



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.07.79 (P. 217489)

Pierwszeństwo: 01.08.78 dla zastrz. 3, 4
21.06.79 dla zastrz. 1, 2, 5
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.80

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1984

Int. Cl.³

C09B 67/00
D06P 3/52

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
ul. ...

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania preparatu pigmentowego do barwienia poliestrów liniowych w masie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania preparatu pigmentowego do barwienia poliestrów liniowych w masie.

Znana jest metoda barwienia poliestrów liniowych w masie za pomocą preparatów pigmentowych, tak zwanych przedmieszek (masterbatches). W tym celu do dającego się prząść tworzywa poliestrowego dodaje się żywicę termoplastyczną z domieszką pigmentu, w postaci granulatu, proszku lub krajanki.

Sposobem według opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1 044 378 wytwarza się koncentrat pigmentowy przez uplastycznienie mieszaniny pigmentu i poliestru o niskiej temperaturze topnienia, a następnie do tej masy barwiącej dodaje się poliestr o wyższej temperaturze topnienia. Koncentrat pigmentowy, otrzymany przez uplastyczniające zagniatanie, w większości przypadków nie wykazuje rozproszenia i rozdrobnienia pigmentu, wymaganego przy barwieniu masy, co jest szczególnie niekorzystne przy barwieniu za pomocą pigmentów organicznych. Objawia się to na przykład niedopuszczalnym wzrostem ciśnienia w aparaturze do przedzenia ze stanu stopionego, większą ilością zerwań nitki, gorszą wytrzymałością, pogorszeniem właściwości wyrobu, a także złym efektem farbiarskim.

W sposobie według opisu patentowego St. Zjedn. Am. Ptn. nr 4 012 358 zaproponowano uniknięcie tych trudności przez wytworzenie z 50 do 75 czę-

2

ci pigmentu i 50 do 25 części polietylenu koncentratu wstępnego, który stapia się z jedno- do czterokrotną ilością dającego się prząść poliestru i przerabia na granulaty. Sposób ten wykazuje jednak wadę polegającą na tym, że polietylen i poliestr nie mieszają się ze sobą i mają tendencję do wyraźnego tworzenia dwóch faz, przez co otrzymuje się niejednorodne mieszaniny, które z kolei mogą oddziaływać ujemnie na zachowanie się podczas przedzenia i rozciągania i pogarszać właściwości włókien.

Obecnie opracowano sposób wytwarzania preparatu pigmentowego do barwienia poliestrów liniowych w masie, pozwalający na uniknięcie wad obydwu znanych uprzednio metod i dający produkt, w którym pigment jest nadzwyczaj dobrze rozproszony w żywicy mieszającej się z dającym się prząść poliestrem. Sposób według wynalazku polega na tym, że z 20 do 80 części pigmentu i 80 do 20 części poliestru o temperaturze topnienia od 60 do 160°C przygotowuje się przez zagniatanie z solą i rozpuszczalnikiem lub w procesie fluszowania koncentrat wstępny, który stapia się z dającym się prząść poliestrem liniowym i przerabia na granulaty.

Koncentrat wstępny wytwarza się korzystnie z 40 do 60 części pigmentu i 60 do 40 części poliestru.

Przy stapianiu i granulowaniu z dającym się prząść poliestrem liniowym korzystnie stosuje się

Koncentrat wstępny z pigmentu i poliestru w takiej ilości, że granulaty zawiera 3 do 30% wagowych, korzystnie 5 do 25% wagowych pigmentu. Jako pigmenty można stosować zarówno pigmenty nieorganiczne, jak i organiczne, które są trwałe w stopionym poliestrze, przy czym bardziej korzystne są te ostatnie. Jako pigmenty nieorganiczne można stosować na przykład: tlenki i siarczki metali, ultramarynę, biele, jak dwutlenek tytanu i inne. Do korzystnych pigmentów organicznych należą oprócz sadz wszystkie pigmenty stosowane do barwienia poliesterów w masie, na przykład z grupy pigmentów azowych, azometinowych, antrachinonowych, chinofalconowych, ftalocyjaninowych, perinonowych, dwuimidu kwasu perylenotetrakarboksylowego, dwubezwodnika kwasu perylenotetrakarboksylowego, dioksazynowych, tioindygowych, iminoizindolinowych lub chinakrydonowych. Odpowiednie są również kompleksy z metalami, na przykład barwników azowych, azometinowych lub metinowych o charakterze pigmentu.

