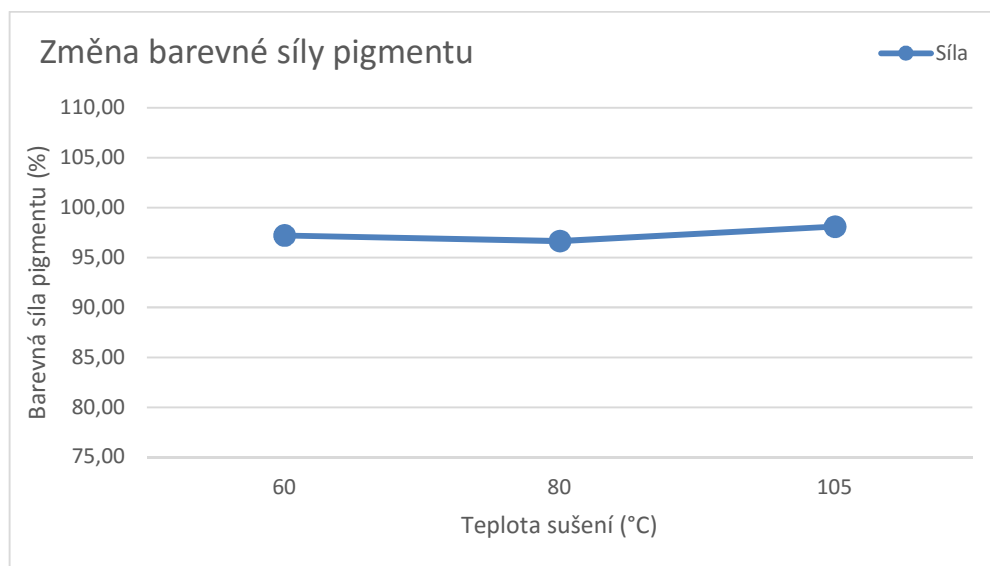
Tabulka 21: Koloristické hodnocení PY155 při změně teploty sušení

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

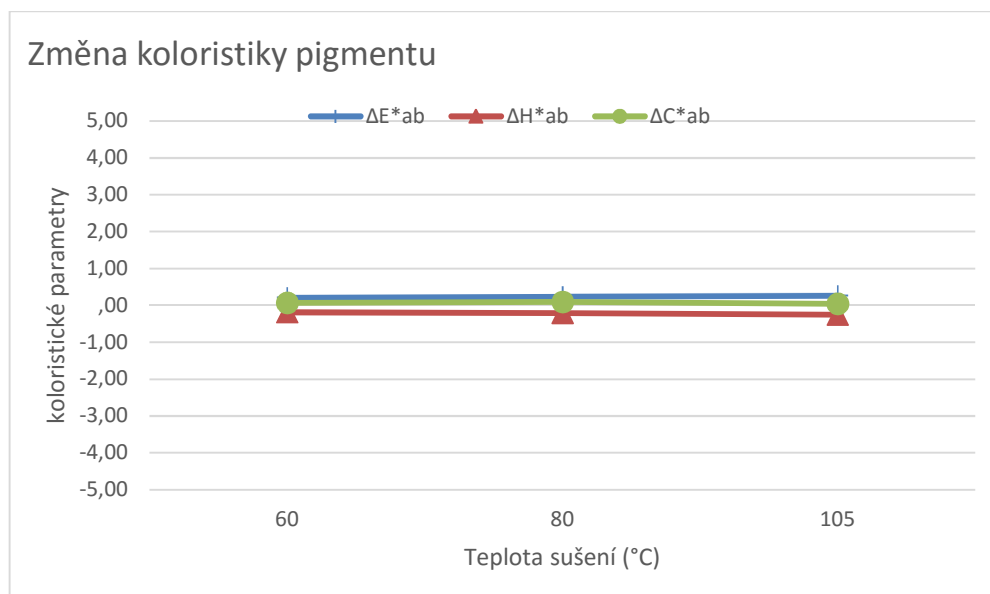
tolerance:	100± 5	max 1	± 0,5				± 0,8
Vzorek	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
620/6A	97,23	,21	-,19	-,05	,18	,09	,07
620/6B	96,65	,23	-,21	-,02	,20	,11	,09
620/6C	98,11	,26	-,25	,02	,16	,20	,04

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance:	max 1,5						0 ± 2,0
Vzorek	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
620/6A	,15	-,11	,06	,04	-,13	,08	,15
620/6B	,25	-,13	,19	,12	-,09	-,08	,22
620/6C	,32	-,17	,26	,08	-,16	,05	,13



Obrázek 36 Změna barevné síly pigmentu při změně teploty sušení

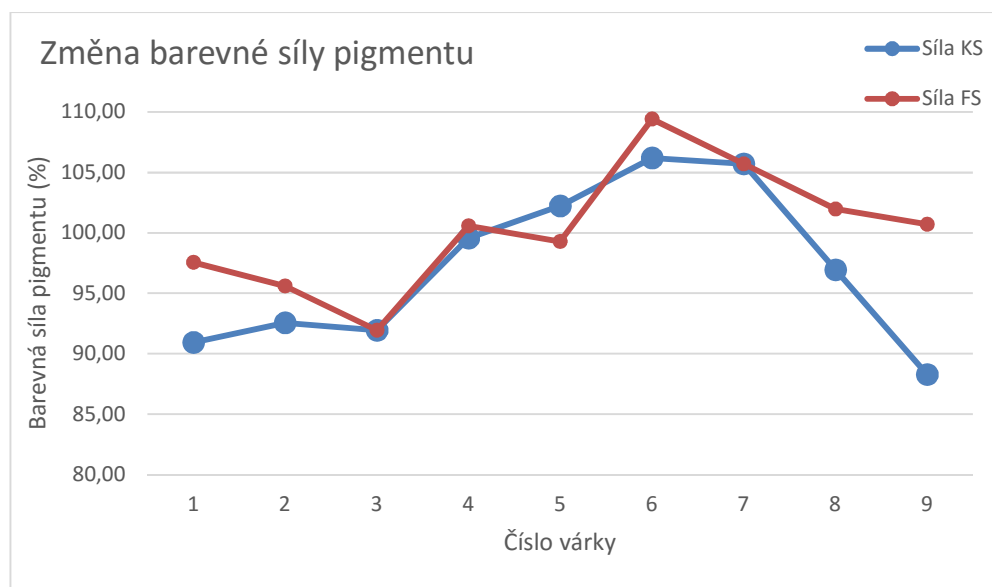


Obrázek 37 Změna koloristických parametrů při změně teploty sušení

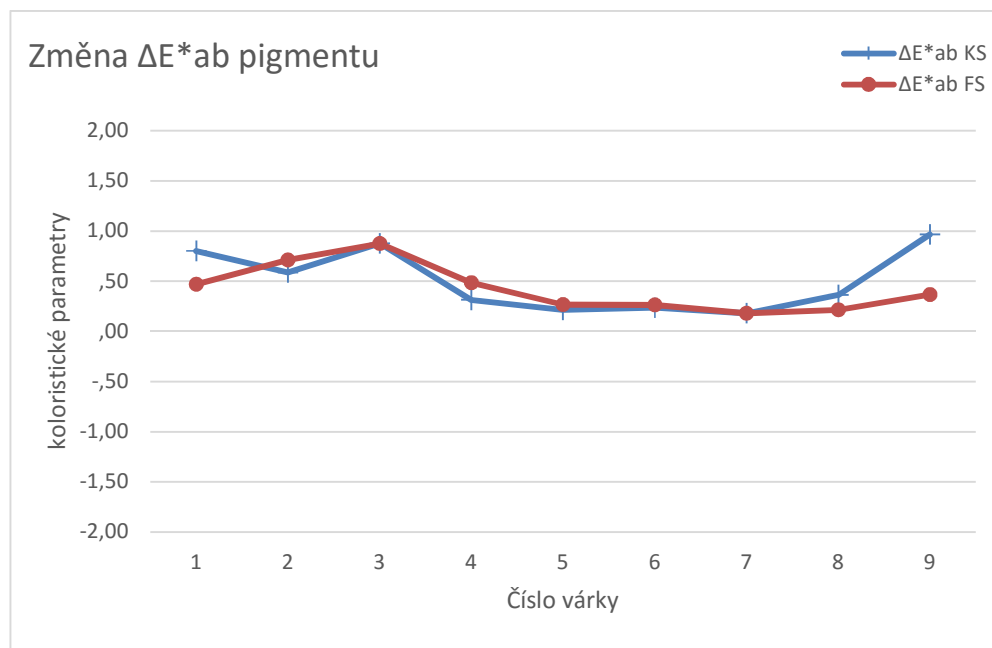
Dle výsledků je zřejmé, že volba teploty v laboratorní sušárně nemá na koloristické parametry pigmentu vliv.

