



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 263 713** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 14 C 9/02, 11/00, C 09 D**
17/00, D 06 P 3/32

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004131427/12, 27.10.2004**

(24) Дата начала действия патента: **27.10.2004**

(45) Опубликовано: **10.11.2005 Бюл. № 31**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2002135258 A, 20.07.2004. RU 2099430 C1, 20.12.1997. SU 1475923 A1, 30.04.1989. FR 2258439 A, 01.12.1976. GB 2192199 A, 06.01.1988. EP 0433229 B1, 06.10.1992.**

Адрес для переписки:

**305040, г.Курск, ул. 50 лет Октября, 94,
КГТУ, ОИС**

(72) Автор(ы):

**Иванов А.М. (RU),
Иванов И.А. (RU)**

(73) Патентообладатель(ли):

**Курский государственный технический
университет (КГТУ) (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНОЙ КРАСЯЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЖИРУЮЩИХ СОСТАВОВ

(57) Реферат:

Способ касается получения черной красящей композиции для жирующих составов и может быть использован в кожевенной промышленности. Процесс ведут в бисерной мельнице вертикального типа. В нее вводят последовательно сажу, индулин, керосин и дизельное топливо. Включают перемешивание и в конце начинают медленный нагрев аппарата и его содержимого. Выключают перемешивание, продолжая медленное нагревание содержимого мельницы. По истечении указанного времени вводят кислоты или композиции кислот, уайт спирт и жировую добавку и ведут химический массообменный процесс при самопроизвольно фиксирующейся температуре за счет тепловых

эффектов этих процессов и естественного охлаждения в начале и в конце, а также принудительного охлаждения на промежуточном этапе, характеризующемся наиболее высокими скоростями температуры с прохождением максимума при 140-150°C. В момент прекращения принудительного охлаждения на завершающем этапе приготовления красящей композиции, за 0,5-1,5 час до прекращения перемешивания и начала выгрузки при температуре 80-115°C, в состав получаемого продукта вводят 43-52%-ный раствор солей алюминия и C₁₀-C₂₀ карбоновых кислот. Техническим результатом является упрощение процесса и увеличение степени выгрузки полученного продукта. 1 табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 263 713** (13) **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 14 C 9/02, 11/00, C 09 D**
17/00, D 06 P 3/32

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004131427/12, 27.10.2004**

(24) Effective date for property rights: **27.10.2004**

(45) Date of publication: **10.11.2005 Bull. 31**

Mail address:
**305040, g.Kursk, ul. 50 let Oktjabrja, 94,
KGTU, OIS**

(72) Inventor(s):
**Ivanov A.M. (RU),
Ivanov I.A. (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Kurskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet (KGTU) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF BLACK DYEING COMPOSITION FOR OILING COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: tanning industry.

SUBSTANCE: process is conducted in vertical mill to which soot, induline, kerosene and diesel fuel are introduced. Then components are mixed and slow heating the apparatus and its content is started after which mixing is switched off and slow heating of mill content is continued. Upon expiration of said time, acids or their compositions, white spirit and fatty additive are introduced and chemical mass-exchange process is performed at spontaneously fixed temperature due to thermal effects of this process and natural

cooling at the beginning and at the end, as well as due to forced cooling at intermediate stage characterized by high rates of temperature at maximum of 140-150°C. At the moment when forced cooling is discontinued, 0.5-1.5 h before discontinuation of mixing and beginning of withdrawal at temperature of 80-115°C, 43-52-% solution of aluminum salts and C₁₀-C₂₀ of carboxylic acids is introduced into product being prepared.

EFFECT: facilitated procedure; increased amount of product.

1 tbl, 15 ex

RU 2 2 6 3 7 1 3 C 1

RU 2 2 6 3 7 1 3 C 1

Изобретение относится к технологии получения совместимой с жирующими составами черной красящей композиции с сажой и индулином в качестве комбинированного красителя и может быть использовано в кожевенной промышленности.

Известен способ получения состава для жирования кож (пат. РФ №2099430), в котором в свежеприготовленный оксидат смеси природных и синтетических жиров и масла ПОД вводят компоненты черной красящей композиции в соответствующем массовом соотношении и в суммарном количестве 3-3,5% от массы оксидата, перемешивают до однородной массы, после чего последнюю обрабатывают водным раствором сульфата натрия. В этом случае красящая композиция образуется в присутствии оксидата, что отрицательно сказывается на качественных показателях пигментированного жирующего и их стабильности при переходе от одной партии продукта к другой.