Jako poliestry można stosować liniowe poliestry termoplastyczne na bazie aromatycznych lub alifatycznych kwasów dwukarboksylowych lub mieszanin aromatycznych (alifatycznych kwasów dwukarboksylowych z alifatycznymi diolami). Jako aromatyczne kwasy dwukarboksylowe stosuje się na przykład kwas tereftalowy lub kwas izoftalowy. Jako alifatyczne kwasy dwukarboksylowe odpowiednie są liniowe lub rozgałęzione kwasy dwukarboksylowe, zawierające do 20, a zwłaszcza 4—12 atomów węgla, na przykład kwas azelainowy, kwas sebacynowy i kwas adypinowy. Jako diole stosuje się na przykład glikol etylenowy, 1,4-butandiol, 1,4-dwu/hydroksymetylo/-cykloheksan lub glikol neopentylowy, które kondensuje się z kwasami dwukarboksylowymi otrzymując polikondensat o masie cząsteczkowej korzystnie od 18 000 do 30 000 i temperaturze topnienia od 60 do 160°, korzystnie od 100 do 160°.

Szczególnie odpowiednie do zastosowania w sposobie według wynalazku okazały się poliestry zawierające:

a) 25—30% molowych reszt kwasu tereftalowego i 20—25% molowych reszt kwasu azelainowego lub równą wagowo ilość reszt alifatycznego kwasu dwukarboksylowego o 4—12 atomach C,

b) 50% molowych reszt butandiolu i glikolu dwuetylenowego lub glikolu trójetylenowego w stosunku 15:1 do 5:1.

W poliestrze tym około 7% molowych reszt kwasu tereftalowego można zastąpić resztami kwasu izoftalowego. Również glikol dwuetylenowy może zawierać do 20% wagowych glikolu etylenowego.

Poliestry stosowane w sposobie według wynalazku są korzystnie przynajmniej częściowo rozpuszczalne w alkoholu dwuacetonowym i/lub dwumetyloformamidzie względnie w mieszaninie alkoholu dwuacetonowego i dwumetyloformamidu w temperaturze 80—90°C.

Koncentrat wstępny z pigmentu i poliestru otrzymuje się korzystnie przez zagniatanie z solą i rozpuszczalnikiem, powodując możliwie najdokładniejsze rozdrobnienie i rozproszenie pigmentu

w poliestrze. Proces ten prowadzi się korzystnie w podwyższonej temperaturze, na przykład 80 do 95°, w obecności nieorganicznej soli, na przykład chlorku sodowego, chlorku potasowego, siarczanu sodowego lub chlorku barowego.

Solę usuwa się w prosty sposób przez wymycie wodą. Przy zagniataniu korzystne jest dodanie rozpuszczalnika, zwłaszcza rozpuszczalnika organicznego mieszającego się z wodą, na przykład alkoholu dwuacetonowego lub dwumetyloformamidu, w którym zastosowany poliester jest co najmniej częściowo rozpuszczalny. Po zakończeniu procesu zagniatania z zagniecionej masy usuwa się sól i rozpuszczalnik, korzystnie przez działanie wodą, i suszy.

Równie dobre wyniki otrzymuje się, zwłaszcza w przypadku, gdy pigmenty są już dokładnie rozdrobnione, przy zastosowaniu tak zwanego procesu fluszowania, w którym ze stopionego poliestru lub stężonego roztworu poliestru wypiera się wodę.

Jako dające się praść poliestry liniowe, z którymi stapia się otrzymane koncentraty wstępne i przerabia na przedmieszki (masterbatches), stosuje się zwłaszcza poliestry otrzymane przez polikondensację kwasu tereftalowego lub jego estrów z glikolami o wzorze $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, w którym n oznacza liczbę 2 do 10, lub z 1,4-dwu/hydroksymetylo/-cykloheksanem albo przez polikondensację glikoloeterów kwasów hydroksybenzoesowych. Określenie „poliestry liniowe” oznacza również kopoliestry, otrzymywane przez częściowe zastąpienie kwasu tereftalowego innym kwasem dwukarboksylowym lub kwasem hydroksykarboksylowym i/lub przez częściowe zastąpienie glikolu innym diolem.

Szczególnie korzystne są jednak politereftalany etylenowe, które są przeważnie identyczne z barwionymi poliestrami. W celu otrzymania preparatu pigmentowego korzystnie miesza się, odpowiednimi metodami, politereftalan etylenowy z jednorodną mieszaniną koncentratu wstępnego z pigmentu i poliestru, mieszaninę stapia się w prasie ślimakowej (jedno lub dwuwalowej) albo w ugniatarce pracującej w sposób ciągły i przeprowadza w granulaty. Przeróbkę na granulaty można również prowadzić na przykład bez wstępnego zmieszania w prasie ślimakowej, jeśli drobnoziarnisty koncentrat wstępny i granulowany politereftalan etylenowy dozują się w sposób ciągły w żądanym stosunku ilościowym.