3.3.3.7 Vliv fluidní sušárny

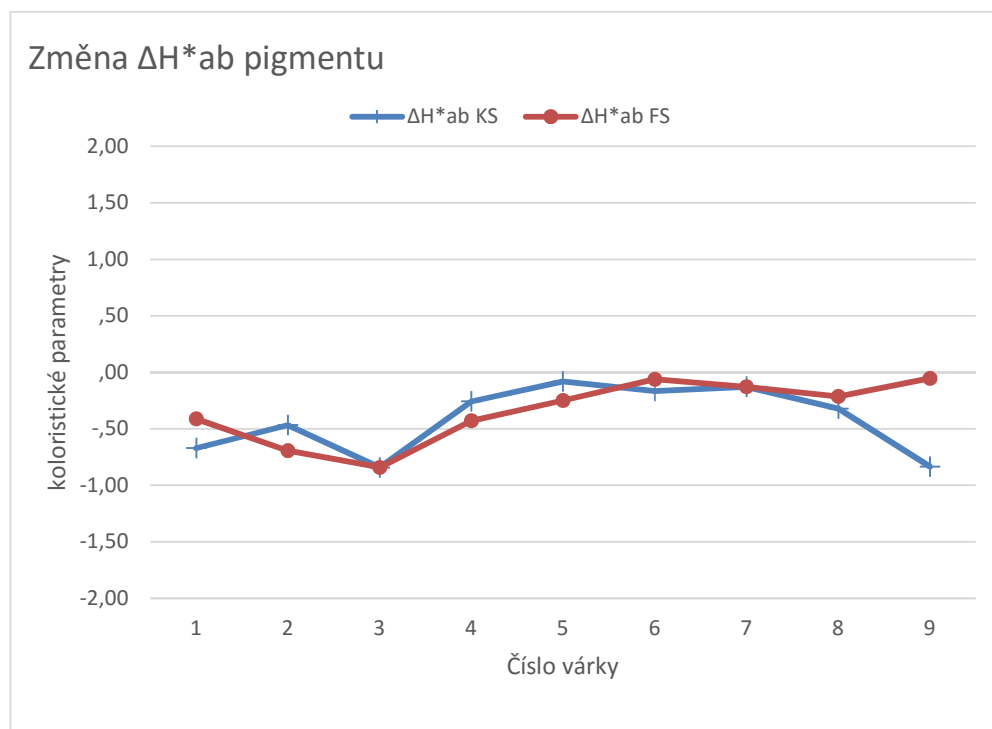
Byly porovnány koloristické výsledky jednotlivých vyrobených várek usušených při stejné teplotě (110°C) v komorové sušárně (dále KS) a fluidní sušárně (dále FS). K porovnání byly užity pouze várky 1 až 9, jelikož várky 10 až 12 již nebyly sušeny v komorové laboratorní sušárně. Koloristické výsledky jsou uvedeny na obrázcích 38, 39, 40 a 41.



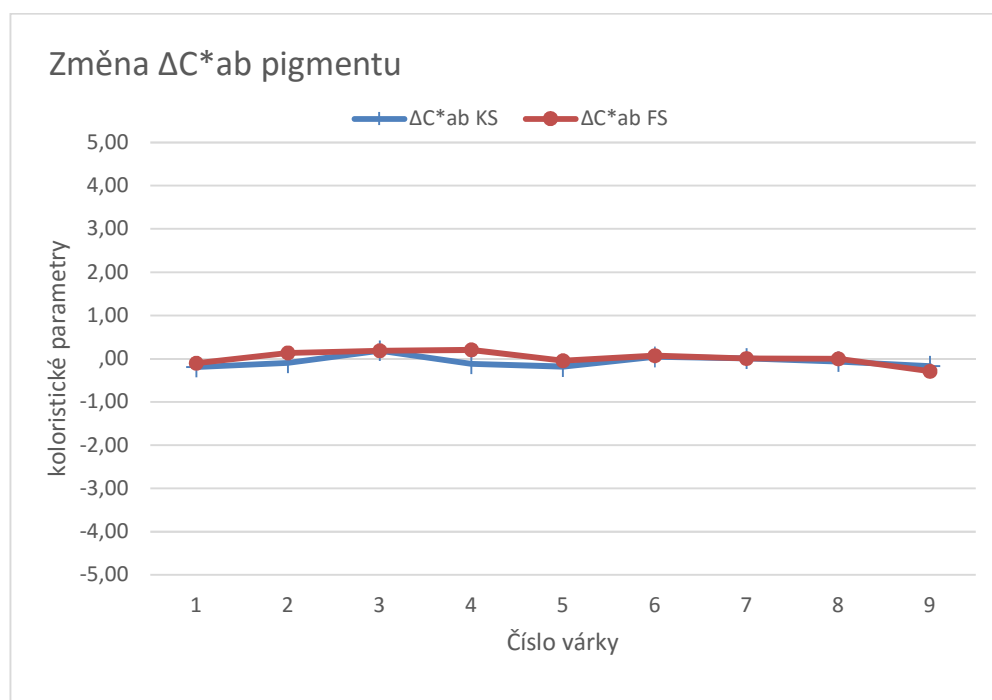
Obrázek 38 Změna síly pigmentu na základě použité techniky sušení



Obrázek 39 Změna ΔE^*ab pigmentu na základě použité techniky sušení



Obrázek 40 Změna ΔH^*ab pigmentu na základě použité techniky sušení



Obrázek 41 Změna ΔC^*ab pigmentu na základě použité techniky sušení

Dle výsledků je zřejmé, že technika sušení nemá na koloristické výsledky PY 155 vliv. Dle předpokladu a provozních zkušeností měl být pigment po usušení na FS červenější, kalnější,

kryvější a méně vydatný (větší částice). Vliv na kvalitu pigmentu mají parametry sušení FS (T, t, p), což se projevilo na koloristice u várky 1 a 9.

3.4 Krystalizace pigmentu v provozním měřítku

Na základě koloristických výsledků z laboratorních pokusů a konzultací s Ing. Jakubem Steinfeldem byly vystaveny operační listy (dále OL) a technologické předpisy (dále TP) upravující technologický reglement (dále TR) pro zdárné zhotovení směsí v požadované kvalitě a tonáži na výrobním zařízení. Jednotlivé várky byly zhotoveny totožným technologickým postupem. Pouze při změně kvality vstupního materiálu (VŽ 4GP/S) bylo nutné pozměnit krystalizační podmínky tj. teplotu krystalizace. Jednotlivé várky byly vyrobeny diskontinuálním způsobem, kdy obsazení jednotlivých aparátů na sebe navazovalo dle zvoleného harmonogramu.

Jednotlivé šarže vstupující amorfni formy VŽ 4GP/S byly hodnoceny proti typu VŽ 4GP/S v PT i ŘT v pojivu PVC. Jednotlivé várky vyrobené krystalické formy VŽ 4G byly podrobeny koloristickému hodnocení proti typu VŽ 4G v PT i ŘT v pojivu AMF. Kombinací jednotlivých várek byly vyrobeny příslušné směsi A, B, C.

