



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 09 B / 237 457 7 | (22) | 17.02.82 | (45) | 17.08.88 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

|      |                                                                                                                                                                                                                                 |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (71) | VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD                                                                                                                                                                             |
| (72) | Fritsch, Herbert, Dipl.-Chem.; Kunze, Gottfried; Böhm, Charlotte, Dipl.-Chem.; Gliemann, Manfred; Dost, Hermann, Dipl.-Chem.; Keil, Alfred, Dr. Dipl.-Chem.; Mechel, Kurt, Dr. Dipl.-Ing.; Müller, Gerhard; Schmidt, Ingrid, DD |

---

|      |                                                                                       |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| (54) | Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Pigmentpräparationen für Polyacrylnitril |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------|

---

(57) Die Erfindung betrifft den Formulierungsprozeß von pulverförmigen Pigmentfarbstoffen mit pulverförmigem Polyacrylnitril mittels eines Schnellmischers. Das Ziel der Erfindung besteht darin, Pigmentpräparationen für die Massefärbung von Polyacrylnitril herzustellen, die ein müheloses und schnelles Dispergieren der Pigmentpräparation in die Polyacrylnitrillösung zulassen. Das Wesen der Erfindung besteht darin, pulverförmige Pigmentpräparationen durch eine trockene Vermischung von pulverförmigen Pigmenten mit pulverförmigem Polyacrylnitril in einem Schnellmischer herzustellen. Dabei kommt den Bedingungen wie Temperatur, Umlaufgeschwindigkeit des Schnellmischers, Struktur und Teilchengröße von Pigmenten und Polyacrylnitril sowie dem Wassergehalt der Ausgangsstoffe und den Mischungsverhältnissen entscheidende Bedeutung zu. Die Anwendung der Erfindung erfolgt in der farbstoffherstellenden Industrie.

## Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Pigmentpräparationen für die Massgefärbung von Polyacrylnitril und dessen Modifikationen auf der Grundlage von sowohl anorganischen als auch organischen Pigmenten, einschließlich Farbrüßen, und Polyacrylnitril oder Polyacrylnitril-Copolymerisat als Trägermaterial, **gekennzeichnet dadurch**, daß man 35 bis 65 Gew.-% eines pulverförmigen Pigmentes mit einem Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-% und einer Teilchenstruktur, die keine Nadeln und keine Aggregate über 2,5 µm Teilchengröße enthält, und 65 bis 35 Gew.-% des Trägermaterials in Pulverform mit einem Wassergehalt kleiner als 0,8 Gew.-% und einer mittleren Teilchengröße von 40 µm in einem Schnellmischer bei einer Umlaufgeschwindigkeit größer als 40 m/s zwischen 2 und 6 Minuten ohne Zusatz von Wasser bei Temperaturen nicht über 55°C miteinander vermischt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Gemenge aus pulverförmigem Pigment und Polyacrylnitril vor der Behandlung im Schnellmischer gegebenenfalls 1 bis 5 Gew.-% Äthanolamin zugegeben werden.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft den Formulierungsprozeß von Pigmentfarbstoffen (organisch bzw. anorganisch) sowie Farbruß und Trägerpolymer Polyacrylnitril in einem Schnellmischer.

Dieser Formulierungsprozeß führt direkt zur Herstellung von pulverförmigen Pigmentpräparationen für die Massgefärbung von Polyacrylnitril.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen im Herstellungsprozeß als Gelfärbung zu färben, desgleichen auch die Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril mit Pigmentpräparationen.