Wymaganą zawartość pigmentu w granulacie, wynoszącą korzystnie 5 do 25% wagowych, można uzyskać przez dodanie do koncentratu wstępnego odpowiedniej ilości dającego się praść poliestru liniowego. Najczęściej stapia się ze sobą mniej więcej równe ilości koncentratu wstępnego i liniowego poliestru i przerabia na granulaty o kształcie walca lub prostopadłościanu. Do wytwarzania koncentratu pigmentowego można również używać mieszanin różnych pigmentów, a także mieszanin różnych poliesterów.

Ta dwuetapowa metoda pracy ma ponadto tę zaletę, że przez równoczesne użycie wstępnych koncentratów pigmentowych o różnych odcieniach przy przetapianiu z dającymi się praść poliestra-

mi na granulaty, można sporządzać receptury i otrzymywać specjalne odcienie jednorodne i pozbawione skaz. Można je również łączyć z pigmentami rozpuszczalnymi w poliestrach.

Zastosowanie preparatów pigmentowych, wytwarzanych sposobem według wynalazku, umożliwia doskonale rozproszenie pigmentu w poliestrze przy barwieniu podczas przedzenia włókien poliestrowych, przy czym nie następują zakłócenia w procesie przedzenia i rozciągania ani też nie pogarsza się jakość włókien. Pomimo stosunkowo niskich temperatur topnienia poliestrów, pochodzących z koncentratu wstępnego i znajdujących się w odpowiednich ilościach w produkcie końcowym, granulowane preparaty pigmentowe nie są lepkie, można je więc suszyć również w temperaturach stosowanych zazwyczaj w przemyśle włókienniczym rzędu 160°C i wyższych.

Barwienie poliestrów za pomocą preparatów pigmentowych, otrzymywanych sposobem według wynalazku, prowadzi się znanymi metodami, przy czym barwione poliestry, korzystnie w postaci proszków, krajanki lub granulatów, miesza się z preparatem pigmentowym, stapia w prasie ślimakowej i wytłacza folie lub włókna albo też wylewa dla otrzymania płytek. Szczególnie korzystne jest tłoczenie włókien, ponieważ w tym przypadku zalety barwienia poliestrów liniowych są najbardziej widoczne.

W następujących przykładach, o ile nie podano inaczej, części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe; temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. W ugniatarce z podwójnym korytem o pojemności 50 litrów, zaopatrzonej w system grzejny i chłodzący, zagniata się 7,5 kg liniowego kopoliestru termoplastycznego, dostępnego w handlu pod nazwą Dynapol L 206 (Dynamit Nobel AG; baza: aromatyczne kwasy dwukarboksylowe i diole alifatyczne, masa cząsteczkowa 18 000 do 20 000, temperatura topnienia 90—115°), 5,0 kg czerwonego pigmentu Colour Index Pigment Red 166, 30,0 kg drobno zmielonego chlorku sodowego i 4,5 kg alkoholu dwuacetonowego w ciągu 5 godzin przy temperaturze zagniatanej masy 85—90°. Przez dodanie wody przeprowadza się ugniecioną masę w stosunkowo drobnoziarnisty granulát, który dysperguje się w około 250 litrach wody i miele na mokro.

Otrzymaną zawiesinę filtruje się przez przemycie wodą uwalnia od soli i rozpuszczalnika, a następnie suszy w ciągu 48 godzin w suszarni próżniowej w temperaturze 75°; 5,0 kg tego drobnego granulatu miesza się w ciągu 3 godzin w kadzi na obrotowej podstawie z 5,0 kg sproszkowanego politereftalanu etylenowego (otrzymanego na przykład przez zmielenie granulatu w młynie bijakowym z dodatkiem stałego dwutlenku węgla lub przez wytrącenie dodatkiem wody z roztworu granulatu, np. w γ -butyrolaktonie, filtrowanie i wysuszenie). Otrzymaną mieszaninę suszy się w ciągu 72 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°, a następnie przetapia w ugniatarce laboratoryjnej Ko-Kneter System List (Typ PR/ASV 46, Buss) w temperaturze od 175 do 242° na drut,

który tnie się na krajarce (FOURNE, WILCO) na granulát cylindryczny, o średnicy około 3 mm i długości 2—3 mm.

Zamiast ugniatarki Ko-Kneter System List można użyć do przetapiania ugniatarkę Ko-Kneter Werner und Pfeleiderer Typ ZDS-K28 lub dwuwalową prasę ślimakową Leistritz Typ LSM-30.34 z równie dobrym wynikiem.

Otrzymany granulát ma następujący skład: 20% pigmentu, 30% kopoliestru Dynapol L 206, 50% politereftalanu etylenowego; nadaje się on bardzo dobrze do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych.

