



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 237 760** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **D 01 F 2/02, 1/04, C 08 J**
5/18, D 06 P 3/60

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2002105616/04, 08.08.2000

(24) Дата начала действия патента:
08.08.2000ii.1-13

(30) Приоритет: 10.08.1999 АТ А 1376/99

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2003

(45) Дата публикации: 10.10.2004

(56) Ссылки: WO 9627638 A, 12.09.1996. WO 9627035 A, 06.09.1996. WO 9858015 A, 23.12.1998. US 4246221 A, 20.01.1981. RU 2142523 C1, 10.12.1999. RU 2070948 C1, 27.12.1996.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 11.03.2002

(86) Заявка РСТ:
АТ 00/00216 (08.08.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/11121 (15.02.2001)

(98) Адрес для переписки:
119034, Москва, Пречистенский пер., 14, стр. 1, 4-й этаж, "Гоулингз Интернэшнл, Инк.", пат.пов. В.А.Клюкину

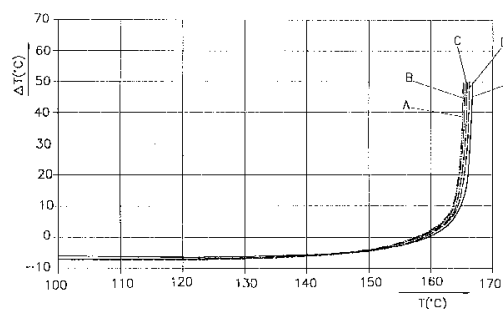
(72) Изобретатель: РЮФ Хартмут (АТ)

(73) Патентообладатель:
ЛЕНЦИНГ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (АТ)

(74) Патентный поверенный:
Клюкин Вячеслав Александрович

(54) **ОКРАШЕННОЕ ФОРМОВАННОЕ ИЗДЕЛИЕ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

(57) Изобретение относится к новым окрашенным формованным изделиям из целлюлозы, в частности к волокнам или пленкам. Изделия, содержащие краситель на основе окиси титана или шпинели $MgAl_2O_4$, содержащий тяжелые металлы, получают аминоксидным способом. Снижается температура самопроизвольного разогрева раствора целлюлозы в окиси третичного амина максимум на $10^{\circ}C$, в частности максимум на $5^{\circ}C$. 3 н. и 10 з.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг. 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 237 760** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **D 01 F 2/02, 1/04, C 08 J**
5/18, D 06 P 3/60

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002105616/04, 08.08.2000

(24) Effective date for property rights:
08.08.2000 cl. 1. 1-13

(30) Priority: 10.08.1999 AT A 1376/99

(43) Application published: 20.09.2003

(45) Date of publication: 10.10.2004

(85) Commencement of national phase: 11.03.2002

(86) PCT application:
AT 00/00216 (08.08.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/11121 (15.02.2001)

(98) Mail address:
119034, Moskva, Prechistenskij per., 14,
str. 1, 4-j ehtazh, "Goulingz Internehshnl,
Ink.", pat.pov. V.A.Kljukinu

(72) Inventor: RJuF Khartmut (AT)

(73) Proprietor:
LENTsING AKTsiENGEZEL'ShAFT (AT)

(74) Representative:
Kljukin Vjacheslav Aleksandrovich

(54) **DYED MOLDED CELLULOSE PRODUCT**

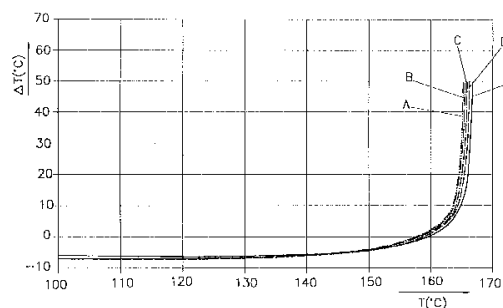
(57) Abstract:

FIELD: cellulose materials.

