



УКРАЇНА

(19) UA (11) 15741 (13) C1

(51) C 09 B 67/00; C 08 J 3/20

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІД

(54) СКЛАД ПОЛІКАПРОАМІДНОГО ПІГМЕНТУ ДЛЯ ФАРБУВАННЯ ПОЛІАМІДУ У МАСІ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(20) 95320313, 16.08.93

(21) 4834201/SU

(22) 05.06.90

(24) 30.06.97

(46) 30.06.97. Бюл. № 3

(56) 1. Патент Швейцарії № 368897,  
кл. C 09 B 7/00, 1972.(72) Роговик Василь Йосипович, Со-  
ломенцева Тетяна Іванівна, Михайлова Та-  
мара Іванівна, Пушкіна Людмила  
Леонідівна, Івонуц Неоніла Олексіївна,  
Плешканєв Дмитрій Ніколаєвич (RU)(73) Інститут хімічної та промислової екології  
(ІХТПЕ) (UA)

(57) 1. Состав поликапроамидного пигмента для крашения полиамида в массе, содержащий пигмент и поликапроамид, отличающийся тем, что он дополнительно содержит поверхностно-активное вещество из ряда алифатических карбоновых кислот или их солей, или аминов, или их полиэтиленгликолевых эфиров с числом углеродных атомов 6-21 и антистатик или антипылитель при следующем соотношении компонентов, мас. %:

2

Пигмент	48-90
Поверхностно-ак- тивное вещество	1,0-3,0
Антистатик или анти- пылитель	0,5-3,0
Поликапроамид	Остальное.

2. Способ получения пигмента для крашения полиамида в массе путем смешения раствора поликапроамида в кислоте с пигментом с последующим выделением целевого продукта, промывкой, сушкой, отличающийся тем, что пигмент диспергируют совместно с полиамидом в концентрированной серной кислоте в присутствии поверхностно-активного вещества из ряда алифатических аминов или кислот, или их солей, или их полиэтиленгликолевых эфиров с числом углеродных атомов 6-21 при массовом соотношении пигмента, поликапроамида и серной кислоты, равном 1,0:0,1 - 1,0:1,4 - 10 соответственно, с последующим разбавлением массы водой до 20-30%-ной концентрации серной кислоты или ниже 20% - водным раствором аммиака и введением антистатика и/или антипылителя на стадии сушки.

(19) UA (11) 15741 (13) C1

Изобретение относится к красящим составам, окрашивающим синтетические волокна в массе, в частности, к технологии получения полиамидного капсулированного пигмента для окрашивания полиамидов в массе, в том числе волоконного ассортимента.

Наиболее близким к предлагаемому способу относится способ получения полиамидов с высоким содержанием красителя

[1], введением в раствор полиамида в растворителе, смешивающимся с водой (фенолы, муравьиная или серная кислоты), водной дисперсии пигмента после измельчения с диспергаторов, например, в коллоидной мельнице, после промывки, сушки и измельчения получают полиамид, содержащий 15-40% пигмента.

Общие существенные признаки состава: использование пигмента и поликапро-

амида. Общие существенные признаки способа: смешение раствора поликапроамида в кислоте с пигментом, выделение пигмента, промывка и сушка.

Недостатками этого способа являются: относительно низкое содержание пигмента, дополнительное диспергирование пигмента в размольном агрегате, например, коллоидной мельнице, с диспергатором, агломерация пигментных частиц в растворе полиамида, пыление, электростатические свойства пигментной композиции, что затрудняет дозировку, ухудшает санитарно-гигиенические условия работающих, частая сменяемость фильер. Кроме того, использование диспергатора типа НФ ухудшает физико-механические свойства волокна, уменьшает срок службы сопел и фильер.