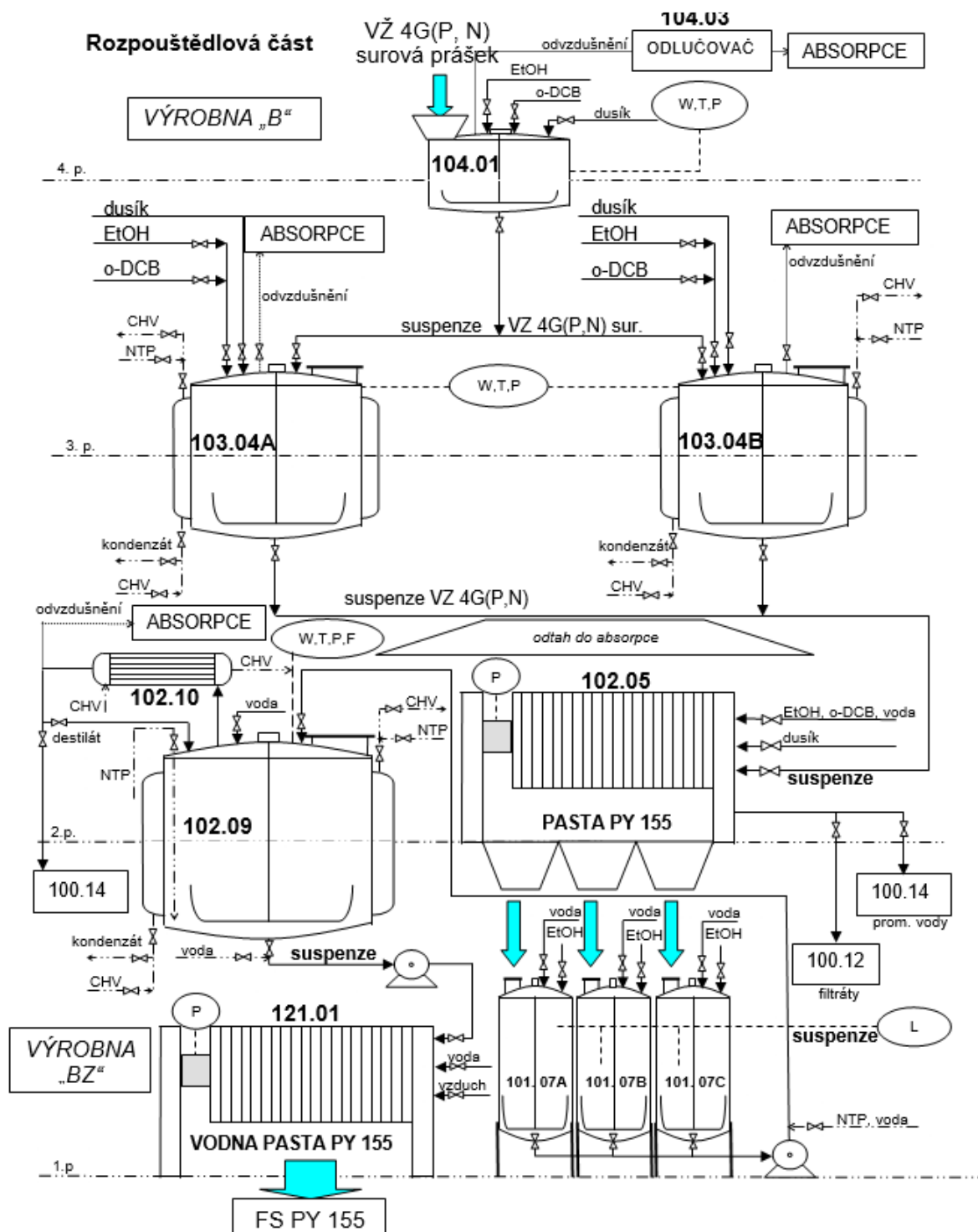
3.4.1 Postup krystalizace

Na zhotovení jedné várky byla použita násada 600 kg 4GP/S a 18000 kg O-DCB. Krystalizace probíhala ve dvou krystalizátorech vedle sebe. Po dostatečném rozmíchání (cca 1h) byla reakční směs vyhřáta na krystalizační teplotu*, při které byla míchána po určitou dobu*. Po ochlazení byl pigment zfiltrován a promyt rozpouštědly (O-DCB, ethanol) a vodou. Následně byl filtrační koláč rozmixován v teplé upravené vodě s přídavkem ethanolu a ve stripovacím kotli byly vodní parou vystripovány zbytky rozpouštědel. Pigment byl následně odfiltrován, pasta usušena a jednotlivé várky zhomogenizovány za vzniku příslušných směsí A, B, C. Jednotlivé várky nebyly váženy, proto byl uvažován normovaný výtěžek z jedné várky 545 kg.

*přesné hodnoty uvedeny jsou v tabulce 24

3.4.2 Schéma výrobního zařízení

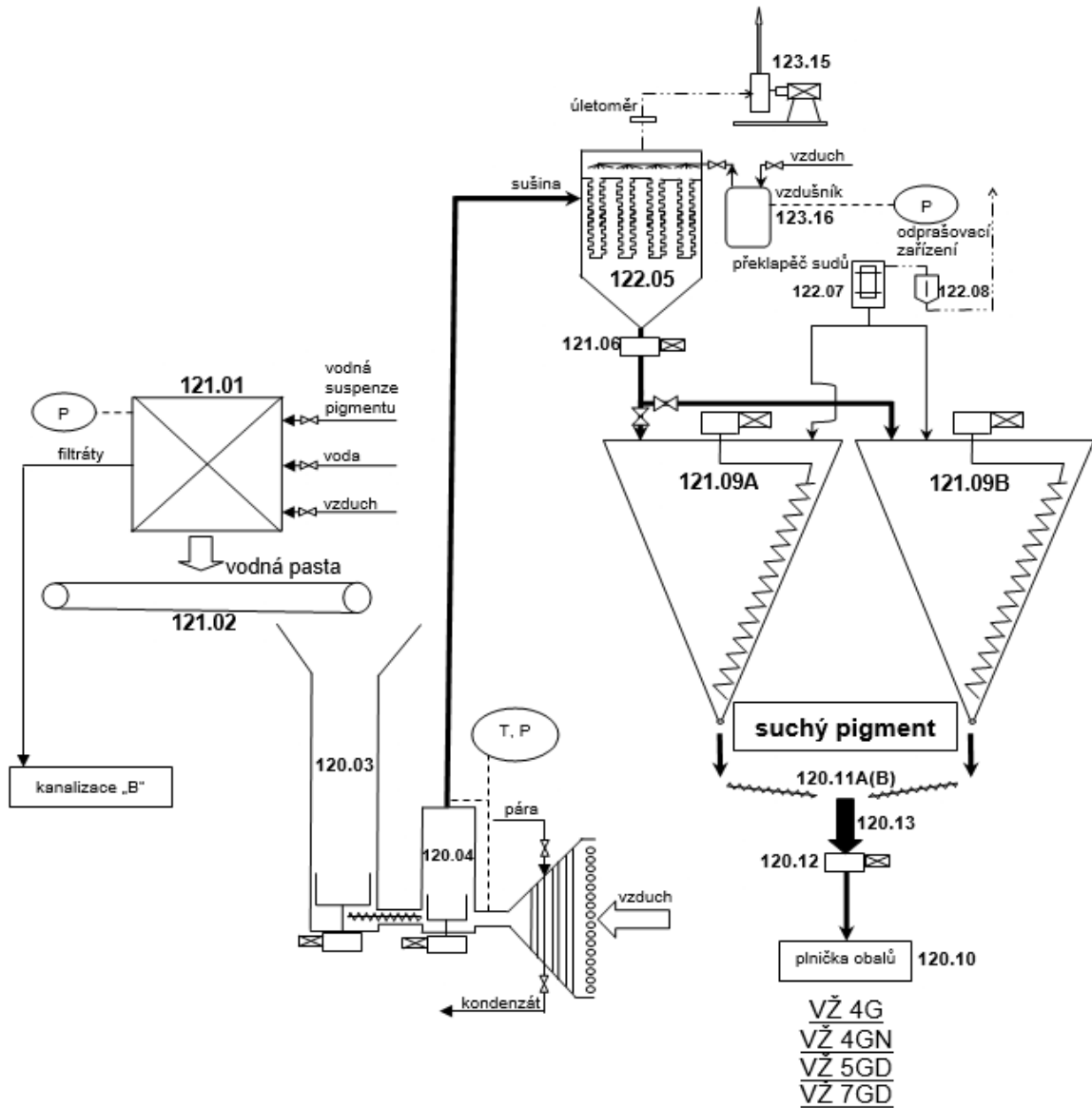
3.4.2.1 Rozpouštědlová část



Obrázek 42 Výrobní zařízení- rozpouštědlová část

3.4.2.2 Vodná část

Vodná část



Obrázek 43 Výrobního zařízení (vodná část, sušící část)

3.4.3 Krystalizace v provozním měřítku

Podmínky krystalizace v provozním měřítku byly stanoveny na základě získaných výsledků z laboratorního měřítka s ohledem na provozní zkušenosti (teorie podobnosti apod.). Pro výrobu VŽ 4G byla k dispozici surová forma VŽ 4GP/S MIX 4 – MIX 11.

3.4.3.1 Koloristické hodnocení amorfní formy VŽ 4GP/S

Amorfní forma VŽ 4GP/S MIX 4 – MIX 11 byla podrobena koloristickému hodnocení, viz tabulka 22.

Tabulka 22: Koloristické hodnocení vstupní suroviny amorfní formy

VŽ 4GP/S v pojivu PVC ředěný tón

Várka č.	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
MIX 4	98,14	0,57	0,45	0,13	-0,56	0,02	0,06
MIX 5	98,66	0,60	0,19	0,34	-0,23	0,44	0,46
MIX 6	99,04	0,58	0,28	0,32	-0,30	0,38	0,40
MIX 7	102,92	0,62	0,40	0,33	-0,42	0,32	0,35
MIX 8	126,79	0,88	0,32	0,69	-0,36	0,42	0,45
MIX 9	102,78	0,64	0,37	0,36	-0,40	0,36	0,38
MIX 10	104,71	0,74	0,26	0,42	-0,30	0,52	0,54
MIX 11	104,54	0,65	0,29	0,41	-0,32	0,40	0,42

VŽ 4GP/S v pojivu PVC plný tón

Várka č.	Trans.	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
MIX 4	1,88	3,35	2,18	1,25	-1,98	2,39	2,21
MIX 5	-0,02	1,49	0,85	0,08	-0,75	1,29	1,22
MIX 6	6,74	2,82	2,42	0,73	-2,31	1,45	1,25
MIX 7	0,79	2,26	0,86	0,60	-0,68	2,07	2,01
MIX 8	5,51	4,50	3,68	1,68	-3,48	2,31	1,97
MIX 9	0,26	4,13	1,74	1,62	-1,43	3,52	3,38
MIX 10	0,90	2,30	1,39	0,62	-1,21	1,86	1,73
MIX 11	2,92	2,13	1,41	0,55	-1,27	1,62	1,50

3.4.3.2 Koloristické hodnocení krystalické formy VŽ 4G

Bylo vyrobeno celkem dvanáct várek krystalické formy VŽ 4G. Koloristické hodnocení je uvedeno v tabulce 23. Podmínky krystalizace jednotlivých várek jsou uvedeny v tabulce 24.