Przykład II. W ugniatarce z podwójnym korytem o pojemności 50 litrów zagniata się 9,0 kg kopoliestru Dynapol L 206 (patrz przykład I), 6,0 kg indantronu, 24,0 kg drobno zmielonego chlorku sodowego i 4,8 kg alkoholu dwuacetonowego w ciągu 4 godzin przy temperaturze zagniatanej masy 85—90°. Przez dodanie lodu zagniataną masę rozkłada się i granuluje, a granulát dysperguje się w 250 litrach wody i miele na mokro, sączy i odmywa sól i rozpuszczalnik, a następnie suszy w ciągu 48 godzin w temperaturze 75° w suszarni próżniowej; 5,0 kg otrzymanego drobnego granulatu wraz z 5,0 kg sproszkowanego politereftalanu etylenowego przerabia się analogicznie jak w przykładzie I na niebieski granulát cylindryczny (lub granulát taśmowy), który znakomicie nadaje się do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I, zastępując jednak kopoliester Dynapol L 206 liniowym, nasyconym kopoliestrem o nazwie Vesturit BL 952 (Chemischen Werke Hüls, temperatura topnienia 90—130°) otrzymuje się następny preparat o barwie czerwonej, nadający się bardzo dobrze do barwienia w masie włókien poliestrowych.

Przykład IV. W ugniatarce z podwójnym korytem o pojemności 50 litrów umieszcza się następującą masę do zagniatania: 7,5 kg kopoliestru Vesturit BL 952 (patrz przykład III), 5,0 kg surowego kompleksu miedziowego β -ftalocyjaniny, 30,0 kg drobno zmielonego chlorku sodowego i 4,5 kg alkoholu dwuacetonowego. Po ugniataniu trwającym 6 godzin w temperaturze 80—85° zagniecioną masę rozkłada się przez dodanie wody na drobny granulát, który dysperguje się w 500 litrach wody i po zmieleniu na mokro filtruje. Placek filtracyjny przemycie wodą dla usunięcia soli i rozpuszczalnika. Po wysuszeniu w suszarni próżniowej (48 godzin w temperaturze 60—70°) otrzymany 40% preparat, mający postać grysiu i dający się nawadniać, przerabia się z dodatkiem takiej samej ilości sproszkowanego politereftalanu etylenowego sposobem opisanym w przykładzie I na granulát o barwie niebieskiej, zawierający do 20% kompleksu miedziowego β -ftalocyjaniny, który nadaje się doskonale do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych (temperatury w ugniatarce od 185 do 245°).

Przykład V. W ugniatarce laboratoryjnej zagniata się 48 części produktu o nazwie handlowej Vitel VPE-3862A (liniowy nasycony kopoliester firmy Goodyear Co. o masie cząsteczkowej 20 000—

30 000 i temperaturze topnienia 100 do 125°), 32 części określonego w przykładzie II niebieskiego pigmentu, 160 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 43 części alkoholu dwuacetonowego w ciągu 5 godzin w temperaturze 90°. Zagniecioną masę rozkłada się i granuluje przez dodanie 50 części wody. Otrzymany gruboziarnisty granulat dysperguje się w 4000 części wody i miele w młynie koloidalnym na drobnoziarnisty granulat. Po filtracji z płacka filtracyjnego usuwa się sól i rozpuszczalnik za pomocą wody i suszy w suszarni próżniowej w temperaturze 60–70°, otrzymując nieco gruboziarnisty proszek. 150 części tego proszku miesza się ze 150 częściami zmielonego politereftalanu etylenowego w mieszalniku obrotowym. Mieszaninę tę po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60–70° przetapia się na prasie ślimakowej i przerabia na druty o średnicy 3 mm, które następnie rozdrabnia się na krajarki na niebieski granulat w kształcie cylindrów o długości 2–3 mm. Otrzymany granulat zawiera 20% pigmentu, 30% kopoliestru Vitel VPE-3862A i 50% politereftalanu etylenowego i nadaje się znakomicie do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych.

Przykład VI. W ugniatarce laboratoryjnej umieszcza się następującą masę do zagniatania: 48 części kopoliestru (baza kwas tereftalowy/kwas azelainowy — 1,4-butanodiol/glikol dwuetylenowy; temperatura topnienia 125–155°), 32 części czarnej sadzy Printex 400 (Degussa), 128 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 38 części dwumetyloformamidu. Masę ugniata się przez 5 godzin w temperaturze około 95°, a następnie ochładza do temperatury 50° i rozkłada na drobny granulat przez dodanie około 40 części lodu. Granulat wprowadza się do 4000 części wody i tę zawiesinę po kilkugodzinnym mieszanii filtruje. Płacek filtracyjny przemywa się dla usunięcia soli i rozpuszczalnika i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60–70°; 200 części otrzymanego w ten sposób preparatu miesza się z 200 częściami sproszkowanego politereftalanu etylenowego i po przeróbce analogicznej jak w przykładzie V otrzymuje się czarny granulat nadający się znakomicie do barwienia w masie włókien poliestrowych.