Задача изобретения — усовершенствование состава и способа получения капсулированного пигмента для крашения полиамида в массе, в котором за счет изменения компонентов, диспергирования пигмента в концентрированной серной кислоте в присутствии ПАВ при определенном соотношении реагентов обеспечивается повышение красящей концентрации, степени дисперсности, снижение пылящей способности и придание антистатических свойств композиции и за счет этого позволяет увеличить в 5–7 раз длительность работы фильер при формировании волокна, сократить потери пигмента и время истекания заряда, получить высокого качества окрашенные изделия.

Поставленная задача решается тем, что состав пигмента для крашения полиамида в массе, содержащем пигмент и поликапроамид согласно изобретению дополнительно содержит поверхностно-активное вещество из ряда алифатических карбоновых кислот или их солей, или аминов, или их полиэтиленгликолевых эфиров с числом углеродных атомов 6–21 и антистатик и/или антипылитель при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Пигмент	48–90
Поверхностно-активное вещество	1,0–3,0
Антистатик и/или антипылитель	0,5–3,0
Поликапроамид	Остальное

Что касается способа получения то задача решается тем, что способ получения пигмента для крашения в массе путем смешения раствора поликапроамида в кислоте с пигментом с последующим выделением целевого продукта, промывкой, сушкой согласно изобретению пигмент диспергируют совместно с полиамидом в концентриро-

ванной серной кислоте в присутствии поверхностно-активного вещества из ряда алифатических аминов или кислот, или их солей, или их полиэтиленгликолевых эфиров с числом углеродных атомов 6–21 при массовом соотношении пигмента, поликапроамида и серной кислоты, равном 1,0:0,1 – 1,0:1,4 – 10 соответственно, с последующим разбавлением массы водой до 20–30%-ной концентрации серной кислоты или ниже 20%-водным раствором аммиака и введением антистатика и/или антипылителя на стадии сушки.

В качестве поверхностно-активного вещества используют алифатические амины, алифатические карбоновые кислоты или их соли, или полиэтиленгликолевые эфиры карбоновых кислот с числом атомов углерода C6–C21 в количестве 1–3 мас. % от веса пигмента и полиамида.

В качестве вспомогательного вещества используют полиэтиленгликоли, оксиэтилированные алкилфенолы (препараты ОП), оксиэтилированные гидрированные спирты кашалотового жира (препарат ОС-20), оксиэтилированные синтетические кислоты (Стеарокс), продукт присоединения окиси этилена (превоцел), алкамоны (ОС-2 и Алкамон Н), а также масла, синтетический воск, полиэтилсилоксаны в количестве 0,5–3 мас. % от веса пигмента и смолы.

Авторы установили, что капсулирование высокодисперсного пигмента полиамидом достигается за счет механо-химического процесса совместного диспергирования пигмента и полиамида в концентрированной серной кислоте и последующего разбавления водой. В концентрированной серной кислоте и пигмент, и полиамид подвергаются процессу кристаллического модифицирования вследствие солеобразования с кислотой. За счет различия в растворимости сульфатов пигмента и полиамида в серной кислоте сначала при концентрации кислоты 90–50% мас. кристаллизуется пигмент при снижении концентрации кислоты ниже 30% мас. осаждаются полимер, обволакивая частицы пигмента в технологически удобные капсулы. Введением ПАВ оптимизируется размер пигментных частиц, размер капсулированных частиц, пылящая способность и антистатические свойства пигментной композиции.

Установлено новое свойство, не описанное в литературе, действия указанных ПАВ в процессе диспергирования и выделения полиамидного капсулированного пигмента, стабилизация тонкодисперсной структуры пигментных частиц в растворе полиамида в серной кислоте и влияние на упорядочение

структурирования полиамида, что сказывается на удлинении срока службы фильер.

Полученный полиамидный капсулированный пигмент (ПКП) можно применять непосредственно для окрашивания полиамидного плава введением в экструдер перед прядением или формованием изделия, можно также применять на стадии приготовления полиамидного красящего концентрата (ПКК) экструзионным методом, при этом получают красящий концентрат высокого качества.