Наиболее близким к заявленному является способ индивидуального получения совместимой с жирующими черной красящей композиции (RU 2002135258, кл. С 14 С 9/02, опубл. 20.09.2004) в соответствии с которым в бисерной мельнице вертикального типа определенной конструкции сначала вводят в контакт расчетные количества твердых сажи и индулинового красителя с керосином и дизельным топливом при перемешивании и далее в состоянии отстоя и нагревания до 50-60°C, после чего проводят загрузку кислоты или композиции кислот, уайт-спирита и жировой добавки и далее ведут химические и массообменные процессы при произвольно фиксирующейся температуре за счет тепловых эффектов развивающихся перечисленных процессов в начале и в конце при естественном охлаждении, а в период наиболее быстрого роста и прохождения через максимум в режиме принудительного охлаждения с выходом в конце на 115-120°C, после чего останавливают перемешивание и проводят выгрузку полученной композиции сначала самотеком и далее с использованием вакуума.

Недостатком указанного способа является определенные сложности в выгрузке получаемой черной красящей композиции, заключающиеся в использовании довольно высоких температур (115-120°C) и вакуума на завершающих стадиях, довольно большое время проведения этой операции (более 20 мин), а также высокие (3,0-4,4 мас.%) остаточные количества продукта в мельнице.

Задача настоящего решения заключается в устранении необходимости использования вакуума при выгрузке полученной черной красящей композиции, в уменьшении зависимости проведения выгрузки от температуры, а также в увеличении степени выгрузки полученного продукта.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения черной красящей композиции для жирующих составов путем ввода в контакт в бисерной мельнице вертикального типа твердых сажи и индулинового красителя с керосином и дизельным топливом в качестве составляющих комбинированного растворителя при перемешивании и далее в состоянии отстоя и нагревания до 50-60°C с последующей загрузкой кислоты или композиции кислот, уайт-спирита и жировой добавки и проведением химических и массообменных процессов при самопроизвольно фиксирующейся температуре за счет тепловых эффектов этих процессов и естественного охлаждения в начале и в конце, а также принудительного охлаждения на промежуточном этапе, характеризующемся наиболее высокими скоростями роста температуры с прохождением максимума при 140-150°C, согласно изобретению в состав получаемого продукта вводят 3-9% от массы загрузки компонентов композиции 43-52%-ного раствора солей алюминия и C₁₀-C₂₀ карбоновых кислот, при этом данный ввод выполняют в момент прекращения принудительного охлаждения на завершающем этапе приготовления красящей композиции за 0,5-1,5 часа до прекращения перемешивания и начала выгрузки при температуре 80-115°C.

Характеристика используемого сырья.

Индулин жирорастворимый по ГОСТ 4770-77.

Нигрозин водорастворимый по ГОСТ 4014-75.

Сажа согласно ТУ 38-11551-77 Е "Углерод технический (сажа) ПМ-15 РВДМ".

Синтетические жирные кислоты по ГОСТ 23239-89 "Кислоты жирные синтетические фракций C₅-C₆, C₇-C₉, C₅-C₉, C₁₀-C₁₆, C₁₇-C₂₀".

Олеиновая кислота по ГОСТ 7580-55.

Стеариновая кислота по ГОСТ 6484-65.

5 Кислоты гидролизованного на 95% подсолнечного масла (ГОСТ 1129-81) и животного жира (ГОСТ 1045-73 "Жир животный технический") в присутствии п-толуолсульфо кислоты как катализатора при температуре 100±3°C и близких к стехиометрическим количествах воды (пат. РФ №2166534).

Отходы производства СЖК по ТУ 38 1071231-89 "Остаток кубовый производства СЖК".

10 Топливо дизельное типа Л-02-40 по ГОСТ 305-82.

Керосин по ГОСТ 28577.2-90, ИСО 8217-87.

Уайт-спирит по ГОСТ 3134-78.

15 Масло ПОД по ТУ 113-03-476-82 "Масло ПОД (смесь высококипящих продуктов окисления циклогексана, дегидрирования циклогексанола, поликонденсации циклогексанона)".