Przykład VII.

a) 540 części politereftalanu etylenowego w postaci granulatu miesza się z 60 częściami granulatu pigmentowego, otrzymanego sposobem opisanym w jednym z powyższych przykładów, przez wstrząsanie w zamkniętym naczyniu lub w mieszalniku. Otrzymaną mieszaninę niezabarwionego politereftalanu etylenowego i granulowanego preparatu suszy się w ciągu około 48 godzin w temperaturze 100° i pod ciśnieniem około 0,5 Tr, a następnie formuje pierwotne, bez końców włókna poliestrowe na wylączarce ślimakowej do przedzenia ze stopu (Typ Inventa) przy temperaturze przedzenia 290°, czasie przebywania około 10 minut z prędkością odbioru włókna 300 m/minutę za pomocą filii (otwór 24, średnica otworu 0,35 mm). Włókna te następnie rozciąga się na rozciągarkę przy temperaturze galety 100° w stosunku 1:4,022. Właściwości włókien są w zasadzie

takie same jak w przypadku włókien niebarwionych.

b) W przypadku suszenia mieszaniny niebarwionego politereftalanu etylenowego i granulowanej przedmieszki w ciągu 24–48 godzin w temperaturze 160° otrzymuje się równie dobre wyniki.

Przykład VIII. W ugniatarce laboratoryjnej o pojemności użytkowej 0,5 litra, zaopatrzonej w system grzejny i chłodzący, zagniata się 48 części kopoliestru Dynapol L 206 (patrz przykład I), 32 części czerwonego pigmentu Colour Index Pigment Red 88, 160 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 25,6 części alkoholu dwuacetonowego w ciągu 5 godzin, przy czym temperatura zagniatanej masy wynosi od 78 do 82°. Następnie dodaje się 55 części lodu dla rozłożenia i zgranulowania zagniatanej masy. Otrzymany granulat o nieco nieregularnym kształcie miesza się w 3000 części wody i miele na młynie koloidalnym na równomierny, drobny granulat, a następnie filtruje.

Płacek filtracyjny przemywa się dla usunięcia soli i rozpuszczalnika, a następnie suszy w suszarni próżniowej w temperaturze 60–70°; 100 części wysuszonego preparatu wraz ze 100 częściami zmielonego politereftalanu etylenowego miesza się w mieszalniku typu Turbula.

Mieszaninę suszy się ponownie w temperaturze 60–70° pod zmniejszonym ciśnieniem i przerabia w wylączarce ślimakowej w temperaturze od 190 do 230° na druty o średnicy około 3 mm. Druty te kroi się na maszynie do cięcia na granulat cylindryczny o długości 2–3 mm. Otrzymany odporny na ścieranie granulat zawiera 20% pigmentu, 30% kopoliestru Dynapol L 206 i 50% politereftalanu etylenowego i jest odpowiedni do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych.

Przykład IX. W ugniatarce laboratoryjnej (pojemność użytkowa 0,5 litra) zagniata się w ciągu 5 godzin w temperaturze 85–90° następującą mieszaninę: 48 części kopoliestru na bazie kwasu tereftalowego/kwasu izoftalowego/kwasu azelainowego — 1,4-butanodiolu/glikolu dwuetylenowego (temperatura topnienia 135–150°), 32 części fioletowego pigmentu Colour Index Pigment Violet 23, 160 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 43 części alkoholu dwuacetonowego.

Następnie zagniatą masę ochładza się do temperatury 50° i rozkłada na drobny granulat przez dodanie 30 części lodu. Granulat ten przenosi się do 3000 części wody o temperaturze 60–65° i tak otrzymaną zawiesinę miesza się przez kilka godzin, po czym filtruje a płacek filtracyjny przemywa się w celu usunięcia soli i rozpuszczalnika oraz suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60–70°; 200 części wysuszonego preparatu miesza się z 200 częściami sproszkowanego politereftalanu etylenowego.

Mieszaninę tę suszy się w suszarni próżniowej w temperaturze 60–70°, przetapia w wylączarce ślimakowej (temperatura od 180 do 260°) i przerabia na drut o średnicy 3 mm. Drut ten tnę się na krajarki na fioletowy granulat cylindryczny o długości 2–3 mm. Granulat ten ma następujący skład: 20% pigmentu, 30% kopoliestru i 50% politereftalanu etylenowego. Nadaje się on bardzo

dobrze do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych.