Использование предлагаемого полиамидного капсулированного пигмента в технологии окрашивания изделий из полиамидов позволит:

повысить красящую концентрацию до 105–120% при меньшем расходе пигмента; достигнуть высокого качества окрашенных изделий вследствие высокой степени дисперсности капсулированных частиц (1–2 мкм против 20 мкм);

уменьшить в 5–20 раз пыление пигмента, что способствует улучшению условий труда работающих и сокращению потерь пигмента;

увеличить длительность работы фильер при формовании волокна в 5–7 раз;

повысить антистатические свойства изделий за счет сокращения времени истечения заряда в 2,5–10 раз.

Смешение полиамидных капсулированных пигментов (ПКП) различных цветов позволит эффективно создавать модные оттенки и легко без значительного количества отходов переходить от одного цвета к другому, так как окрашивание в производстве химволокон и других изделий из полиамидов проводят перед стадией формования.

Утилизация отработанной серной кислоты включает перевод ее в сульфат аммония – минеральное удобрение.

Оптимальным является содержание полиамида 8,5–48 мас.%, меньшее количество не обеспечивает полного капсулирования, что приводит к снижению красящей концентрации и агломерированию пигментных частиц в процессе выделения (пример 10), большее количество полиамида способствует агрегации частиц пигмента в растворе полимера и соответственно, снижению степени дисперсности и красящей концентрации (пример 11).

Введение поверхностно-активного вещества (ПАВ) менее 1 мас.% не позволяет улучшить формование волокна и увеличить длительность работы фильер, уменьшить пыление, проявить антистатические свойства (пример 12), более 3 мас.% приводит к снижению красящей концентрации, увели-

чивает удельный расход пигмента, способствует образованию "щетины" на волокне, ухудшает качество готового изделия (пример 13).

Введение вспомогательного вещества (ВВ) менее 0,5 мас.% ухудшает показатели пылящей способности, соответственно, условия труда работающих, дозировку пигмента (пример 14), более 3 мас.% снижает красящую концентрацию, степень дисперсности (пример 15).

Следующие примеры иллюстрируют предлагаемое изобретение.

**Пример 1** В лабораторную шаровую мельницу из полиэтилена, вместимостью 1000 см<sup>3</sup> загружают 60 мас.ч. стеклянных шаров диаметром 12 мм, вносят 8 мас.ч. гранулированного поликапроамида, 180 мас.ч. концентрированной 93%-ной серной кислоты и ведут перемешивание в течение 5 ч при комнатной температуре (скорость вращения 60–90 радиан). После получения однородного водного раствора в мельницу вносят 176 мас.ч. водной пасты пигмента бордо перилевого, содержащего 32 мас.ч. сухого пигмента и 0,40 мас.ч. флотамин, диспергируют до получения частиц пигмента 1–2 мкм в течение 3–5 ч. Затем отделяют мелющие тела и проводят капсулирование разбавлением полученной массы до 25% концентрации серной кислоты ступенчатой придачей воды (500 см<sup>3</sup> в течение 1 ч порциями по 250 см<sup>3</sup>), при этом температура массы не должна превышать 40°C. Полученный полиамидный капсулированный пигмент (ПКП) фильтруют, промывают, сушат, в процессе сушки впрыскивают 0,2 мас.ч. вазелина в виде эмульсии. Выход 38,4 мас.ч. (95,2%), содержание пигмента (ПГ) 80% по фотоколориметрическому анализу, содержание ПАВ – 1,0%, ВВ – 0,5%, остальное – поликапроамид (ПА). Показатели качества ПКП бордо приведены в таблице. Сернокислотный маточный раствор направляют на приготовление сульфата аммония – минерального удобрения.

**Пример 2.** ПКП получают аналогично примеру 1, но в шаровую мельницу загружают 32 мас.ч. сухого пигмента бордо перилевого и 0,8 мас.ч. гексаметилендиамина, после диспергирования разбавление проводят 1% водным раствором аммиака до 30% концентрации серной кислоты, в процессе сушки в качестве вспомогательного вещества придают эмульсию на основе 0,8 мас.ч. полиэтиленгликоля ПЭГ-115 и 0,4 мас.ч. вазелина. Получают 39,9 мас.ч. (выход 97,4%) ПКП бордо, состав и показатели качества которого приведены в таблице.