SUBSTANCE: heavy metals-containing cellulose products, such as fibers or films, containing dye based on titanium oxide or spinel ($MgAl_2O_4$) are prepared using amine oxide method.

EFFECT: reduced spontaneous heating of cellulose solution by up to $10^\circ C$.

13 cl, 2 dwg, 3 ex



Фиг. 1

Настоящее изобретение относится к новым окрашенным формованным изделиям из целлюлозы и способу их производства.

Для целей настоящего описания и формулы изобретения термин "формованное изделие" означает, в частности, волокна и пленки. Там, где в дальнейшем упоминается "волокно", под этим подразумеваются волокна, пленки, а также прочие формованные изделия.

В настоящее время крашение синтетических волокон, например полиамидного и полиэфирного волокон, а также вискозного волокна в массе (в прядильном растворе) стало общепринятой практикой. Для крашения в массе применяются исключительно такие пигменты, которые поставляются на рынок в основном в виде фирменных гранулятов или мучнистых продуктов.

Как правило, пигменты диспергируют в полимерном расплаве или массе. При окрашивании вискозы способом крашения в массе пигментные препараты в дозированных количествах добавляют порциями или непрерывно к главной линии подачи вискозы.

Среди прочих преимуществ крашения в массе можно указать следующие:

- Можно получать большие партии изделий одного цветового оттенка.
- Окрашенное изделие имеет высокую устойчивость к мокрым видам обработки.
- Отпадает необходимость в применении обычных технологий крашения, что экономит энергию, сырье (химикалии, воду) и сокращает объем сточных вод.
- Нет потерь красителя.
- Нет проблем со склеиванием (образованием полос) при крашении.
- Достигается однородное распределение красителя в волокне и поэтому равномерное прокрашивание.
- При дозировании красителя в формуемую массу в процессе прядения возможны быстрые изменения оттенков цвета.

В качестве альтернативы вискозному способу в последние годы был описан ряд способов, предусматривающих растворение целлюлозы без образования производных в органическом растворителе, комбинации органического растворителя с органической солью или в водных солевых растворах. Целлюлозные волокна, получаемые из таких растворов, получили по спецификации BISFA (Международного бюро стандартизации искусственных волокон) родовое наименование "лиоселл". Лиоселлом BISFA называет целлюлозное волокно, получаемое способом химического прядения из органического растворителя. Под "органическим растворителем" BISFA подразумевает смесь органического реагента с водой.

Известным способом производства волокон типа лиоселл является так называемый аминоксидный способ. Согласно этому способу из суспензии целлюлозы в водной окиси третичного амина, предпочтительно N-метилморфолин-N-оксида (NMMO), путем выпаривания избытка воды получают раствор целлюлозы, который затем экструдировать посредством фильеры. Полученные волокна направляют через воздушный зазор в осадительную ванну,

промывают и сушат. Такой способ описан, например, в US-A-4246221.

Благодаря принципиальным преимуществам крашения в массе предпринимались попытки разработать способ крашения в массе для волокон типа лиоселл. При этом оказалось, что реализация крашения в массе в аминоксидном способе сопряжена с несколькими проблемами.

Так, вследствие использования рециркуляции в аминоксидном способе может иметь место скопление пигментов, красителей и добавок (например, из пигментных препаратов). Термическая нестабильность аминоксидных растворов целлюлозы также обуславливает очень узкий выбор красителей. Кроме того, нужно учитывать проблемы с проведением прядения из-за слипшихся частиц пигментов.

В описании австрийского патента на полезную модель AT-GM 002207 U1 отмечается, что красители, подходящие для крашения в массе волокон типа лиоселл, должны более чем на 95% по массе относительно первоначально введенного красителя или его исходного продукта нерастворимыми в целлюлозном растворе и что металлсодержащие красители не следует добавлять в суспензию до приготовления раствора, однако, если они в достаточной степени нерастворимы, вполне можно добавлять в прядильный раствор.