Tabulka 23: Koloristického hodnocení vyrobených operací značky VŽ 4G

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

tolerance:	100± 5	max 1	± 0,5				± 0,8
Várka	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}
1	97,56	0,47	-0,41	-0,19	0,42	-0,07	-0,11
2	95,62	0,71	-0,69	-0,09	0,68	0,20	0,14
3	91,94	0,87	-0,84	-0,15	0,82	0,26	0,18
4	100,58	0,48	-0,43	0,10	0,41	0,24	0,20
5	99,29	0,26	-0,25	-0,08	0,25	-0,02	-0,05
6	109,41	0,26	-0,06	0,25	0,05	0,07	0,07
7	105,72	0,18	-0,13	0,12	0,13	0,02	0,01
8	108,51	0,28	0,03	0,25	-0,04	0,11	0,12
9	101,97	0,21	-0,21	0,02	0,21	0,02	0,00
10	100,72	0,36	-0,05	-0,21	0,08	-0,29	-0,29
11	101,28	0,38	0,17	-0,18	-0,14	-0,31	-0,29
12	106,63	1,08	0,60	-0,40	-0,52	-0,86	-0,80

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance:	max 1,5						0 ± 2,0
Várka	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.
1	0,76	-0,71	-0,09	0,73	0,18	0,24	-2,76
2	0,66	-0,37	0,07	0,42	0,51	0,55	-2,59
3	0,89	-0,14	0,20	0,21	0,84	0,86	-2,10
4	0,49	-0,27	0,13	0,30	0,36	0,39	-2,20
5	0,70	-0,48	0,15	0,52	0,44	0,49	-1,36
6	1,17	-1,16	-0,10	1,17	0,03	0,14	0,51
7	0,84	-0,83	-0,02	0,84	0,08	0,16	-0,39
8	0,74	-0,73	0,11	0,74	0,02	0,09	0,58
9	0,67	-0,65	0,04	0,66	0,11	0,17	-0,60
10	0,78	-0,70	-0,13	0,73	0,24	0,31	-1,94
11	0,73	-0,58	0,00	0,62	0,39	0,45	-1,27
12	0,64	-0,53	0,07	0,56	0,31	0,36	-1,16

Tabulka 24: Podmínky krystalizace

Podmínky výroby jednotlivých várek

Várka	T (°C)	t (h)	4GP/S
1	110-112	3,5	MIX 4
2	110-112	3,5	MIX 4
3	106-108	3,5	MIX 5
4	106-108	3,5	MIX 4(450kg), MIX 6(150kg)
5	100-102	3,5	MIX 9
6	100-102	3,5	MIX 9
7	100-102	3,5	MIX 10
8	100-102	3,5	MIX 9(300kg),MIX 10(300kg)
9	106-108	3,5	MIX 10
10	106-108	3,5	MIX 11
11	106-108	3,5	MIX 11
12	106-108	3,5	MIX 5

3.4.3.3 Koloristické hodnocení jednotlivých směsí včetně použitých operací

Vyrobené várky byly průběžně sušeny na fluidní sušárně a míseny v homogenizačním zařízení (nautamixu). Průběžná kvalita vyráběné směsi byla kontrolována výpočtem (vážený průměr) a průběžnými vzorky (PŘED 1, PŘED 2 apod.). Referenční vzorek (REF) udává konečné koloristické parametry směsi, která je určena k expedici.

3.4.3.3.1 Směs A

Směs A byla vyrobena z várek 1, 2, 3 a 5. Koloristika jednotlivých várek a směsi je uvedena v tabulce 25.

Tabulka 25: Koloristické hodnocení vyrobené směsi A

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

tolerance :	100± 5	< 1,0	± 0,5				± 0,8	
Směs A	Síla %	ΔE^*ab	ΔH^*ab	ΔL^*ab	Δa^*ab	Δb^*ab	ΔC^*ab	nasaz. kg suš.
Várka č.								
1	97,56	,47	-,41	-,19	,42	-,07	-,11	542
2	95,62	,71	-,69	-,09	,68	,20	,14	542
3	91,94	0,87	-0,84	-0,15	0,82	0,26	0,18	542
5	99,29	,26	-,25	-,08	,25	-,02	-,05	542
výpočet:	96,10	0,56	-0,55	-0,13			0,04	2169
PŘED 1	95,85	0,62	-0,60	-0,14	0,60	0,12	0,06	1, 2
PŘED 2	95,85	0,37	-0,34	-0,15	0,34	0,03	-0,01	1, 2, 3
REF	98,57	0,48	-0,47	-0,10	0,47	0,01	-0,04	

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance :	<1,5						0 ± 2,0	
Směs A	ΔE^*ab	ΔH^*ab	ΔL^*ab	Δa^*ab	Δb^*ab	ΔC^*ab	Trans.	nasaz. kg suš.
Várka č.								
1	,76	-,71	-,09	,73	,18	,24	-2,76	542
2	,66	-,37	,07	,42	,51	,55	-2,59	542
3	0,89	-0,14	0,20	0,21	0,84	0,86	-2,10	542
5	,70	-,48	,15	,52	,44	,49	-1,36	542
výpočet:	0,69	-0,43	0,08			0,53	-2,20	2169
PŘED 1	0,74	-0,32	0,11	0,38	0,63	0,66	-2,87	1, 2
PŘED 2	0,75	-0,18	0,30	0,24	0,64	0,66	-2,61	1, 2, 3
REF	0,76	-0,54	0,06	0,59	0,48	0,53	-1,34	

vyrobeno: 2150 kg
zbytek: 19 kg

Směs „A“ byla vyrobena v tonáži **2150 kg a v intervalech požadované kvality**. Při zpracování bylo využito kontrolních vzorků během výroby. Zbytek směsi „A“ byl zpracován do následující směsi.

3.4.3.3.2 Směs B

Směs B byla vyrobena z várek 4, 6, 7 a ze zbytku směsi A. Koloristika jednotlivých várek a směsi je uvedena v tabulce 26.

Tabulka 26: Koloristické hodnocení vyrobené směsi B

VŽ 4G v pojivu AMF ředěný tón

tolerance :	100± 5	< 1,0	± 0,5				± 0,8	
Směs B	Síla %	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	nasaz. kg suš.
Várka č.								
Směs A	98,57	,48	-,47	-,10	,47	,01	-,04	19
4	100,58	,48	-,43	,10	,41	,24	,20	542
6	109,41	,26	-,06	,25	,05	,07	,07	542
7	105,72	0,18	-0,13	0,12	0,13	0,02	0,01	542
výpočet:	105,16	0,28	-0,21	0,15			0,09	1645
REF	106,60	0,24	-0,01	0,21	0,00	0,11	0,11	

VŽ 4G v pojivu AMF plný tón

tolerance :	<1,5						0 ± 2,0	
Směs B	ΔE^*_{ab}	ΔH^*_{ab}	ΔL^*_{ab}	Δa^*_{ab}	Δb^*_{ab}	ΔC^*_{ab}	Trans.	nasaz. kg suš.
Várka č.								
Směs A	,76	-,54	,06	,59	,48	,53	-1,34	19
4	,49	-,27	,13	,30	,36	,39	-2,20	542
6	1,17	-1,16	-,10	1,17	,03	,14	,51	542
7	0,84	-0,83	-0,02	0,84	0,08	0,16	-0,39	542
výpočet:	0,79	-0,75	0,01			0,23	-0,70	1645
REF	0,86	-0,83	0,14	0,84	0,10	0,18	0,20	

vyrobeno: 1500 kg
zbytek: 208 kg

Směs „B“ byla vyrobena v tonáži **1500 kg, ale za mezí intervalů požadované kvality**. Při zpracování nebylo využito kontrolních vzorků během výroby. Zbytek směsi „B“ byl zpracován do následující směsi.

3.4.3.3 Směs C

Směs C byla vyrobena z várek 8, 9, 10, 11, 12 a ze zbytku směsi B. Koloristika jednotlivých várek a směsi je uvedena v tabulce 27.

Tabulka 27: Koloristické hodnocení vyrobené směsi C

VŽ 4G v pojiu AMF ředěný tón

tolerance :	100± 5	< 1,0	± 0,5				± 0,8	
Směs C	Síla %	ΔE^*ab	ΔH^*ab	ΔL^*ab	Δa^*ab	Δb^*ab	ΔC^*ab	nasaz. kg suš.
Várka č.								
směs B	106,60	,24	-,01	,21	,00	,11	,11	208
8	108,51	,28	,03	,25	-,04	,11	,12	542
9	101,97	,21	-,21	,02	,21	,02	,00	542
10	100,72	,36	-,05	-,21	,08	-,29	-,29	542
11	101,28	,38	,17	-,18	-,14	-,31	-,29	542
12	106,63	1,08	,60	-,40	-,52	-,86	-,80	542
výpočet:	104,01	0,26	0,10	-0,08			-0,23	2918
PŘED 1	104,17	0,45	0,30	-0,12	-0,27	-0,34	-0,31	B, 8, 9, 10
REF	103,24	0,29	-0,26	0,11	0,25	0,11	0,09	

VŽ 4G v pojiu AMF plný tón

tolerance :	<1,5						0 ± 2,0	
Směs C	ΔE^*ab	ΔH^*ab	ΔL^*ab	Δa^*ab	Δb^*ab	ΔC^*ab	Trans.	nasaz. kg suš.
Várka č.								
směs B	,86	-,83	,14	,84	,10	,18	,20	208
8	,74	-,73	,11	,74	,02	,09	,58	542
9	,67	-,65	,04	,66	,11	,17	-,60	542
10	,78	-,70	-,13	,73	,24	,31	-1,94	542
11	,73	-,58	,00	,62	,39	,45	-1,27	542
12	,64	-,53	,07	,56	,31	,36	-1,16	542
výpočet:	0,70	-0,65	0,03			0,27	-0,81	2918
PŘED 1	0,71	-0,51	0,06	0,55	0,44	0,49	-1,01	B, 8, 9, 10
REF	0,74	-0,59	0,09	0,63	0,37	0,42	-0,54	

vyrobena: 3125 kg
zbytek: 0 kg

Směs „C“ byla vyrobena v tonáži 3125 kg a v intervalech požadované kvality. Při zpracování bylo využito kontrolních vzorků během výroby.