**Пример 3.** ПКП получают аналогично примеру 1 на основе 10 мас.ч. полиамида, 200 мас.ч. серной кислоты, 200 мас.ч. капрозоля коричневого 4К в виде 30%-ной водной пасты, 0,75 мас.ч. аминов жирных кислот C17-C21. Разбавляют водой ступенчато до 20%-ной концентрации серной кислоты. После диспергирования и выделения проводят репульпацию в 500 см<sup>3</sup> 1%-ного водного раствора аммиака, фильтруют, промывают, сушат, вводят в качестве вспомогательного вещества (ВВ) смесь 0,3 мас.ч. превоцела и 0,3 мас.ч. силиконового масла. Получают ПКП коричневый, выход, состав и показатели качества которого приведены в таблице.

**Пример 4.** ПКП получают аналогично примеру 1, но на основе 36 мас.ч. пигмента зеленого фталоцианинового, 200 мас.ч. серной кислоты, 9 мас.ч. поликапроамида и 0,45 мас.ч. энантной кислоты. В процессе сушки придают смесь 0,9 мас.ч. стеарокса и 0,45 мас.ч. кокосового масла. Получают ПКП зеленый, выход, состав и показатели качества которого приведены в таблице.

**Пример 5.** ПКП получают аналогично примеру 1 на основе 8 мас.ч. полиамида, 220 мас.ч. серной кислоты, 72 мас.ч. пигмента голубого фталоцианинового и 2,4 мас.ч. канифоли, при сушке придают смесь 1,2 мас.ч. препарата ОП и 1,2 мас.ч. ализаринового масла. Получают ПКП голубой, выход, состав и показатели качества которого приведены в таблице.

**Пример 6.** В коленчатый смеситель с Z-образными лопастями вместимостью 1500 см<sup>3</sup> загружают 280 мас.ч. концентрированной серной кислоты, 70 мас.ч. поликапроамида, перемешивают в течение 5 ч до достижения однородности консистенции, придают 330 мас.ч. (200 мас.ч. сухого) водной пасты пигмента голубого фталоцианинового, 8,1 мас.ч. олеата натрия, диспергируют в условиях пластичного размола до достижения размера частиц пигмента 1-2 мкм. Для капсулирования пигмента полученную массу выделяют на 1000 см<sup>3</sup> 1%-ного водного раствора аммиака, фильтруют, промывают, сушат, придавая 2,6 мас.ч. полиэтилсилоксана. Получают 268,9 мас.ч. (выход 96%) ПКП голубого, состав и показатели качества которого приведены в таблице.

**Пример 7.** ПКП получают аналогично примеру 6 на основе 30 мас.ч. полиамида, 480 мас.ч. серной кислоты, 300 мас.ч. азопигмента желтого прочного К, 3,3 мас.ч. флотамин, в процессе сушки придают эмульсию, содержащую 1,65 мас.ч. алкамона, ОС-2 и 1,65 мас.ч. синтетического воска. Получают ПКП желтый, выход, состав и показатели качества которого приведены в таблице.

**Пример 8.** ПКП получают аналогично примеру 6 на основе 150 мас.ч. полиамида, 600 мас.ч. серной кислоты, 150 мас.ч. кадмия красного, 6 мас.ч. полиэтиленгликольадипината, в процессе сушки придают смесь 3 мас.ч. алкамона Н и 3 мас.ч. вазелина. Получают ПКП красно-коричневый, выход, состав и показатели качества которого представлены в таблице.