В таблице 1, приведенной в AT-GM 002207 U1 в качестве нерастворимого пигмента указан краситель Sandorin Blue 2 GLS20 (Сандорин синий). Этот краситель содержит тяжелый металл медь.

В результате исследований, проведенных авторами настоящего изобретения, было установлено, что такие пигменты, несмотря на их самую по себе достаточную нерастворимость, непригодны для использования в окиси амина из-за снижения термостабильности целлюлозного раствора. Вместе с тем, существует потребность в обеспечении возможности крашения в массе при осуществлении аминоксидного способа с применением красителей из широкого круга красителей, содержащих тяжелые металлы.

Классическими неорганическими пигментами в желтой и оранжевой областях, которые экологически небезопасны, являются сульфид кадмия и хромат свинца. Другие пигменты экологически безопасны, как например природные и синтетические окиси железа, которые широко используются в областях от желтого/красного/коричневого до черного цвета. Однако известно, что железо сильно снижает термостабильность аминоксидных растворов целлюлозы.

Известно применение для целлюлозных волокон двуокиси титана. Однако в отличие, например, от использования двуокиси титана в лакокрасочной промышленности, в случае целлюлозных волокон она используется не в качестве красителя (белый пигмент), а для матирования, т.е. для уменьшения глянцевого блеска. Такое применение двуокиси титана в аминоксидном способе описано в WO-A-96/27638.

Задачей настоящего изобретения является создание окрашенных формованных изделий из целлюлозы, в частности, окрашенных в областях желтого, оранжевого, красного и коричневого цветов, которые

можно производить аминоксидным способом с крашением в массе и с использованием красителей, содержащих тяжелые металлы.

Согласно изобретению эта задача решается использованием для крашения в массе красителя, который в соответствии с описываемым ниже тестом на термостабильность снижает температуру самопроизвольного разогрева формовочной массы или прядильной массы, т.е. раствора целлюлозы в окиси третичного амина, максимум на 10°C, в частности максимум на 5°C. Было установлено, что в аминоксидном способе можно применять даже красители, содержащие тяжелые металлы, если они отвечают этому критерию.

У предложенных окрашенных формованных изделий из целлюлозы содержание красителя, содержащего тяжелые металлы, составляет от 0,20 до 10% по массе, предпочтительно от 2,0 до 5,0% по массе, по отношению к целлюлозе.

В качестве красителя особенно подходит краситель на основе окиси титана или шпинели ($MgAl_2O_4$), в котором титан частично и, соответственно, магний - частично или полностью - замещен одним или несколькими тяжелым(и) металлом(ами).

Далее, в основе изобретения лежит неожиданно установленный факт того, что определенные неорганические цветные пигменты из группы так называемых "комплексных неорганических цветных пигментов", которые содержат тяжелые металлы, не ухудшают термостабильность раствора целлюлозы в аминоксиде и поэтому очень хорошо подходят для использования в аминоксидном способе.

Прежде всего, применение таких красителей позволяет решить вышеописанную проблему крашения в желтый цвет.

На основании известного уровня техники пришлось бы собственно исходить из того, что все тяжелые металлы, ионы которых имеют две или более степени окисления, в аминоксидном способе оказывают отрицательное влияние на термостабильность системы. Поскольку это влияние на термостабильность имеет каталитический характер, а катализ, как известно, может вызываться очень малыми концентрациями каталитически активного вещества, возможность использования класса веществ, содержащих тяжелые металлы, в качестве красителя для крашения в массе согласно аминоксидному способу, была совершенно неожиданной.

Согласно книге Х. Эндрисса "Современные цветные пигменты" (H. Endriz, "Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente", Curt R. Vinzenz Verlag, Hannover, 1997) комплексные неорганические цветные пигменты делятся на две группы:

- рутиловые пигменты:

это окиси титана, в которых титан частично замещен тяжелыми металлами;

- шпинелевые пигменты:

к ним относятся многочисленные соединения, принципиальной структуры $A-B_2O_4$. Многие из этих пигментов, как например пигменты типа $A-Fe_2O_4$, не подходят для использования в аминоксидном способе.