Przykład X. W ugniatarce laboratoryjnej umieszcza się następującą masę do zagniatania: 32 części żółtego pigmentu Colour Index Pigment Yellow 129, 48 części produktu o nazwie handlowej Vesturit BL 950 (liniowy nasycony kopolimer, Chemischen Werke Hüls, temperatura topnienia 100—150°), 160 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 29 części alkoholu dwuacetonowego.

Po zagniataniu trwającym 4 godziny (temperatura masy 85—88°) ochładza się ją do temperatury 50° i rozkłada na drobny granulát przez dodanie około 40 części lodu. Granulat ten przenosi się do 4000 części wody o temperaturze około 70°, miele w młynie koloidalnym na drobnoziarnisty, o jednakowych wymiarach granulát i filtruje.

Placek filtracyjny przemywa się dla usunięcia soli i rozpuszczalnika. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70° 200 części otrzymanego drobnego granulátu miesza się z 200 częściami sproszkowanego politereftalanu etylenowego. Mieszaninę tę suszy się w warunkach podanych w przykładzie IX i przerabia w wylączarce ślimakowej w temperaturze od 180 do 260° na drut. Drut ten kroi się na maszynie do cięcia na żółty granulát cylindryczny o długości 2—3 mm, który nadaje się znakomicie do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych. Skład granulátu: 20% pigmentu, 30% kopoliestru Vesturit BL 950 i 50% politereftalanu etylenowego.

Przykład XI. 32 części żółtego pigmentu Colour Index Pigment Yellow 110, 48 części kopoliestru Vesturit BL 951 (nazwa handlowa produktu Chemischen Werke Hüls, temperatura topnienia 90—140°), 128 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 25,6 części alkoholu dwuacetonowego zagniata się w ugniatarce laboratoryjnej w temperaturze 85—90° w ciągu 4 godzin.

Następnie zagniataną masę ochładza się i w temperaturze około 50° dodaje się 30 części lodu, dzięki czemu następuje rozkład na drobne granulki. Granulki te dysperguje się w 4000 części wody o temperaturze około 60° i miele w młynie koloidalnym na równomierny wymiarowo, drobny granulát, który filtruje się a placek filtracyjny prze mywa dla usunięcia soli i rozpuszczalnika. Następnie suszy się go pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70° i 150 części otrzymanego granulátu miesza ze 150 częściami zmielonego politereftalanu etylenowego. Mieszaninę tę po wysuszeniu (suszarnia próżniowa, 60—70°) przetapia się w wylączarce ślimakowej (temperatura 180—260°) na drut o średnicy 3 mm. Drut ten kroi się w maszynie do cięcia na żółty granulát cylindryczny o długości 2—3 mm. Granulat ten można stosować z bardzo dobrymi wynikami do barwienia włókien poliestrowych sposobem opisanym w przykładzie VII. Skład granulátu: 20% pigmentu, 30% kopoliestru Vesturit BL 951 i 50% politereftalanu etylenowego.

Przykład XII. W ugniatarce laboratoryjnej o pojemności użytkowej 0,5 litra, zaopatrzonej w system grzejny i chłodzący, ugniata się w ciągu 5 godzin w temperaturze około 85° następują-

cą mieszaninę: 32 części żółto-pomarańczowego pigmentu chinofalconowego o wzorze przedstawionym na rysunku, 48 części kopoliestru Dynapol L 205 (produkt handlowy firmy Dynamit Nobel AG: liniowy kopoliester na bazie aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i alifatycznych dioli; średnia masa cząsteczkowa około 15 000; temperatura topnienia 85—135°), 160 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 25,6 części alkoholu dwuacetonowego.

Po zakończeniu ugniatania masę ochładza się i w temperaturze około 55° dodaje do niej 30 części lodu, przy czym następuje rozkład na drobne granulki, które dysperguje się w 4000 częściach wody o temperaturze 60°. Zawiesinę tę przerabia się w młynie koloidalnym, otrzymując równomierny, drobny granulát, z którego po filtrowaniu odmywa się sól i rozpuszczalnik. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70° 100 części tego granulátu miesza się z 300 częściami zmielonego politereftalanu etylenowego i mieszaninę tę suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°.

Otrzymany preparat przetapia się w laboratoryjnej wylączarce ślimakowej w temperaturze od 180 do 260° na drut (średnica 3 mm). Drut ten tnę się na granulát cylindryczny o długości 2—3 mm, który można stosować do barwienia włókien poliestrowych sposobem opisanym w przykładzie VII. Skład preparatu: 10% pigmentu, 15% kopoliestru Dynapol L 205 i 75% politereftalanu etylenowego.