**Пример 9.** В коленчатый смеситель с Z-образными лопастями вместимостью 25 дм<sup>3</sup> загружают 3299 мас.ч. концентрированной серной кислоты, 2500 мас.ч. поликапроамида, перемешивают до получения однородной массы в течение 5-8 ч порциями в течение 2 ч загружают 8000 мас.ч. сажи, 105 мас.ч. полиэтиленгликольсебагината. Проводят диспергирование в течение 8-12 ч до достижения размера частиц пигмента 1-2 мкм. Для капсулирования пигмента сернокислотную массу выделяют в 3500 мас.ч. 1%-ного водного раствора аммиака. Капсулированный пигмент выделяют известными приемами, в процессе сушки придают 105 мас.ч. препарата ОС-20 и 105 мас.ч. силиконового масла. Выход, состав и показатели качества ПКП черного представлены в таблице.

Примеры запредельных значений по поликапроамиду.

**Пример 10.** ПКП бордо получают аналогично примеру 1, но на основе 2,0 мас.ч. полиамида. Выход, состав и показатели качества полученного ПКП бордо представлены в таблице.

**Пример 11.** ПКП бордо получают аналогично примеру 1, но на основе 80 мас.ч. полиамида. Выход, состав и показатели качества полученного ПКП бордо представлены в таблице.

Примеры запредельных значений по поверхностно-активному веществу.

**Пример 12.** ПКП получают аналогично примеру 1, но придают 0,2 мас.ч. флотамин. Выход, состав и показатели качества пигмента бордо представлены в таблице.

**Пример 13.** ПКП получают аналогично примеру 1, но придают 1,8 мас.ч. флотамин. Выход, состав и показатели качества ПКП бордо представлены в таблице.

Примеры запредельных значений по вспомогательному веществу.

**Пример 14.** ПКП получают аналогично примеру 1, но в процессе сушки вводят 0,01 мас.ч. вазелина. Выход, состав и показатели качества ПКП бордо представлены в таблице.

**Пример 15.** ПКП получают аналогично примеру 1, но в процессе сушки вводят 2,0 мас.ч. вазелина. Выход, состав и показатели качества ПКП бордо представлены в таблице.

Состав и показатели качества полиамидного капсулированного пигмента (ПКП)

№ приме- ра	Загружено мас ч				Соотношение ПГ ПА СК	Поверхностно-активное вещество ПАВ	
	Полиа- мид ПА	Серная кислота СК	Пигмент (ПГ)			наименование	вес
			наименование	вес			
1	8	180	Бордо периленовый (18 % паста)	32	1 0 25 5 6	Флотамин	0 4
2	8	180	Бордо периленовый (сухой)	32	1 0 25 5 6	Гексаметилендиамин	0 8
3	10	200	Капрозол коричневы 4К (30 % паста)	20	1 0 50 10	Амины жирных кислот C <sub>17</sub> C <sub>21</sub>	0 75
4	9	200	Зеленый фталоцианиновый	36	1 0 25 5 6	Энантовая кислота	0 45
5	8	220	Голубой фталоцианиновый (60 % паста)	72	1 0 11 3	Канифоль	2 4
6	70	280	Голубой фталоцианиновый	200	1 0 35 1 4	Олеат натрия	8 1
7	30	480	Желтый прочный К	300	1 0 10 1 6	Флотамин	3 3
8	150	600	Кадмий красный	150	1 1 0 4	Полиэтиленгликольадипинат	6
9	2500	32000	Сажа	8000	1 0 31 4	Полиэтиленгликольсебацинат	105
Примеры запердельных значений по полиамиду							
10	2	180	Бордо перилен	32	1 0 08 5 6	Флотамин	0 34
11	80	180	Бордо перилен	32	1 2 5 5 6	Флотамин	1 12
Примеры запердельных значений по ПАВ							
12	8	180	Бордо перилен	32	1 0 25 5 6	Флотамин	0 2
13	8	180	Бордо перилен	32	1 0 25 5 6	Флотамин	1 8