3.5 Postup přípravy a hodnocení jednotlivých vzorků

3.5.1 Příprava vzorku pro hodnocení v PVC

Barevná směs se zkoušeným pigmentem byla připravena navážením jednotlivých složek do PP kelímku. Bylo váženo s přesností +/- 0,002 g.

ŘT = 20,000 g měkčené PVC; 0,100 g zkoušeného pigmentu a 1,000 g titanové běloby rutilového typu.

PT = 20,000 g měkčené PVC; 0,200 g zkouškového pigmentu.

Stejným způsobem byl navážen i typový pigment. Obsahy jednotlivých kelímků byly zhomogenizovány na odstředivce. Následně byly jednotlivé barevné směsi zpracovány ve válcích při teplotě 145 °C (+/-5°C). Během válcování byla fólie neustále řezána a překládána. Doba válcování byla přibližně 8 minut a tloušťka fólie cca 0,35mm.

3.5.2 Příprava vzorku pro hodnocení v AMF

Barevná směs se zkoušeným pigmentem byla připravena navážením jednotlivých složek do dispergační nádoby. Bylo váženo s přesností +/- 0,002 g.

Pro přípravu vzorku PT bylo do dispergační nádoby o objemu 100ml naváženo 4,800 g zkoušeného pigmentu; 15,200 g pojiva AMF 35 % a 57 g skleněných kuliček. Nádoba byla uzavřena a její obsah byl ručně protřepán a následně dispergován 30 min v dispergačním zařízení. Nakonec bylo do směsi dováženo ještě 40,000 g pojiva AMF 55 % a obsah byl ještě 3 min dispergován. Připravená disperze byla nanášena na černobílý lakovaný karton spirálovým pravítkem 100 µm posuvem 3 cm/s. Připravené nátěry se ponechaly 15 minut odvětrat. Konečnou fází bylo 20minutové vytvrzení při teplotě 140°C.

Pro přípravu ŘT bylo do PP kelímku odváženo 2,250 g plnotónové disperze a 12,000 g bílé pasty AMF Weisslack s TiO₂. Obsah kelímku byl 30 s zhomogenizován na odstředivce. Poté byla disperze nanášena na bílý karton spirálovým pravítkem 100 µm. Nátěry se nakonec ponechaly 15 min. odvětrat a byly vytvrzeny 20 min. při teplotě 140°C.

3.5.3 Postup koloristického hodnocení

U hodnocených vzorků byly změřeny spektrální remisní křivky v rozmezí vlnových délek viditelné části spektra od 400 do 700 nm s intervalem měření 20 nm. Naměřená spektra byla transformována do systémů rovnoměrných barevných odchylek a byla vyjádřena barevná diference. Při stanovení silových relací byly použity dohodnuté vzorce pro vyjádření barevné síly opět na základě remisních křivek. Bylo pracováno se spektrofotometrem Macbeth Color Eye 7000A, kde bylo využito normovaného osvětlení D65 a pozorování normovaným úhlem 10°.



Obrázek 44 Spektrofotometr Macbeth Color Eye 7000A

4 Výsledky

Výsledky koloristického hodnocení jednotlivých laboratorních pokusů či příslušných výrobních šarží/várek jsou z důvodu přehlednosti uvedeny přímo v experimentální části. Laboratorní výsledky jsou uvedeny v odstavci 3.3.3.1. - 3.3.3.7.. Provozní výsledky jsou uvedeny v části 3.4.3.1. – 3.4.3.3..

4.1 Shrnutí výsledků

Při krystalizaci v ortho- dichlorbenzenu byl zkoumán vliv teploty krystalizace; vliv množství násady amorfnní formy VŽ 4GP/S (koncentrace); vliv aparatury (eliminace vnesení chyby); vliv doby krystalizace; vliv rychlosti míchání suspenze při krystalizaci; vliv teploty sušení v laboratorní komorové sušárně; vliv techniky sušení. Největší změna koloristických parametrů byla zaznamenána při krystalizaci za odlišné teploty, kdy důsledkem dodání většího množství tepla do systému docházelo k větším koloristickým změnám, tzn. výsledný krystalický PY 155 byl především červenější, kalnější, kryvější a méně vydatný (větší částice). Určité ovlivnění koloristických parametrů měl i vliv množství násady amorfnní formy a vliv rychlosti míchání suspenze. To je přisuzováno nedostatečné homogenizaci a vzniku teplotního gradientu. Překvapivě nebyl potvrzen vliv sušení na fluidní sušárně. Nestandardní výroba PY 155 značky VŽ 4G ze surové formy VŽ 4GP/S se povedla a celkem bylo vyrobeno 6775 kg v požadované tonáži a kvalitě.

Tímto zjištěním se výroba PY 155 přiblížila k širší variabilitě výroby ve společnosti Synthesia a.s., jelikož je cílem vyrábět z jednoho typu amorfnní formy (VŽ 4GP/S) všechny požadované značky krystalické formy PY 155 (VŽ 4G, VŽ 4GN, VŽ 4GNL, VŽ 5GD, VŽ 7GD) pouhou změnou reakčních podmínek krystalizace. [40] Nejnověji je v Synthesii a.s. předmětem zkoumání fyzikální namáhání finálního pigmentu PY 155 (mletí, hnětení) jako je tomu využíváno u pigmentů jiných[41] [42], ale první poznatky se již objevují i ze zkoumání PY 155. [43]

4.2 Přínosy diplomové práce

Diplomová práce přinesla ucelené informace o disazových pigmentech se zaměřením na bisacetoacetylidové pigmenty, konkrétně PY 155. Za největší přínos diplomové práce lze považovat fakt, že se povedla vyrobit šarže PY 155 značky VŽ 4G nestandardně z amorfnní formy typu VŽ 4GP/S. To výrazně přiblížilo společnost Synthesia a.s. k velké variabilitě výroby.

V současné době společnost Synthesia a.s. z amorfnní formy VŽ 4GP/S vyrábí krystalické formy značek VŽ 4G, VŽ 5GD, VŽ 7GD, VŽ 4GNL pouhou změnou reakčních podmínek krystalizace. Pouze značka VŽ 4GN se stále vyrábí ze surové formy VŽ 4GN/S.

5 Závěr

Tato diplomová práce pojednává o disazovém pigmentu bisacetoacetylidového typu, konkrétně o PY 155. Předmětem zkoumání byla krystalizace surové formy pigmentu za změny reakčních podmínek, kdy konečným cílem bylo vyrobit PY 155 značky VŽ 4G nestandardně ze surové formy PY 155 typu VŽ 4GP/S.

PY 155 je pigment používaný především pro barvení plastů a nátěrových hmot, ale své uplatnění našel i v tiskařských barvách či pro vybarvování vláken. V současnosti se PY 155 vyrábí po celém světě v různých modifikacích pod různými značkami, které se od sebe liší především tvarem, amorfni či krystalickou formou apod. Jenom v Synthesii a.s. je krystalická forma PY 155 momentálně vyráběna v pěti značkách (VŽ 4G, VŽ 4GN, VŽ 4GNL, VŽ 5GD, VŽ 7GD), kdy krystalická forma PY 155 byla donedávna připravována ze tří typů surové (amorfni) formy PY 155 tj. ze VŽ 4G/S, VŽ 4GP/S a VŽ 4GN/S. Za největší přínos diplomové práce lze považovat fakt, že se povedla vyrobit šarže PY 155 značky VŽ 4G nestandardně z amorfni formy typu VŽ 4GP/S. To výrazně přiblížilo společnost Synthesia a.s. k velké variabilitě výroby.

Modifikací finálního krystalického pigmentu lze ovlivnit kvalitou vstupních surovin, řízením výroby amorfni formy, zvolenými podmínkami krystalizace či fyzikálním namáháním. Nejefektivnějším řešením je řídit kvalitu volbou podmínkami krystalizace. V diplomové práci byla krystalizace amorfni formy prováděna v ortho- dichlorbenzenu za zkoumání vlivu teploty krystalizace; vlivu množství násady amorfni formy VŽ 4GP/S (koncentrace); vlivu aparatury (eliminace vnesení chyby); vlivu doby krystalizace; vlivu rychlosti míchání suspenze při krystalizaci; vlivu teploty sušení v laboratorní sušárně; vlivu techniky sušení. Mezi další změny, které by pravděpodobně ovlivnily koloristické parametry, ale nebyly prozkoumány, můžeme uvést vliv volby rozpouštědla či vliv pH krystalizace. Další výzkum krystalizace PY 155 pravděpodobně povede k ekologizaci a k ekonomizaci výroby.