Der Einsatz von Pigmenten zur Spinnmassefärbung hat u. a. folgende Vorteile:

- höhere Arbeitsproduktivität beim Anwender
- hohe Farbechtheiten (besonders Lichtechtheiten)
- keine Verschmutzung von Gewässern und Luft

Der Einsatz von Pigmenten für die Spinnmassefärbung von PAN setzt voraus, daß diese in feiner Dispersion in die Spinnmasse einzuarbeiten sind. Dazu sind spezifische Präparationen erforderlich, deren Herstellung in verschiedenen Patenten beschrieben wird:

- DE-AS 1225858 beschreibt die Mischung von Pigment, Polyvinylacetat, Diacetonalkohol und Wasser in einem Doppelmuldenknetter während 6 Stunden bei 50°C mit diversen Zusätzen.
- DD-PS 62443 verwendet eine Perlmühle zum Vermischen von Pigment und PAN in wäßriger Phase unter Zusatz oberflächenaktiver Stoffe.
- DE-AS 2148347 beinhaltet ein Verfahren, bei dem feindisperses PAN in wäßriger Phase bei der Pigmentsynthese zugesetzt wird.
- DE-OS 2027537 vermischt in einem Knetter Pigment, spezifisches Harz aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, NaCl bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Dimethylsulfoxid und Wasser.
- DE-AS 2113090 verwendet einen Werner-und-Pfleiderer-Mischer zur Naßmahlung von Pigment und eines Mischpolymerisates unter Zusatz oberflächenaktiver Mittel. Die Vermischung der Komponenten in einer Perlen- oder Sandmahlvorrichtung ist möglich.
- DE-AS 2436165 beschreibt ein Verfahren, bei dem in einem Knetter das Farbpigment mit Harz (vorwiegend Kolophoniumtyp) einer Substanz mit aktivem Wasserstoff, einem anorganischen Salz und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel vermischt wird.
- DE-AS 1925228 beschreibt die Herstellung eines Pigmentkonzentrates mittels Kugelmühle (8–16 Stunden) und Zusätzen von Harz und organischen Basen.

Die aufgeführten Verfahren haben folgende Verfahrensstufen gemeinsam:

- Die Ausgangssubstanzen, wie Pigmente, Trägermaterial und andere Hilfsstoffe müssen in die flüssige Verarbeitungsphase überführt werden.
- Zur Einarbeitung und Zerkleinerung muß eine sehr kostspielige Technologie eingesetzt werden, z. B. Perlmühlen, Knetapparate, Trockenanlagen, Stiftmühlen.
- Nach dem Formulierungsvorgang muß die gewonnene Masse von den Hilfsstoffen durch Auswaschen befreit werden.
- Der Preßkuchen der Pigmentpräparation muß anschließend getrocknet und pulverisiert werden.

- Die Pigmentpräparationen erfordern einen hohen technischen und energetischen Aufwand.
- Die Bearbeitungszeiten gehen bis zu 15 h Mischarbeit zusätzlich des Zeitaufwandes für die Trocknung.

Die Mängel dieser technischen Lösungen sind:

- Arbeiten von Trocken zu Naß und wieder Trocknen
- Verwendung unterschiedlichster Zusätze, welche
  - hohen technischen und energetischen Aufwand sowie
  - sehr lange Bearbeitungszeitenerfordern und durch einen Waschprozeß wieder entfernt werden müssen.

### **Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpräparationen zu finden, das die o. g. Nachteile des Standes der Technik, wie

- Überführung der Pigmente, Trägerstoffe und anderer Hilfsmittel in die flüssige Verarbeitungsphase
- aufwendige Zerkleinerungstechnologie
- risikoreicher Trocknungsprozeß
- hoher technischer und energetischer Aufwand
- hoher Zeitaufwand

überwindet und dennoch zu Pigmentpräparationen führt, die ein schnelles Dispergieren in der Polyacrylnitrillösung zulassen.

### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Es wurde gefunden, daß die genannten Nachteile völlig beseitigt werden können, wenn die Formulierung durch trockene Vermischung in einem Schnellmischer vorgenommen wird.

Im einzelnen verfährt man so, daß pulverförmiges Pigment mit pulverförmigem Polyacrylnitril oder Polyacrylnitril-Copolymerisat als Trägermaterial in einem Schnellmischer bei einer Temperatur nicht über 55°C gemischt wird. Die Umlaufgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges im Schnellmischer darf nicht unter 40 m/s liegen. Die Mischzeit beträgt 2 bis 6 Minuten.