43-52%-ные растворы солей алюминия и C₁₀-C₂₀ карбоновых кислот в смеси дизельного топлива, керосина и уайт-спирита получали в соответствии с пат. РФ №2092533 путем прямого трибохимического взаимодействия оксида или гидроксида алюминия с карбоновыми кислотами или их композициями, включая и отходы производства СЖК, в 20 бисерной мельнице при 20-60°C в присутствии 1-2 мас.% воды и 0,05-0,4 мас.% трибохимического катализатора в течение 10-40 мин.

Получение совместимой с жирующим составом черной красящей композиции заявляемым способом заключается в следующем. Твердые пигменты и основную массу растворителя вводят в контакт в бисерной мельнице, после чего оставляют на некоторое 25 время без перемешивания. В этот период эту массу подогревают до 50-60°C, после чего вводят органическую кислоту, жировую составляющую и остаток растворителя, включают перемешивание и перетир и ведут процесс сначала и в конце в отсутствие, а в период наиболее интенсивного выделения тепла с использованием принудительного охлаждения до практически полного прекращения выделения тепла. При этом температура проходит 30 через максимум и падает. В момент отключения принудительного охлаждения вводят добавку соли алюминия и C₁₀-C₂₀ карбоновых(ой) кислот(ы) в количестве 3-9% от массы загрузки компонентов композиции и продолжают перемешивание в течение 0,5-1,5 часа. Прекращают перемешивание и проводят выгрузку готовой композиции при температуре 80- 35 115°C самотеком в специально предназначенную для этих целей емкость (на хранение до использования).

Композицию дозируют и растворяют в оксидате из смеси природных и синтетических жиров и масла ПОД, после чего проводят обработку полученного раствора водным раствором сульфита натрия. Присутствие в ней солей алюминия в указанных количествах не сказывается на характеристиках данной обработки и не снижает качество получаемого 40 жирующего ни по одному показателю в отношении полученного по патенту РФ по заявке №2002135258(037191).

Пример 1.

В бисерную мельницу с емкостью типа автоклава объемом 5 л, снабженную лопастной 45 механической мешалкой, свободным выходом в атмосферу через обратный холодильник-конденсатор, рубашкой по всей высоте боковой поверхности корпуса, способной работать на подогрев паром или горячей водой и охлаждение проточной водой, а также сливным патрубком с металлической сеткой для отделения бисера при выгрузке готового продукта и содержащую 2400 г стеклянного бисера диаметром 1,5-2,3 мм, вносят последовательно 563 г сажи, 312 г индулина, 650 г керосина и 100 г дизельного топлива. Включают 50 механическое перемешивание на 20 мин. В конце этого периода подают горячую воду в рубашку и начинают медленный нагрев аппарата и его содержимого. Выключают перемешивание на 1 час, продолжая медленное нагревание содержимого бисерной мельницы. По истечении указанного времени через загрузочный люк вводят расплав

отходов производств СЖК в количестве 625 г при температуре 60°C. Температура реакционной смеси в этот момент была 58°C. Одновременно дозируют 125 г сульфированного рыбьего жира и 125 г уайт-спирита. По завершению дозагрузки включают перемешивание и ведут перетир содержимого бисерной мельницы при самопроизвольно фиксирующейся температуре в течение 45 мин. Температура к концу этого момента была 121°C. Продолжая перемешивание, подают проточную воду в охлаждающую рубашку и наблюдают за изменением температуры реакционной смеси. В течение 1 часа она продолжала расти и достигла максимального значения 149°C. Далее температура при стационарно работающем охлаждении начала уменьшаться и через 1,5 часа стала 132°C. В этот момент прекращают подачу воды в охлаждающую рубашку и вводят 75 г 52%-ного раствора солей алюминия и кислот гидролиза подсолнечного масла в смеси 1:1 по объему керосина и дизельного топлива. Продолжают перемешивание еще в течение 1 часа. По истечении этого времени температура снизилась до 115°C. Прекращают перемешивание, подсоединяют емкость для приема продукции и ведут выгрузку продукта самотеком в течение 6 мин. В итоге получено 2552 г композиции.

После остывания до комнатной температуры выгруженная масса превращается в однородное слабо текучее близкое к пастообразному состояние с глянцевой черной поверхностью и хорошим блеском. В таком состоянии она хорошо хранится, легко дозируется и растворяется в оксидатах, предназначенных для обработки водным раствором сульфита натрия.

Примеры 2-15

Реактор, загрузка базовых компонентов композиции и добавки, а также последовательность операций аналогичны описанным в примере 1. Отличаются природой аниона и количеством вводимой композиции солей алюминия, температурой начала выгрузки продукта, длительностью этой операции и количеством выгруженного продукта. Полученные результаты сведены в таблицу.