Однако было неожиданно установлено,

что пигменты на основе шпинели ($MgAl_2O_4$), в которых Mg частично или даже полностью замещен хромофорными тяжелыми металлами, хорошо подходят для использования в аминоксидном способе. Здесь и вообще в связи с настоящим изобретением слово "шпинель" означает минерал шпинель, характеризуемый химической формулой $MgAl_2O_4$.

Тяжелый(е) металл(ы) в целесообразном варианте изобретения выбран(ы) из группы, состоящей из никеля, хрома, марганца, сурьмы и кобальта, и предпочтительно находит(ят)ся в окисной форме.

В отношении окисей титана с примесью окисей тяжелых металлов речь предпочтительно идет о так называемых рутиловых пигментах. В рутиловых пигментах рутиловая решетка двуокиси титана поглощает окись никеля (II) или окись хрома (III) или окись марганца (II), являющиеся хромофорными компонентами, а также, например, окись сурьмы (V) или окись ниобия (V) для выравнивания валентности, с достижением средней валентности, равной четырем, как у титана, см. Ф.Хунд, "Прикладная химия" (F. Hund, Angew. Chemie 74, 23 (1962)).

Поэтому предпочтительные формы предложенных окрашенных формованных изделий из целлюлозы отличаются тем, что они содержат краситель на основе окиси титана, в котором окись титана частично замещена окисью никеля (II), окисью хрома (III) или окисью марганца (II), а также окисью сурьмы (V).

В другой предпочтительной форме окрашенные формованные изделия из целлюлозы содержат краситель на основе шпинели ($MgAl_2O_3$), в котором магний частично или полностью замещен кобальтом.

При внедрении в решетку основного минерала окиси металлов теряют свои изначальные химические, физические и физиологические свойства. Никель-титан желтый - это пигмент лимонного цвета. Цвет хром-титана желтого меняется от легкого до среднего бледного коричневатого-желтого в зависимости от температуры обжига и размера частиц. Более подробные сведения о пигментах, применяющихся в соответствии с изобретением, содержатся в книге Х. Эндрисса "Современные цветные пигменты" (см. выше).

Ниже приводятся примеры подходящих пигментов этого рода со своими цветовыми индексами. Такие пигменты производятся, например, компанией BASF Aktiengesellschaft, Людвигсхафен, ФРГ, под перечисленными ниже торговыми наименованиями:

Цветовой индекс (CI) пигмент	Примесь к двуокиси титана	Торговое наименование BASF
CI пигмент желтый 53/77788	Никель / сурьма	Sicotan желтый K 1011
CI пигмент желтый 24/77310	Хром / сурьма	Sicotan желтый K 2011 FG
CI пигмент желтый 24/77310	Хром / сурьма	Sicotan желтый K 2011
CI пигмент желтый 24/77310	Хром / сурьма	Sicotan желтый K 2107
CI пигмент желтый 24/77310	Хром / сурьма	Sicotan желтый K 2112
CI пигмент желтый 164/77839	Марганец / сурьма	Sicotan коричневый K 2711

Указанные пигменты, несмотря на высокое содержание в них тяжелых металлов, являются безопасными в токсикологическом отношении. Хром/никель/марганец/сурьма в пигменте не обладают биологической активностью. Поэтому эти пигменты также разрешены к применению в упаковочных материалах для пищевых продуктов.

Предложенное окрашенное формованное

изделие из целлюлозы предпочтительно является волокном или пленкой и предпочтительно изготовлено аминоксидным способом.

Изобретение также относится к способу производства предложенных окрашенных формованных изделий из целлюлозы, в котором раствор целлюлозы в водной окиси третичного амина формируют посредством формовочного инструмента, в частности фильеры, и направляют через воздушный зазор в осадительную ванну для осаждения растворенной целлюлозы, причем в раствор целлюлозы и/или исходное вещество раствора целлюлозы добавляют краситель. Предложенный способ отличается тем, что добавляют краситель, содержащий тяжелые металлы, который в соответствии с описанным ниже тестом на термостабильность снижает температуру самопроизвольного разогрева раствора целлюлозы в окиси третичного амина максимум на 10°C, в частности максимум на 5°C.

