



ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

УКРАЇНА

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

(51) С 09 В 67/00; С 08 J 3/20

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(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. С 09 В 7/00, 1972.
(72) Роговик Василь Йосипович, Соломенцева Тетяна Іванівна, Михайлова Тамара Іванівна, Пушкіна Людмила Леонідівна, Івонуць Неоніла Олексівна, Плещканев Дмитрій Ніколаєвич (RU)
(73) Інститут хімічної та промислової екології (ІХТПЕ) (UA)

(57) 1. Состав полікапроамідного пігмента для крашения поліаміда в масі, що містить пігмент та полікапроамід, отриманий з пігментом та полікапроамідом в пропорції 1:10, та антистатик або антипілітель.

2

Пігмент 48-90
Поверхностно-ак-
тивное вещество 1,0-3,0
Антистатик или анти-
пілітель 0,5-3,0
Полікапроамід Остальне.

2. Способ получения пигмента для крашения поліаміда в масі путем смешения раствора полікапроаміда в кислоте с пігментом с последующим выделением целевого продукта, промывкой, сушкой, отличающейся от тем, что пігмент диспергируют совместно с поліамідом в концентрированной серной кислоте в присутствии поверхности-активного вещества из ряда алифатических аминов или кислот, или их солей, или их поліэтиленгликолевых эфиров с числом углеродных атомов 6-21 при мас-составном соотношении пігмента, полікапроаміда и серной кислоты, равном 1,0:0,1 - 1,0:1,4 - 10 соответственно, с последующим разбавлением масы водой до 20-30%-ной концентрации серной кислоты или ниже 20% - водным раствором аммиака и введением антистатика и/или антипілітеля на стадии сушки.

Изобретение относится к красящим составам, окрашивающим синтетические волокна в масе, в частности, к технологии получения поліамідного капсулированного пігмента для окрашивания поліамідов в масе, в том числе волоконного ассортимента.

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

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

Общие существенные признаки состава: использование пігмента и полікапро-

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

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 фильтров. Кроме того, использование диспергатора типа НФ ухудшает физико-механические свойства волокна, уменьшает срок службы сопел и фильтров.

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 приданье антистатических свойств композиции и за счет этого позволяет увеличить в 5–7 раз длительность работы фильтров 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 С₆–С₂₁ 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 (Старокс), продукт присоединения окиси этилена (превоцел), алкамоны (ОС-2 и Алкамон Н), а также масла, синтетический воск, полиэтилсиликсаны 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 поликапроамид подвергаются процессу кристаллического модифицирования вследствие солеобразования с кислотой. За счет различия в растворимости сульфатов пигмента и поликапроамида в серной кислоте сначала при концентрации кислоты 90–50% мас. кристаллизуется пигмент при снижении концентрации кислоты ниже 30% мас. осаждается 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 поликапроамидного капсулированного пигмента, стабилизация тонкодисперсной структуры пигментных частиц в растворе поликапроамида в серной кислоте и влияние на упорядочение

структурирования полиамида, что сказывается на удлинении срока службы фильтер.

Полученный полиамидный капсулированный пигмент (ПКП) можно применять непосредственно для окрашивания полиамидного пластика введением в экструдер перед прядением или формированием 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 фильтер при формировании 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 фильтер, 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).

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

Следующие примеры иллюстрируют предлагаемое изобретение.

П р и м е р 1 В лабораторную шаровую мельницу из полистирина, вместимостью 1000 см³ 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 периленового, содержащего 32 мас.ч. сухого пигмента и 0,40 мас.ч. флотамина, 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 см³ в течение 1 ч порциями по 250 см³), при этом температура массы не должна превышать 40°С. 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 сульфита аммония – минерального удобрения.