Bei der Formulierung werden die Pigmentagglomerate durch die auftretende Friktion im Schnellmischer zerrieben, zerschlagen und zerstoßen und gleichzeitig das nunmehr feinteilige Pigment in den Träger eingearbeitet. Das Masseverhältnis Pigment zu Trägermaterial beträgt 35 bis 65 zu 65 bis 35.

Es wurde weiter gefunden, daß der Formulierungsprozeß im Schnellmischer durch den Zusatz von 1 bis 5 Gew.-% des primären aliphatischen Amins Äthanolamin, bezogen auf die gesamte Präparation, besonders beim Einsatz von Farbruß wesentlich verbessert werden kann.

Als Trägermaterial wird ein Polyacrylnitril rein oder ein Copolymerisat eingesetzt mit einem Wassergehalt nicht über 0,8% und einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 µm.

Das Verfahren ist sowohl für anorganische Pigmente, wie z. B. Titandioxid, Antimontrioxid, Eisenoxid, als auch für organische Pigmente nachfolgender Farbstoffklassen einschließlich Farbruß geeignet: Azofarbstoffe, Phthalocyanine, Anthrachinone, Chinacridone.

Die Teilchenstruktur der eingesetzten Pigmente darf keine Nadeln und keine Pigmentaggregate (Pigmentzusammenwachsungen) über 2,5 µm enthalten und der Wassergehalt der Pigmente darf nicht über 0,5% liegen.

Die erfindungsgemäß erhaltenen pulverförmigen Pigmentpräparate eignen sich zur Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril und dessen Modifizierungen. Die Pigmentteilchen haben eine Größenordnung von kleiner 0,3 bis 1,5 µm.

### **Ausführungsbeispiele**

Für den Formulierungsprozeß geeignete Rezepturen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden an nachstehenden Beispielen verdeutlicht:

#### **Beispiel 1**

In einem Schnellmischer, der nach dem Prinzip des Fluidmischers arbeitet und einen Umlaufgeschwindigkeitsbereich von 20 m/s bis 50 m/s hat, werden 50 Teile des CI Pigmentgelb 83 mit 50 Teilen Polyacrylnitril 2,5 min bei 50°C und einer Umlaufgeschwindigkeit von 42 m/s gemischt. Die so gewonnene Pigmentpräparation kann sofort in eine Polyacrylnitril-Spinnlösung eingerührt und versponnen werden.

#### **Beispiel 2**

Wie Beispiel 1, jedoch werden 60 Teile des CI Pigmentblau 15 mit 40 Teilen Polyacrylnitril 3,5 min bei 35°C gemischt. Nach Zusatz zur Polyacrylnitrillösung und Verspinnen entstehenden tiefblau gefärbte Fasern mit hohen Echtheiten.

#### **Beispiel 3**

Wie Beispiel 1, jedoch werden 35 Teile CI Pigmentschwarz 7 mit 60 Teilen Polyacrylnitril und 5 Teilen Äthanolamin 5 min bei 30°C gemischt. Nach Zusatz zur Spinnlösung und Verspinnen entstehen tiefschwarz gefärbte Fasern.

**Beispiel 4**

Wie Beispiel 1, jedoch werden 50 Teile Titandioxid mit 50 Teilen Polyacrylnitril 6 min bei 55°C gemischt.

**Beispiel 5**

Wie Beispiel 1, jedoch werden 40 Teile eines mikronisierten Eisenoxids mit 60 Teilen Polyacrylnitril 6 min bei 55°C gemischt.  
Nach Zusatz zur Spinnlösung und Verspinnen entstehen rotbraun gefärbte Fasern von hohen Lichtechtheiten.

**Beispiele 6 bis 10**

Wie Beispiel 1 bis 5, jedoch wird jeweils statt Polyacrylnitril ein Copolymerisat, bestehend aus 89% Polyacrylnitril und 11% Polyvinylacetat, eingesetzt.

Die mit dem Copolymerisat hergestellten pulverförmigen Pigmentpräparationen lassen sich problemlos in die Spinnlösung eintragen.