Предпочтительно в предложенном способе добавляют краситель на основе окиси титана или шпинели ($MgAl_2O_4$), в котором титан замещен частично и, соответственно, магний замещен частично или полностью одним или несколькими тяжелым(и) металлом(ами).

Изобретение также относится к применению содержащего тяжелые металлы красителя, который в соответствии с описанным ниже тестом на термостабильность снижает температуру самопроизвольного разогрева раствора целлюлозы в окиси третичного амина максимум на 10°C, в частности максимум на 5°C, в качестве красителя для формованных изделий из целлюлозы.

Предпочтительно в качестве красителя для формованных изделий из целлюлозы применяется окись титана или шпинель ($MgAl_2O_4$), причем титан замещен частично и, соответственно, магний замещен частично или полностью одним или несколькими тяжелым(и) металлом(ами).

Настоящее изобретение описывается более подробно на приведенных ниже примерах.

Пример 1

Влияние различных красителей, используемых согласно изобретению, на термостабильность прядильных масс с NMMO.

Протестированные красители:

A: CI пигмент желтый 53/77788 (Sicotan желтый K 1011)

B: CI пигмент желтый 24/77310 (Sicotan желтый K 2011)

C: CI пигмент желтый 164/77899 (Sicotan коричневый K 2711)

D: CI пигмент синий 28/77346 (Sicopal синий K 6310; производитель: BASF AG, Людвигсхафен, ФРГ); шпинелевый пигмент на основе $MgAl_2O_4$, в котором магний полностью замещен кобальтом.

Описание исследований (тест на термостабильность):

Исследования проводились с аппаратом Sikarex (модель Sikarex TSC 512, производитель: System-Technik AG, Рюшликон, Швейцария). При этом прядильная

масса с NMMO на аппарате Sikarex подвергается нагреву по заданной температурной программе до тех пор, пока не начнется экзотермическая реакция (распад прядильной массы).

5 Тонкоизмельченная прядильная масса из 13,5 мас.% целлюлозы, 75 мас.% NMMO и 11,5 мас.% воды, в которую было гомогенным образом введено 5 мас.% (по отношению к целлюлозе) соответствующего красителя A, B, C или D, была развешена 11,5-граммовыми порциями в стеклянную тару для автоклава Sikarex и подвергнута в нем ступенчатому изотермическому эксперименту. При этом на первой стадии проводили нагрев со скоростью 60°C/ч до 90°C, после чего следовала фаза стабилизации, на которой скорость нагрева изменяли до 6°C/ч. В дальнейшем, на второй стадии, нагрев выполняли при этой скорости нагрева до 180°C. Измерялась также температура самой прядильной массы в аппарате Sikarex.

20 В целях сравнения на аппарате Sikarex в тех же условиях исследовали также прядильную массу с NMMO, в которую краситель не вводился (масса E, с характеристикой, не измененной добавлением красителя).

25 Измеренные температурные характеристики для разных масс A - E представлены на фиг.1, где на оси абсцисс нанесена температура нагревательной рубашки T в °C, а на оси ординат - разность температур между исследуемым образцом и нагревательной рубашкой DT в °C.

30 Под "температурой самопроизвольного разогрева" понимается та температура нагревательной рубашки, при которой температура прядильной массы вследствие экзотермической реакции превышает температуру нагревательной рубашки на 10°C. Прядильная масса без добавления красителя (кривая E) имеет температуру самопроизвольного разогрева примерно 165°C. Добавление красителей A, B, C и D снизило температуру самопроизвольного разогрева всего лишь примерно на 2°C.

45 Полученные результаты показывают, что добавление любого из красителей, используемых согласно изобретению, в количестве 5% не оказывает влияния на термостабильность прядильной массы целлюлозы и NMMO.