П р и м е р 2. ПКП получают аналогично примеру 1, но в шаровую мельницу загружают 32 мас.ч. сухого пигмента бордо периленового 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 С17-С21. Разбавляют водой ступенчато до 20%-ной концентрации серной кислоты. После диспергирования и выделения проводят репульпацию в 500 см³ 1%-ного водного раствора амиака, 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 см³ 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 см³ 1%-ного водного раствора амиака, 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. флотамина, 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 дм³ 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. полиэтиленгликольсебацината. 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 амиака. 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 поверхности-активному веществу.

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

Пример 13. ПКП получают аналогично примеру 1, но придают 1,8 мас.ч. флотамина. 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)		вес		наименование	вес	
			наименование	вес					
1	8	180	Бордо периленовый (18 % паста)	32	1 025 5 6		Флотамин	0 4	
2	8	180	Бордо периленовый (сухой)	32	1 025 5 6		Гексаметилендиамин	0 8	
3	10	200	Капрозоль коричневый 4К (30 % паста)	20	1 050 1 0		Амины жирных кислот C ₁₇ C ₂₁	0 75	
4	9	200	Зеленый фталоцианиновый	36	1 025 5 6		Экантовая кислота	0 45	
5	8	220	Голубой фталоцианиновый (60 % паста)	72	1 011 3		Канифоль	2 4	
6	70	280	Голубой фталоцианиновый	200	1 035 1 4		Олеат натрия	8 1	
7	30	480	Желтый прочный К	300	1 010 1 6		Флотамин	3 3	
8	150	600	Кадмий красный	150	1 10 4		Полиизтиленгликольадипинат	6	
9	2500	32000	Сажа	8000	1 031 4		Полиизтиленгликольсебацинат	105	
Примеры запредельных значений по полиамиду									
10	2	180	Бордо перилен	32	1 008 5 6		Флотамин	0 34	
11	80	180	Бордо перилен	32	1 255 6		Флотамин	1 12	
Примеры запредельных значений по ПАВ									
12	8	180	Бордо перилен	32	1 025 5 6		Флотамин	0 2	
13	8	180	Бордо перилен	32	1 025 5 6		Флотамин	1 8	

Продолжение таблицы

№ приме- ра	Загружено мас ч					Соотношение ПГ ПА СК	Поверхностно-активное вещество ПАВ		
	Полиа- мид ПА	Серная кислота СК	Пигмент (ПГ)		вес		наименование	вес	
			наименование	вес					
Примеры запредельных значений по вспомогательному веществу (ВВ)									
14	8	180	Бордо перилен	32	1 025 5 6		Флотамин	0 4	
15	8	180	Бордо перилен	32	1 025 5 6		Флотамин	0 4	
Примеры по прототипу									
16	16	100	Голубой фталоцианиновый (16 % паста)	3 4	1 472 9 4		Диспергатор НФ	3 5	
17	15	100	Кадмий красный (50 % паста)	12	1 125 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 8	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	Полиэтилсиликсан	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 запредельных 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 ПКЛ, %				
	Вспомогательное вещество ВВ			ПГ	ПА	ПАВ	ВВ	
	наименование	вес						
Примеры запредельных 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 запредельных 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	16,5	81,5	следы	-	
17	-	-	94	40	60	следы	-	

Продолжение таблицы

№ примера	Показатели качества ПКЛ					
	Красящая концентрация, %	Удельный расход ПКЛ для достижения эталона цвета, % х ПА	Степень дисперсности, мкм	Длительность работы фильтр, ч	Время истечения заряда, с	Пылящая способность, %
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 запредельных значений по поливинилу						
10	98	0,21	4-5	108	12-16	3,8
11	35	0,45	5-6	120	4-8	1,15
Примеры запредельных значений по ПАВ						
12	85	0,23	4-5	54	14-16	2,48
13	76	0,26	6-7	48	2-5	0,94
Примеры запредельных 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	18-20	4,78
17	42	0,48	до 5	28	16-18	3,90

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор О.Кравцова

Замовлення 4199

Тираж

Підписане

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

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