Przykład XIII. W ugniatarce laboratoryjnej stapia się 48 części alifatycznego poliestru na bazie kwasu sebacynowego i heksanodiolu o średniej masie cząsteczkowej 1550 i temperaturze topnienia około 70—82°.

Do tego stopu dodaje się 125,5 części pozostałości — placeka filtracyjnego (z wodnej zawiesiny) pomarańczowego pigmentu Colour Index Pigment Orange 43 o zawartości suchej masy 25,5% i mieszaninę ugniata się w temperaturze 87° tak długo, aż oddzielona woda jest całkowicie klarowna i bezbarwna. Dodaje się 40 części lodu i dalej ugniata w obecności całkowitej ilości wody (oddzielonej od zagniatanej masy względnie dodanej w postaci lodu) przy jednoczesnym chłodzeniu, przy czym zagniatana masa rozpada się na drobne granulki.

Granulat ten suszy się (zmniejszone ciśnienie, temperatura 50°); 100 części tego granulátu miesza się z 1233 częściami sproszkowanego politereftalanu etylenowego i mieszaninę tę, po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50°, przerabia się w laboratoryjnej jednolawowej wylączarce ślimakowej (temperatura 180—260°) na drut o średnicy 3 mm, który rozdrabnia się na maszynie do cięcia na granulát cylindryczny o długości około 3 mm. Granulat ten można stosować ze znakomitymi wynikami do barwienia podczas przedzenia włókien poliestrowych sposobem opisanym w przykładzie VII, uwzględniając niższą zawartość pigmentu wynoszącą 3%. Granulat ma następujący skład: 3% pigmentu, 4,5% poliestru alifatycznego i 92,5% politereftalanu etylenowego.

Przykład XIV. W laboratoryjnej ugniatarce, zaopatrzonej w układ grzejny i chłodzący, umieszcza się 48 części kopolimeru Vesturit BL 952 (patrz przykład III) i 192 części cykloheksanonu. Po otrzymaniu klarownego roztworu dodaje się w temperaturze 88° 125, 5 części sprasowanej masy pomarańczowego pigmentu Colour Index Pigment Orange 43, określonej w przykładzie XIII, i ugniata się tak długo, aż stopniowo wydzielająca się woda jest całkowicie klarowna i bezbarwna. Następnie wodę oddziela się, a masę ochładza się i usuwa z niej wodę i rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°.

Następnie twardą masę kruszy się i miele; 100 części zmielonego preparatu miesza się ze 100 częściami zmielonego politereftalanu etylenowego. Mieszaninę tę suszy się (zmniejszone ciśnienie, temperatura 60—70°) i przetapia w wylączarce ślimakowej w temperaturze od 180 do 260° na drut, który przerabia się na maszynie do cięcia na granulaty (wymiały: średnica 3 mm, długość 2—3 mm), który nadaje się znakomicie do barwienia w masie włókien poliestrowych. Skład granulatu: 20% pigmentu, 30% kopolimeru Vesturit BL 952 i 50% politereftalanu etylenowego.

Przykład XV. W ugniatarce laboratoryjnej ugniata się w ciągu 4 godzin w temperaturze 90° następującą mieszaninę: 32 części fioletowego pigmentu Colour Index Pigment Violet 19, 48 części kopolimeru Dynapol L 206 (patrz przykład I), 128 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 25,6 części alkoholu dwuacetonowego. Ugniecioną masę rozkłada się przez dodanie 30 części lodu przy równoczesnym chłodzeniu, przenosi do wody i miele na młynie koloidalnym na drobny granulaty. Granulaty ten dysperguje się w 3000 częściach wody o temperaturze około 60°, miesza się w ciągu 1 godziny utrzymując podaną temperaturę, filtruje a stałą pozostałość przemywa się dla usunięcia soli i rozpuszczalnika, po czym suszy w suszarni próżniowej w temperaturze 60—70°; 50 części drobnego granulatu miesza się ze 150 częściami zmielonego politereftalanu etylenowego. Mieszaninę tę suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70° i przerabia na wylączarce ślimakowej w temperaturze od 180 do 260° na gładki drut, który rozdrabnia się na maszynie do cięcia na granulaty o długości 2—3 mm (średnica około 3 mm). Skład tego granulatu: 10% pigmentu, 15% kopolimeru Dynapol L 206 i 75% politereftalanu etylenowego.