Пример 2

50 Схема и условия эксперимента соответствовали Примеру 1, но вместо красителей, используемых согласно изобретению, применялись следующие пигменты, содержащие тяжелые металлы:

F: ванадат висмута CI пигмент желтый 184 (Sicopal желтый K 1160 FG)

55 G: фталоцианин меди CI пигмент синий 15:3 (Aquarin синий 3 G; производитель: Tennants Textile Colours Ltd., Белфаст, Северная Ирландия).

60 Результаты эксперимента представлены на фиг.2, где на оси абсцисс нанесена температура рубашки T в °C, а на оси ординат - разность температур между образцом и рубашкой DT в °C.

На фиг.2 видно, что красители F и G снижают температуру самопроизвольного разогрева прядильной массы 165°C (кривая E) до 150°C (кривая F) и 149°C (кривая G)

соответственно. Снижение температуры самопроизвольного разогрева составляет 15 °С и 16 °С соответственно. Таким образом, эти исследованные пигменты в отличие от пигментов, используемых согласно изобретению, катализируют термическую деструкцию прядильной массы и поэтому не подходят в качестве красителя в системе аминоксид-целлюлоза.

Пример 3

Из использовавшихся в Примере 1 образцов прядильной массы, окрашенных красителями А, В, С или D, при температуре 115 °С были спрядены волокна линейной плотностью 1,7 дтекс. При хорошем протекании процесса прядения были получены волокна лимонного (краситель А), коричневатого-желтого (краситель В), коричневого (краситель С) и синего (краситель D) цветов.

Формула изобретения:

1. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы, изготовленное аминоксидным способом, содержащее краситель на основе окиси титана или шпинели - $MgAl_2O_4$, в котором титан частично замещен одним или несколькими тяжелыми металлами, и, соответственно, магний частично или полностью замещен одним или несколькими тяжелыми металлами, причем краситель снижает температуру самопроизвольного разогрева целлюлозного формовочного материала максимум на 10 °С, а содержание красителя, содержащего тяжелые металлы, составляет от 0,20 до 10% по массе по отношению к целлюлозе.

2. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по п.1, отличающееся тем, что краситель, содержащий тяжелые металлы, снижает температуру самопроизвольного разогрева целлюлозного формовочного материала максимум на 5 °С.

3. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по п.1, отличающееся тем, что содержание красителя, содержащего тяжелые металлы, составляет предпочтительно от 2,0 до 5,0% по массе по отношению к целлюлозе.

4. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по пп.1-3, отличающееся тем, что тяжелый(е) металл(ы) выбран(ы) из группы, состоящей из никеля, хрома, марганца, сурьмы и кобальта.

5. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по любому из пп.1-4, отличающееся тем, что тяжелый(е) металл(ы) находят(я)тся в окисной форме.

6. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по п.5, отличающееся тем, что оно содержит краситель на основе окиси титана, в котором окись титана частично замещена окисью никеля (II) и окисью сурьмы (V).

7. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по п.5, отличающееся тем, что оно содержит краситель на основе окиси титана, в котором окись титана частично замещена окисью хрома (III) и окисью сурьмы (V).

8. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по п.5, отличающееся тем, что оно содержит краситель на основе окиси титана, в котором окись титана частично замещена окисью марганца (II) и окисью сурьмы (V).

9. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по п.5, отличающееся тем, что оно содержит краситель на основе шпинели - $MgAl_2O_4$, в котором магний частично или полностью замещен кобальтом.

10. Окрашенное формованное изделие из целлюлозы по любому из пп.1-9, отличающееся тем, что оно является волокном или пленкой.