Продолжение таблицы

№ приме- ра	Загружено мас ч				Соотношение ПГ ПА СК	Поверхностно-активное вещество	
	Полиа- мид ПА	Серная кислота СК	Пигмент (ПГ)			ПАВ	
			наименование	вес		наименование	вес
Примеры запердельных значений по вспомогательному веществу (ВВ)							
14	8	180	Бордо перилен	32	1 0 25 5 6	Флотамин	0 4
15	8	180	Бордо перилен	32	1 0 25 5 6	Флотамин	0 4
Примеры по прототипу							
16	16	100	Голубой фталоцианиновый (16 % паста)	3 4	1 4 7 29 4	Диспергатор НФ	3 5
17	15	100	Кадмий красный (50 % паста)	12	1 1 25 8 3	Диспергатор НФ	3 75

Продолжение таблицы

№ приме- ра	Загружено мас ч		Выход %	Состав ПКП %			
	Вспомогательное вещество ВВ			ПГ	ПА	ПАВ	ВВ
	наименование	вес					
1	Вазелин	0 2	95 2	80	18 5	1 0	0 5
2	ПЭГ-115	0 6	97 4	76	19	2	3
3	Вазелин	0 4					
	Превоцел	0 3	93 7	63 5	32	2 5	2
	Силиконовое масло	0 3					
4	Стеарокс	0 9	97 8	77	19	1	3
	Кокосовое масло	1 2	93 3	84 5	9 5	3	3
5	Препарат ОП						
	Ализариновое масло						
6	Полиэтилсилоксан	2 7	96	71	25	3	1
7	Алкамон ОС-2	1 65	95 9	90	8	1	1
	Синтетический воск	1 65					
8	Алкамон Н	3	98	48	48	2	2
	Вазелин	3					
9	Препарат С 20	105	93 9	74	23	1	2
	Силиконовое масло	105					
Примеры запердельных значений по полиамиду							
10	Вазелин	0 17	92 5	92 5	6	1	0 5
11	Вазелин	0 6	92	92	70	1	0 5

Продолжение таблицы

№ приме- ра	Загружено мас. ч.		Выход %	Состав ПКП, %			
	Вспомогательное вещество ВВ			ПГ	ПА	ПАВ	ВВ
	наименование	вес					
Примеры заперделных значений по ПАВ							
12	Вазелин	0,2	93	79,2	19,8	0,5	0,5
13	Вазелин	0,2	94	76	19	4,5	0,5
Примеры заперделных значений по вспомогательному веществу (ВВ)							
14	Вазелин	0,01	90	79,15	19,8	1	0,05
15	Вазелин	2,0	92	75	19	1	5
Примеры по прототипу							
16	-	-	92	18,5	81,5	следи	-
17	-	-	94	40	60	следи	-

Продолжение таблицы

№ приме- ра	Показатели качества ПКП					
	Красящая концент- рация %	Удельный расход ПКП для достижения этало- на цвета, % к ПА	Степень дисперс- ности, мкм	Длительность рабо- ты фильер, ч	Время истекания заряда, с	Пылящая способ- ность, %
1	118	0,19	1-2	150	7-8	1,93
2	116	0,18	1-2	155	5-6	1,83
3	106	0,19	1-2	158	4-5	1,90
4	117	0,16	1-2	150	5-6	0,75
5	120	0,17	1-2	165	4-6	0,84
6	114	0,175	1-2	145	2-4	1,48
7	110	0,18	1-2	155	4-5	1,46
8	105	0,16	1-2	145	2-4	0,94
9	109	0,19	1-2	150	4-5	0,68
Примеры заперделных значений по полиамиду						
10	98	0,21	4-5	108	12-16	3,8
11	35	0,45	5-6	120	4-8	1,15
Примеры заперделных значений по ПАВ						
12	85	0,23	4-6	54	14-18	2,48
13	76	0,26	6-7	48	2-5	0,94
Примеры заперделных значений по вспомогательному веществу (ВВ)						
14	75	0,27	4-7	22	11-15	2,16
15	72	0,28	5-8	18	4-6	1,09
Примеры по прототипу						
16	15	1,5	до 5	28	16-20	4,78
17	42	0,48	до 5	28	16-18	3,90

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор О.Кравцова

Замовлення 4199

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101