Przykład XVI. 15 części czerwonego pigmentu Colour Index Pigment Red 166, 17 części surowego kompleksu miedziowego β-ftalocyjaniny, 48 części alifatycznego poliestru (baza: kwas sebacynowy/glikol etylenowy, masa cząsteczkowa około 4000—5000, temperatura topnienia około 72—81°), 190 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 55,6 części alkoholu dwuacetonowego zagniata się przez 4 godziny w temperaturze 60° w ugniatarce laboratoryjnej. Następnie masę ochładza się i rozkłada na drobny granulaty przez dodanie 40 części lodu. Granulaty ten dysperguje się w 4000 częściach wody i miele w młynie koloidalnym na drobny granulaty, który filtruje się i prze-

mywa dla usunięcia soli i rozpuszczalnika. Granulaty suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50°, a następnie miesza 50 częściami granulatu z 350 częściami sproszkowanego politereftalanu etylenowego. Mieszaninę tę suszy się i przetapia na wylączarce ślimakowej (180—260°) na drut, który rozdrabnia się na granulaty. Skład tego granulatu: 5% pigmentu, 7,5% alifatycznego poliestru, 87,5% politereftalanu etylenowego. Za pomocą tego granulatu można barwić włókna poliestrowe w masie na ciekawy odcień błękitu marynarskiego.

Przykład XVII. W ugniatarce laboratoryjnej o pojemności użytkowej 0,5 litra, zaopatrzonej w układ grzania i chłodzenia, zagniata się przez 4 godziny w temperaturze 88° 32 części czerwonego pigmentu Colour Index Pigment Red 224, 48 części kopolimeru Vesturit BL 952 (patrz przykład III), 160 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 25,6 części alkoholu dwuacetonowego. Masę ochładza się i dodaje do niej 30 części lodu, otrzymując stosunkowo drobny granulaty, który miesza się z wodą i miele w młynie koloidalnym na jednolicie drobny granulaty. Po filtracji odmywa się sól i rozpuszczalnik i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°; 100 części wysuszonego granulatu miesza się ze 100 częściami zmielonego politereftalanu etylenowego. Mieszaninę tę, po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°, przetapia się na wylączarce ślimakowej (temperatura od 180 do 260°) na druty, które przerabia się na granulaty na maszynie do cięcia. Nadaje się on znakomicie do barwienia włókien poliestrowych w masie. Skład granulatu: 20% pigmentu, 30% kopolimeru Vesturit BL 952 i 50% politereftalanu etylenowego.

Przykład XVIII. W temperaturze 85° w ciągu 4 godzin przerabia się następującą masę do zagniatania: 32 części brązowego pigmentu Colour Index Pigment Brown 26, 48 części kopolimeru Dynapol L 206 (patrz przykład I), 160 części drobno zmielonego chlorku sodowego i 25,6 części alkoholu dwuacetonowego. Następnie dodaje się, oziębiając, 30 części lodu, przez co następuje rozkład zagniatanej masy na drobny granulaty.

Granulaty ten miele się w zawiesinie wodnej w młynie koloidalnym i sący. Pozostałość po filtracji, z której odmyto sól i rozpuszczalnik, suszy się (zmniejszone ciśnienie, 60—70°) i 100 części wysuszonego preparatu miesza się ze 100 częściami kopolimeru o temperaturze topnienia od 185 do 200° (kwas tereftalowy/kwas izoftalowy/kwas azelainowy — glikol etylenowy).

Mieszaninę tę suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70° i przerabia w wylączarce ślimakowej w temperaturze od 150 do 230° na drut, który rozdrabnia się na maszynie do cięcia. Otrzymany granulaty wykazuje następujący skład: 20% pigmentu, 30% kopolimeru Dynapol L 206 i 50% kopolimeru o wyższej temperaturze topnienia. Nadaje się on znakomicie do barwienia włókien poliestrowych w masie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania preparatu pigmentowego

do barwienia poliestrów liniowych w masie, **znamienny tym**, że z 20 do 80 części pigmentu i 80 do 20 części poliestru o temperaturze topnienia od 60 do 160°C przygotowuje się przez zagniatanie z solą i rozpuszczalnikiem lub w procesie fluszo-

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że koncentrat wstępny przygotowuje się z 40 do 60 części pigmentu i 60 do 40 części poliestru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że koncentrat wstępny stapia się i granuluje z dają-

cym się prząść poliestrem w takiej ilości, że granulaty zawiera 3 do 30% wagowych pigmentu.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że koncentrat wstępny stapia się i granuluje z dającym się prząść poliestrem w takiej ilości, że granulaty zawiera 5 do 25% wagowych pigmentu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliester stosuje się poliester zawierający 25—30% molowych reszt kwasu tereftalowego i 20—25% molowych reszt kwasu azelainowego lub równą wagowo ilość reszt alifatycznego kwasu dwukarboksylowego o 4—12 atomach węgla i 50% molowych reszt butanodiolu i glikolu dwuetylenowego lub trójetylenowego w stosunku 15:1 do 5:1.