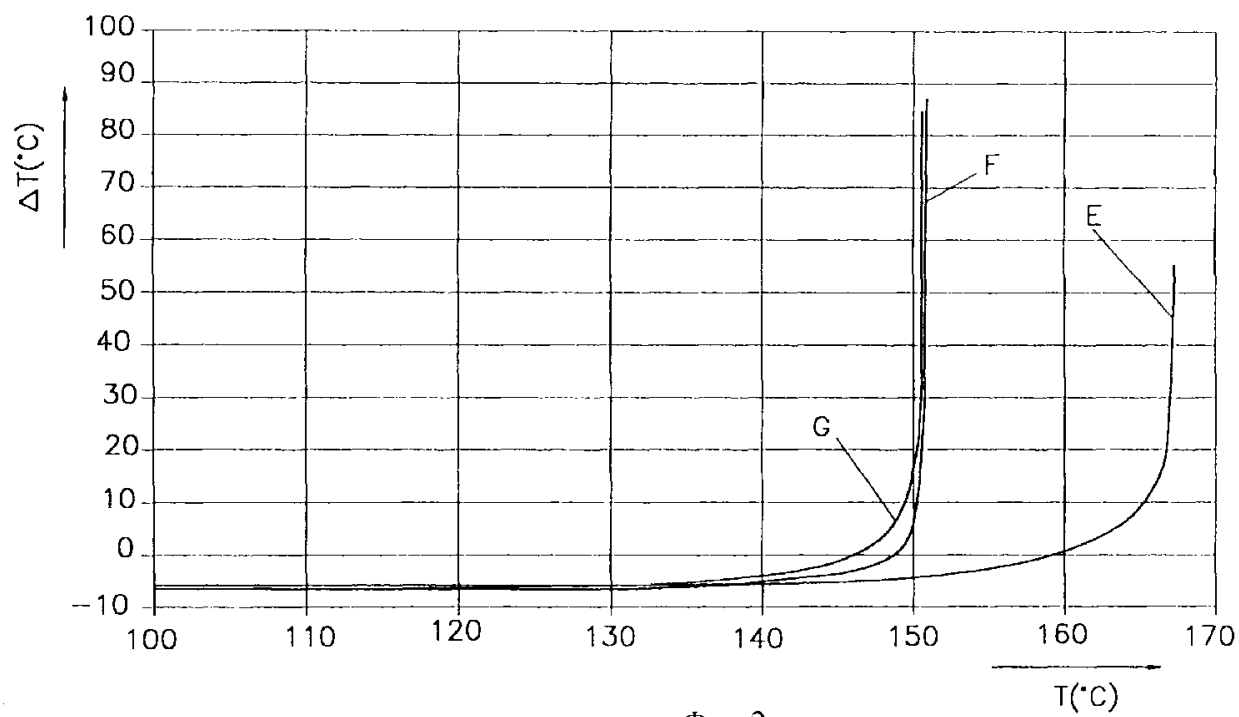
11. Способ производства окрашенных формованных изделий из целлюлозы по любому из пп.1-10, в котором раствор целлюлозы в водной окиси третичного амина формируют посредством формовочного инструмента, в частности, фильеры, и направляют через воздушный зазор в осадительную ванну для осаждения растворенной целлюлозы, причем в раствор целлюлозы и/или исходное вещество раствора целлюлозы добавляют краситель, отличающийся тем, что добавляют содержащий тяжелые металлы краситель на основе окиси титана или шпинели - $MgAl_2O_4$, в котором титан частично замещен одним или несколькими тяжелыми металлами, и, соответственно, магний частично или полностью замещен одним или несколькими тяжелыми металлами, и который снижает температуру самопроизвольного разогрева раствора целлюлозы в окиси третичного амина максимум на 10 °С.

12. Способ производства окрашенных формованных изделий из целлюлозы по п.1, отличающийся тем, что краситель снижает температуру самопроизвольного разогрева раствора целлюлозы в окиси третичного амина максимум на 5 °С.

13. Применение содержащего тяжелые металлы красителя на основе окиси титана или шпинели - $MgAl_2O_4$ в качестве красителя для формованных изделий из целлюлозы, полученный аминоксидным методом.

55

60



Фиг. 2