6 Literatura

1. Becker, D., *Color Trends and Selection for Product Design*. 2016, William Andrew Publishing. p. 213-222.
2. Herbst, W. and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*. 2005, VCH Weinheim. p. 235-270.
3. Steinfeld, J., *Technologický reglement č. 3156*. 2016: Synthesia a.s. Pardubice.
4. Barnett, J.R., S. Miller, and E. Pearce, *Colour and art: A brief history of pigments*. Optics & Laser Technology, 2006. **38**: p. 445-453.
5. Abel, A., *Colour Design*. 2012, Woodhead Publishing. p. 433-470.
6. Šulcová, P. and M. Trojan, *Nové speciální pigmenty pro 21. století. Nové trendy v anorganické technologii*. 2005, Univerzita Pardubice. p. 60-67.
7. *Organické pigmenty*. In: [online]. [cit. 2017-03-21] str. 4/14. Dostupné z WWW: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-pigmenty.pdf>.
8. *Organické pigmenty*. In: [online]. [cit. 2017-03-21] str. 9/14. Dostupné z WWW: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-pigmenty.pdf>.
9. Herbst, W. and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*. 2005, VCH Weinheim. p. 44.
10. Pichler, *Chemie ve společnosti, 2009*. In: [online]. [cit. 2017-03-22] str. 1/3. Dostupné z WWW: https://www.gymelg.cz/sites/default/files/chemie/Barviva_a_pigmenty.pdf.
11. Az, R., B. Dewald, and D. Schnaitmann, *Pigment decomposition in polymers in applications at elevated temperatures*. Dyes and Pigments, 1991. **15**: p. 1-14.
12. Žořek-Tryznowska, Z., *Printing on Polymers*. 2016, William Andrew Publishing. p. 87-99.
13. Dušek, L., *Organické pigmenty*. 2004, Univerzita Pardubice. p. 24-35.
14. *Anilínová žluť*. In: [online]. [cit. 2017-04-5]. Dostupné z WWW: https://en.wikipedia.org/wiki/Aniline_Yellow.
15. Chung, K.-T. and C.E. Cerniglia, *Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships*. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, 1992. **277**: p. 201-220.
16. Karas, P., *Diplomová práce pigmentové preparace na bázi ftalocyaninových pigment*. 2014: Univerzita Pardubice.
17. Hanusek, J., *Vlastnosti a reaktivita organických sloučenin*. 2007, Univerzita Pardubice. p. 101.
18. Dědek, V., O. Červinka, and M. Ferles, *Organická chemie*. 1991, VŠCHT Praha. p. 472-484.
19. Barrow, M.J., R.M. Christie, and T.D. Badcock, *The crystal and molecular structure of C.I. Pigment Yellow 83, a superior performance Diarylide Yellow pigment*. Dyes and Pigments, 2003. **57**: p. 99-106.
20. Barrow, M.J., R.M. Christie, and J.E. Monteith, *The crystal and molecular structures of three diarylide yellow pigments, C. I. Pigments Yellow 13, 14 and 63*. Dyes and Pigments, 2002. **55**: p. 79-89.
21. Vohlídal, J., K. Štulík, and A. Julák, *Chemické a analytické tabulky*. 1999: Grada Publishing.
22. Kratochvíl, B. and L. Jenšovský, *Úvod do krystalochemie*. 1987: SNTL Praha
23. Chojnacki, J., *Základy chemické a fyzikální krystalografie*. 1979: Academia, Praha.
24. Freeman, H.S., S.A. McIntosh, and P. Singh, *X-ray crystal structure of disazo dyes. Part 1: C.I. Disperse Orange 29*. Dyes and Pigments, 1997. **35**: p. 11-21.

25. Freeman, H.S., S.A. McIntosh, and P. Singh, *X-ray crystal structure of disazo dyes. Part 2: Derivatives of C.I. Disperse Yellow 23 and C.I. Disperse Orange 29*. Dyes and Pigments, 1997. **35**: p. 149-164.
26. Scherrer, N.C., et al., *Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **73**: p. 505-524.
27. Vyňuchal, J. and M. Škrobák, *Výzkumná zpráva PY 155 2016*: Synthesia a.s. Pardubice.
28. *Vnímaní barev*. In: [online]. [cit. 2017-04-21] Dostupné z WWW: https://www.google.cz/search?q=barevn%C3%BD+vjem&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi-0rXVkbXTAhWmKJoKHfp3DLwQ_AUIBigB&biw=1920&bih=974#tbn=isch&q=vn%C3%ADman%C3%AD+barvy+vlas&imgre=eUgII-bwS77wJM: .
29. Vik, M., *Základy měření barevnosti 1995*: Technická Univerzita v Liberci.
30. *Obrázky CIELab* In: [online]. [cit. 2017-21-04]. Dostupné z WWW: https://www.google.cz/search?q=cielab&source=lnms&tbn=isch&sa=X&sqi=2&ved=0ahUKEwjT26LblrXTAhUCP5oKHQ76BqYQ_AUIBigB&biw=1920&bih=974.
31. Šulcová, P. and Ž. Dohnalová, *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. 2015: Univerzita Pardubice.
32. Chlostová, L., *Spektrálně kolorimetrické stanovení odstínu a barevné síly pigmentů (interní návod Synthesia)*. 2010: Synthesia a.s. Pardubice.
33. Kalendová, A. and P. Kalenda, *Technologie nátěrových hmot I, II* 2003: Univerzita Pardubice.
34. Schweikart, K.H., J.P. Lerch, and L. Pourcheron, *Pigment preparations based on PY 155*. 2007, Google Patents.
35. Grove, C. and G.D. M, *Method of manufacturing chrome yellow pigments*. 1942, Google Patents.
36. *Pigments & Solvent Dyes : Pigments color index*. 1997.
37. Koplík, M., *Technologický reglement č. 2330*. 2008: Synthesia a.s.: Pardubice.
38. Forter, W. and J. Goldmann, *Bis-(dialkoxycarbonylphenylazo)acetoacetamidoarylenes*. 1976, Google Patents.
39. *Tiskové zprávy Synthesia*. In: [online]. [cit. 2017-04-21] Dostupné z WWW: <http://www.synthesia.eu/cze/media/tiskove-zpravy/synthesia-otevira-novou-vyrobni-linku-organicky-pigmentu>.
40. Jung, R., et al., *Crystal polymorphs of a yellow disazo colorant, and their preparation*. 2003, Google Patents.
41. *Particle size reduction of phtalocyanine blue pigment* In: [online]. [cit. 2017-04-06]. Dostupné z WWW: <http://ir.library.louisville.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1945&context=etd>.
42. Hoyer, W. and L. Unverdorben, *Method for producing transparent Pigment Violet 23*. 2011, Google Patents.
43. Robertson, G.H., E.H. Sung, and V.L. Chambers, *Preparation of yellow pigments*. 2006, Google Patents.


7 Přílohy

7.1 Identifikační list pojiva polyvinylchloridu

Materiálový list

Příloha M č. 3 k PN 64-002

SKP 24.16.31

	SUSPENZNÍ POLYVINYLCHLORID (PVC) NERALIT[®] typ 652
---	---

CAS 9002-86-2 (polyvinylchlorid)

CHARAKTERISTIKA

Podle ČSN EN ISO 1060-1 je NERALIT[®] typ 652 zaříděn: PVC-S, G 100 50 98 25.

Suspenzní polyvinylchlorid NERALIT[®] typ 652 je určen na výrobky z měkkého i neměkčeného PVC.

Pro zpracování je vhodná technologie vytlačování, válcování (kalandrování), případně vstříkávání.

Při použití suspenzního polyvinylchloridu na výrobky, které přicházejí do styku s potravinami a pokrmy, musí polyvinylchlorid vyhovovat hygienickým požadavkům na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy v platném znění hygienické směrnice Ministerstva zdravotnictví (viz platný certifikát).

NERALIT[®] je ochranná známka SPOLANA a.s. Neratovice.

NERALIT[®] je jemný bílý prášek, bez chuti a zápachu, fyziologicky inertní.

NERALIT[®] je stálý proti kyselinám, zásadám, alkoholům a alifatickým uhlovodíkům. Je rozpustný v chlorovaných uhlovodících a některých ketonech. Nerozpouští se ve vodě a mnohých organických rozpouštědlech.

Při tepelném rozkladu NERALIT[®] u dochází ke vzniku toxických zplodin zejména chlorovodíku a oxidu uhličitého (případně i dalších toxických plynů jako je např. fosgen).

NERALIT[®] není klasifikován jako nebezpečný.

Při práci a jakékoliv manipulaci s NERALIT[®]em je nezbytné dodržovat předpisy o bezpečnosti a ochraně zdraví uvedené v kapitole VI. příslušné podnikové normy a v příslušném bezpečnostním listu.

NERALIT[®] je vyráběn podle platné technologické, požární a bezpečnostní dokumentace.