Характеристика	Пример №													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Добавка раствора солей алюминия, мас.% от загрузки компонентов красящей композиции	3,37	4,17	5,11	5,98	6,54	6,63	6,71	7,14	7,81	8,12	9,00	9,00	2,17	1,37
Содержание солей алюминия в добавляемом растворе, мас.%	52	52	50	48	51	47	45	47	51	45	47	43	52	49
Природа аниона солей алюминия	1	4	3	8	7	5+3	6	5	9	1+2	5+1	2	6	6
Длительность перемешивания после ввода солей алюминия, час	1,50	1,37	1,41	1,03	0,84	0,75	0,75	0,85	0,90	0,64	0,53	0,50	1,50	1,50
Температура начала выгрузки продукта самотеком, °C	108	111	114	97	108	104	107	98	81	88	93	80	115	120
Длительность выгрузки продукта, мин	5,0	4,8	4,3	4,0	3,9	5,0	4,4	4,7	5,2	4,7	3,4	3,7	27	44
Количество выгружаемой самотеком красящей композиции (продукта), г или мас.%	2565	2578	2601	2625	2634	2644	2641	2657	2678	2682	2703	2695	2441	2115
	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	95,6	83,5

Обозначения: кислоты и их композиции: 1 - олеиновая; 2 - стеариновая; 3 - C₁₇-C₂₀ фракция СЖК; 4 - C₁₀-C₁₆ фракция СЖК; 5 - отходы производства СЖК; 6 - кислоты гидролизованного подсолнечного масла; 7-9 - кислоты гидролизованного животного жира (свиного, смеси свиного и рыбьего в соотношении 3:1 и 1:1 соответственно).

Положительный эффект предложенного решения состоит в том, что:

1. Значительно облегчается выгрузка красящей композиции из бисерной мельницы, сокращается время проведения этой операции, сама операция происходит самотеком, не требует применения вакуума, снижается температура начала выгрузки вплоть до 80°C. Все это является прямым следствием увеличения текучести красящей композиции как одного из результатов ввода в нее солей алюминия.

2. Соли алюминия способствуют снижению адгезии композиции к стеклу (стеклянному

бисеру) и металлу корпуса бисерной мельницы. В результате этого сток продукта из реактора при выгрузке увеличивается, а при последовательном проведении нескольких партий накопления остаточных количеств неслившегося из реактора продукта не происходит.

5 3. Ввод солей алюминия в композицию увеличивает ее массу и не ухудшает ее основные качественные характеристики как полупродукта для жирующих составов ни каждого в отдельности, ни в комплексе в целом. Наоборот, последний, в частности, улучшается за счет снижения отрицательных воздействий воды в процессах обработки сульфитом натрия и при использовании жирующего. А поверхность обработанной таким жирующим кожи
10 приобретает определенные водоотталкивающие свойства.

4. Необходимые растворы солей алюминия могут быть получены в той же бисерной мельнице, где ведется изготовление черной красящей композиции. Следовательно, не нужно искать их производителя и решать связанные с приобретением, доставкой и хранением вопросы.

15

Формула изобретения

Способ получения черной красящей композиции для жирующих составов путем ввода в контакт в бисерной мельнице вертикального типа твердых сажи и индулинового красителя с керосином и дизельным топливом в качестве составляющих комбинированного
20 растворителя при перемешивании и далее в состоянии отстоя и нагревания до 50-60°C с последующей дозагрузкой кислоты или композиции кислот, уайт-спирита и жировой добавки и проведением химических и массообменных процессов при самопроизвольно фиксирующейся температуре за счет тепловых эффектов этих процессов и естественного охлаждения в начале и в конце, а также принудительного охлаждения на промежуточном
25 этапе, характеризующемся наиболее высокими скоростями роста температуры с прохождением максимума при 140-150°C, отличающийся тем, что в состав получаемого продукта вводят 3-9% от массы загрузки компонентов композиции 43-52%-ного раствора солей алюминия и C₁₀-C₂₀ карбоновых кислот, при этом данный ввод выполняют в момент прекращения принудительного охлаждения на завершающем этапе приготовления
30 красящей композиции за 0,5-1,5 ч до прекращения перемешивания и начала выгрузки при температуре 80-115°C.

35

40

45

50