TECHNICKÉ POŽADAVKY

Znak kvality	Jednotka	Hodnoty	Zkouší se podle
K-hodnota	-	64 - 66	SOP-A-358
Sypná hmotnost	g/ml	0,51 - 0,57	SOP-A-354
Sítová analýza - zbytek na síti:			SOP-A-353
0,063 mm, min.	% hm.	95,0	
0,250 mm, max.	% hm.	1,0	
0,315 mm, max.	% hm.	0,05	
Těkavé látky, max.	% hm.	0,3	SOP-A-352
Nečistoty, max.	ks/15 g	3	SOP-A-351
Nečistoty o velikosti nad 0,250 mm, max.	ks/50 g	3	SOP-A-351
Rybi oka, max.	ks/g	5	SOP-A-361
Absorpce změkčovadla při pokojové teplotě, min.	g/100 g	22	SOP-A-357
Zbytkový vinylchlorid, max.	mg/kg	1,0	SOP-A-322

Č. výtisku / č. revize	Nahrazuje Materiálový list ze dne	Účinnost od :	Strana 1 z 1
10	2009-11-01	2016-01-01	

7.2 Identifikační list oxidu titaničitého

Titanium Dioxide

PRETIOX RGU

Edition
1.0 / 2015

Description

An universal, high quality micronized rutile titanium dioxide with an organic and increased inorganic surface treatment with aluminum and silicon compounds, with aluminum ion modification in the crystal structure.

Application

Characterized by a combination of outstanding dispersion and optical parameters. It mixes readily using standard equipment and technology. It is recommended for both decorative paints and common industrial coating materials which require stable optical parameters and excellent resistance to climatic conditions, i.e. for the dispersion of water-soluble paints, emulsions, air drying synthetic enamel paints, heat curing, two-compound, and acid curing systems. This titanium dioxide is suitable also for those more demanding plastics manufacturing applications, and for products for interior or exterior use, e.g. injection moulding, rolling, casting, the production of plates and hollow objects, polyolefin products, PVC, etc. In the paper industry, it is used mainly for surface coatings for paper, or for barrier papers.

Basic characteristics

Grade	rutile pigment
Surface treatment	Al, Si, organic
TiO ₂ content	95%
Oil absorption	20 g/100 g
Classification EN ISO 591	R 2
Classification ASTM D476	II, IV
Specific gravity	4.0 g/cm ³
Bulk density	650 kg/m ³
Tamped density	1 000 kg/m ³
CAS No.	13463-67-7
EINECS No.	236-675-5
Colour index	77891 Pigment white 6
REACH Registration No.	01-2119489379-17-0013

Safety

Titanium dioxide PRETIOX is not classified as dangerous under the relevant EC Directives and is not dangerous according to transport regulations. PRETIOX RGU complies with the purity requirements on materials and articles intended to come into contact with food as well as with the EC Directives for safety of toys.

This leaflet is a general guide to the properties and fields of potential application of PRETIOX grades. Information on application are given in good faith and does not constitute any guarantee. For specific grade selection please contact Technical Service.

PRECHEZA a.s.
nábf. Dr. Edvarda Beneše 1170/24
750 02 Přerov
Czech Republic

www.precheza.cz

7.3 Identifikační list pojiva AMF

Provisional safety data sheet in accordance with 2001/58/EG

AM6 GRINDING MEDIUM 35 %

Page: 1/4

Ident.-number: 5-07-AM6-GM35
Version: EU

Revision Date: 05.08.2008
Date of printing: 05.08.2008

1. Identification of the substance/preparation and company

Trade name: **AM6 GRINDING MEDIUM 35 %**

Use of the substance/preparation
Industry sector: Industrial Performance Chemicals
Paints, lacquers and varnishes industry
Polymers industry
Type of use: Colorant/organic pigment

Identification of the company: ESSER-LACKE
Karl-Peter Esser
Hohe-Flum-Str. 20
D-79650 Schopfheim

Telephone number: +49(0)7622 / 8063

Emergency telephone number: +49(0)7761/999 623

2. Composition/information on ingredients

Chemical characterization
Mixture of resins in hydrocarbons

Hazardous ingredients

Solvent naphta	< 0,1 % benzol
Concentration:	> 25 %
CAS number:	64742-95-6
EINECS number:	265-199-0
Hazard symbols:	Xn, N
R phrases:	10, 37, 51/53, 65, 66, 67

*Styrol - IN DAN
- TETRAHYDRONAFTALEN*

3. Hazard identification

Flammable
Irritating to respiratory system
Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
Harmful: may cause lung damage if swallowed
May cause sensitization by skin contact
Vapours may cause drowsiness and dizziness

4. First aid measures

General information
Seek medical assistance if discomfort continues.

After inhalation
Remove the casualty into fresh air and keep him calm.

After contact with skin
In case of contact with skin wash off immediately with soap and water

After contact with eyes
Rinse the affected eye with plenty of water, at the same time keep the unaffected eye well protected.
Seek medical aid immediately

After ingestion
If swallowed do not induce vomiting, seek medical advice and show safety data sheet or label.
Vomiting may cause lung damage.

Provisional safety data sheet in accordance with 2001/58/EG

AM6 GRINDING MEDIUM 35 %

Page: 2/4

Ident.-number: 5-07-AM6-GM35
Version: EU

Revision Date: 05.08.2008
Date of printing: 05.08.2008

5. Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media:

water spray jet, dry powder, carbon dioxide, foam

Extinguishing media that must not be used for safety reasons: Full water jet

Special hazards from the substance itself, its combustion products or from its vapours

In case of fires, hazardous combustion gases are formed: Carbon monoxide (CO), Carbon dioxide (CO₂)
Nitrogen oxides (NO_x)

Special protective equipment for fire fighting

Use self-contained breathing apparatus

6. Accidental release measures

Environmental precautions

Do not allow entry to drains, water courses or soil

Methods for cleaning up/taking up

Take up with absorbent material (eg sand, kieselguhr, universal binder)

When picked up, treat material as prescribed under heading "Disposal".

7. Handling and storage

Advice on safe handling

When used and handled appropriately no special measures are needed.

Provide good ventilation of working area (local exhaust ventilation if necessary).

Advice on protection against fire and explosion

Observe the general rules of industrial fire protection.

Keep away from sources of ignition – refrain from smoking.

Take precautions against accumulation of electrostatic charge.

8. Exposure controls/personal protection

General protective measures

Observe the usual precautions for handling chemicals.

Hygiene measures

Wash hands before breaks and after work.

Use barrier skin cream.

Remove soiled or soaked clothing immediately and clean thoroughly before using again.

Hand protection: Protective gloves

Eye protection: Safety glasses

Body protection: Working clothes

Provisional safety data sheet in accordance with 2001/58/EG

AM6 GRINDING MEDIUM 35 %

Page: 3/4

Ident.-number: 5-07-AM6-GM35
Version: EU

Revision Date: 05.08.2008
Date of printing: 05.08.2008

9. Physical and chemical properties

Form:	liquid	
Colour:	colourless, lightly yellowish	
Odour:	characteristic	
Boiling point:	160 – 180 °C	DIN 51751
Flash point:	> 40 °C	Information applies to the solvent DIN 51755
Ignition temperature:	450 °C	
Lower explosion limit:	0,8 % (V)	Data relate to solvent
Upper explosion limit:	7 % (V)	Data relate to solvent
Vapour pressure / 20 °C:	5 hPa	Data relate to solvent
Density / 20 °C:	0,900 ± 0,100 g/cm ³	
Solubility in water:	not soluble	
pH value:	not determined	
Octanol/water partition-coefficient (log Pow):	not determined	
Viscosity:	12 – 14 sec	DIN 53211

10. Stability and reactivity

Thermal decomposition: not determined

Hazardous reactions

When handled and stored appropriately no dangerous reactions are known.
Evolution of flammable mixtures possible in air when heated above flash point and/or during spraying or misting.

Hazardous decomposition products

When handled and stored appropriately no dangerous decomposition products are known.

11. Toxicological information

Acute oral toxicity:	LD50 > 2.000 mg/kg (rat)	
Irritant effect on skin:	irritant (rabbit)	The data refer to the solvent
Irritant effect on eyes:	irritant (rabbit eye)	The data refer to the solvent
Sensitization:	No sensitizing	

Remarks

The product has not been tested. The information is derived from the properties of the individual components.

12. Ecological information

Biodegradability:	The low solubility of the material did not permit testing for degradability in accordance with OECD 301E
Fish toxicity:	not determined
Daphnia toxicity:	not determined
Algae toxicity:	not determined
Bacteria toxicity:	not determined

Remarks

Do not allow to enter soil, waterways or waste water.
Harmful to fish and bacteria.
The ecotoxic effect of product has not been tested. The information on this was derived from products of similar structure or composition.

Provisional safety data sheet in accordance with 2001/58/EG

AM6 GRINDING MEDIUM 35 %

Page: 4/4

Ident.-number: 5-07-AM6-GM35
Version: EU

Revision Date: 05.08.2008
Date of printing: 05.08.2008

13. Disposal considerations

Product

Product should be taken to a suitable and authorized waste disposal site in accordance with relevant regulations and if necessary after consultation with the waste disposal operator and/or the competent Authorities.

Uncleaned packaging

Packaging that cannot be cleaned should be disposed of as product waste.

14. Transport information

GGVS/ADR	UN 1866 RESIN SOLUTION, 3, F1(3), III
IMDG	UN 1866 RESIN SOLUTION, 3, III, F-E/S-E, MARINE POLLUTANT
IATA	UN 1866 RESIN SOLUTION, 3 (FLAMMABLE LIQUID), III / Y 310

15. Regulatory information

Labelling in accordance with EC-Directives
hazard warning labelling compulsory

Hazard symbols

Xn	Harmful
N	Dangerous for the environment

Hazardous component(s) to be indicated on label:

Solvent naphtha

R-phrases

10	Flammable
37	Irritating to respiratory systems
51/53	Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
65	Harmful: may cause lung damage if swallowed
66	Avoid contact with the skin in a second way because skin can get dry, brittle or wrinkled
67	Vapours may cause drowsiness and dizziness

S-phrases

23	Do not inhale vapour
24	Avoid contact with skin
61	Avoid contamination to the environment. Seek specially advice/Consult safety data sheet
62	If swallowed, do not induce vomiting; seek medical advice immediately and show this container or label

16. Other informations

This information is based on our present state of knowledge. It should not therefore be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. This product is only for industrial use.

7.4 Identifikační list pojiva AMF Weisslack s TiO₂

Provisional safety data sheet in accordance with 2001/58/EG

AM6 WHITE LACQUER 30 %

Page: 1/5

Ident.-number: 5-07-AM6-WL30
Version: EU

Revision Date: 05.08.2008
Date of printing: 05.08.2008

1. Identification of the substance/preparation and company

Trade name:	AM6 WHITE LACQUER 30 %
Use of the substance/preparation Industry sector:	Industrial Performance Chemicals Paints, lacquers and varnishes industry Polymers industry
Type of use:	Colorant/organic pigment
Identification of the company:	ESSER-LACKE Karl-Peter Esser Hohe-Flum-Str. 20 D-79650 Schopfheim
Telephone number:	+49(0)7622 / 8063
Emergency telephone number:	+49(0)7761/999 623

2. Composition/information on ingredients

Chemical characterization
Paint in mixture of resins in hydrocarbons and pigments

Hazardous ingredients	
Solventnaphtha:	< 0,1 % Benzol
Concentration:	20 %
CAS number:	64742-95-6
Hazard symbols:	Xn
R-phrases:	10, 37, 52/53, 65, 66
Butan-1-ol	
Concentration:	3 %
CAS number:	71-36-3
Hazard symbols:	Xn
R-phrases:	10, 22, 37/38, 41, 67
2-Methylpropan-1-ol	
Concentration:	3,2 %
CAS number:	78-83-1
Hazard symbols:	Xi
R-phrases:	10, 37/38, 41,67
Xylene	
Concentration:	1,8 %
CAS number:	1330-20-7
Hazard symbols:	Xn
R-phrases:	10, 20/21, 38
Free formaldehyde	
Concentration:	0,2 %
CAS number:	50-00-0
Hazard symbols:	T
R-phrases:	23/24/25, 34, 40, 43

Provisional safety data sheet in accordance with 2001/58/EG

Ident.-number: 5-07-AM6-WL30

Revision Date: 05.08.2008

Version: EU

Date of printing: 05.08.2008

3. Hazard identification

Flammable
Irritating to respiratory system and skin
Limited evidence of a carcinogenic effect
Risk of serious damage to eyes
May cause sensitization by skin contact
Dangerous to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment

4. First aid measures

General information

Seek medical assistance if discomfort continues.

After inhalation

Remove the casualty into fresh air and keep him calm.

After contact with skin

In case of contact with skin, clean with soap and water

After contact with eyes

Rinse the affected eye with plenty of water.

Seek medical aid immediately

After ingestion

When swallowed seek medical aid immediately and show safety data sheet or label.

5. Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media:

water spray jet, dry powder, carbon dioxide, foam

Extinguishing media that must not be used for safety reasons: Full water jet

Special hazards from the substance itself, its combustion products or from its vapours

In case of fires, hazardous combustion gases are formed: Carbon monoxide (CO), Carbon dioxide (CO₂)
Nitrogen oxides (NO_x)

Special protective equipment for fire fighting

Use self-contained breathing apparatus

6. Accidental release measures

Environmental precautions

Do not allow entry to drains, water courses or soil

Methods for cleaning up/taking up

Take up with absorbent material (eg sand, kieselguhr, universal binder)

When picked up, treat material as prescribed under heading "Disposal".

7. Handling and storage

Advice on safe handling

When used and handled appropriately no special measures are needed.

Provide good ventilation of working area (local exhaust ventilation if necessary).

Advice on protection against fire and explosion

Observe the general rules of industrial fire protection.

Keep away from sources of ignition – refrain from smoking.

Take precautions against accumulation of electrostatic charge.

Provisional safety data sheet in accordance with 2001/58/EG

Ident.-number: 5-07-AM6-WL30

Revision Date: 05.08.2008

Version: EU

Date of printing: 05.08.2008

8. Exposure controls/personal protection

General protective measures

Observe the usual precautions for handling chemicals.

Hygiene measures

Wash hands before breaks and after work.

Use barrier skin cream.

Remove soiled or soaked clothing immediately and clean thoroughly before using again.

Hand protection: Protective gloves

Eye protection: Safety glasses

Body protection: Working clothes

Butan-1-ol	71-36-3	310 mg/m ³	TRGS 900
2-Methylpropan-1-ol	78-83-1	310 mg/m ³	TRGS 900
Solventnaphtha	64742-95-6	100 mg/m ³	RCP-Methode
Xylene	1330-20-7	440 mg/m ³	TRGS 900
Formaldehyde	50-00-0	0,62 mg/m ³	TRGS 900

9. Physical and chemical properties

Form:	liquid		
Colour:	white		
Odour:	characteristic		
Boiling point:	not determined		
Flash point:	>40 °C	Information applies to the solvent	DIN 51755
Ignition temperature:	450 °C	Data relate to solvent	
Lower explosion limit:	0,8 % (V)	Data relate to solvent	
Upper explosion limit:	7 % (V)	Data relate to solvent	
Vapour pressure / 20 °C:	not determined		
Density / 20 °C:	1,250 g/cm ³ ± 0,050 g/cm ³		
Solubility in water:	not soluble		
pH value:	not determined		
Octanol/water partition-coefficient (log Pow):	not determined		
Viscosity / 20°C:	40 — 50 sec		DIN 53211

10. Stability and reactivity

Thermal decomposition: not determined

Hazardous reactions

When handled and stored appropriately no dangerous reactions are known.

Evolution of flammable mixtures possible in air when heated above flash point and/or during spraying or misting.

Hazardous decomposition products

When handled and stored appropriately no dangerous decomposition products are known.

11. Toxicological information

Acute oral toxicity:	LD50 > 2.000 mg/kg (rat)	
Irritant effect on skin:	irritant (rabbit)	The data refer to the solvent
Irritant effect on eyes:	irritant (rabbit eye)	The data refer to the solvent
Sensitization:	sensitizing	

Remarks

The product has not been tested. The information is derived from the properties of the individual components.

12. Ecological information

Biodegradability:	The low solubility of the material did not permit testing for degradability in accordance with OECD 301E
Fish toxicity:	not determined
Daphnia toxicity:	not determined
Algae toxicity:	not determined
Bacteria toxicity:	not determined

Remarks

Do not allow to enter soil, waterways or waste water.
Harmful to fish and bacteria.
The ecotoxic effect of product has not been tested. The information on this was derived from products of similar structure or composition.

13. Disposal considerations

Product

Product should be taken to a suitable and authorized waste disposal site in accordance with relevant regulations and if necessary after consultation with the waste disposal operator and/or the competent Authorities.

Uncleaned packaging

Packaging that cannot be cleaned should be disposed of as product waste.

14. Transport information

GGVS/ADR	UN 1263 PAINT,	3, F1(3), III
IMDG	UN 1263 PAINT,	3, III, F-E/S-E, MARINE POLLUTANT
IATA	UN 1263 PAINT,	3 (FLAMMABLE LIQUID), III / Y 310

15. Regulatory information

Labelling in accordance with EC-Directives
hazard warning labelling compulsory

Hazard symbols

Xn	Harmful
N	Dangerous for the environment

Hazardous component(s) to be indicated on label:

Solventnaphtha

R-phrases

10	Flammable
37/38	Irritating to respiratory system and skin
40	Limited evidence of a carcinogenic effect
41	Risk of serious damage to eyes
43	May cause sensitization by skin contact
51/53	Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
65	Harmful: may cause lung damage is swallowed
66	Avoid contact with skin, in case of a repeat offence skin can get dry, brittle or wrinkled
67	Vapours may cause drowsiness an dizziness

S-phrases

23	Do not inhale vapour
24	Avoid contact with skin
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice
37/39	Wear suitable gloves and eye/face protection
51	Use only in well-ventilated areas

16. Other information

This information is based on our present state of knowledge. It should not therefore be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. This product is only for industrial use.