

УДК 677.84

Развитие ассортимента красителей для текстильной промышленности.

Продукция АО «Колорос» на российском рынке красителей

А. Н. Ульянец, Л. А. Барыбина, И. А. Маркова

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ УЛЬЯНЕЦ — Генеральный директор ЗАО «Колорос».

ЛЮБОВЬ АНАТОЛЬЕВНА БАРЫБИНА — директор Колористического центра ЗАО «Колорос».

ИРИНА АЛЕКСЕЕВНА МАРКОВА — директор Научно-исследовательского центра ЗАО «Колорос».

113114 Москва, ул. Дербеневская, д. 20, ЗАО «Колорос», тел. (095)235-45-80, факс (095)253-21-25.

Одним из крупнейших в нашей стране производителей красителей является АО «Колорос». Начиная с конца 1998 года, уровень загрузки мощностей на АО «Колорос» неуклонно увеличивается. По данным независимых экспертов в настоящее время АО «Колорос» — самый динамично развивающийся завод по производству красителей в России и странах СНГ.

Краткая история завода

Акционерное общество «Колорос» учреждено в 1993 году, но ведет свою историю с 1878 года, когда для удовлетворения нужд московской текстильной промышленности в красителях было открыто немецкое акционерное общество «Фарбверке». Ассортимент выпускаемой продукции составляли ализариновые и анилиновые красители. В 1918 году в соответствии с Декретом о национализации промышленности акционерное общество «Фарбверке» было преобразовано в «Дербеневский химический завод». Так как уехавшие из России немецкие специалисты увезли с собой технологию производства почти всех марок красителей, нашим химикам предстояло разработать собственную рецептуру для изготовления красителей.

К этому времени в мире уже была развита мощная промышленность по производству синтетических органических красителей (в основном азокрасителей) для крашения текстиля и кожи.

Становление научно-технической базы отечественной анилинокрасочной промышленности началось с создания в 1919 году Центральной лаборатории «Главанила» во главе с Н.Н. Ворожцовым (старшим), где разрабатывались способы получения промежуточных продуктов и красителей. Наряду с Центральной лабораторией в решении научно-технических задач, стоявших перед химиками анилинокрасочной промышленности, активное участие принимали и заводские лаборатории.

На Дербеневском химическом заводе было организовано производство важнейших промежуточных про-

дуктов, таких как бензидин, Р-кислота (2-нафтол-3,6-дисульфокислота), аминоксизольфокислота, ЭХТ-кислота (1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота) и других, что дало возможность в кратчайший срок освоить синтез наиболее тоннажных прямых красителей на основе бензидина для хлопка и кислотных красителей для шерсти.

В 1931 году на базе Центральной лаборатории был создан Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей (НИОПиК), и Центральная заводская лаборатория (ЦЗЛ) Дербеневского завода становится базовой лабораторией НИОПиКа по разработке и внедрению в производство красителей, а также по изучению их химии и технологии.

В результате совместных усилий ученых и заводских химиков-технологов уже к 1932 году страна смогла отказаться от импорта красителей.

Быстрый рост производства стал возможен за счет выпуска наиболее простых по технологии красителей. Это были субстантивные бензидиновые красители (конго красный, прямой черный 3 и др.), кислотные и протравные монокрасители (кислотный сине-черный и др.). Большинство из них не дает окрасок с высокими прочностными показателями к свету и мокрому обработкам, поэтому в последующие годы расширение ассортимента происходило за счет внедрения красителей с улучшенными свойствами, таких как

— субстантивные азокрасители, диазотирующиеся на волокне: прямой diazochерный С, прямой diazosиний К, diazosветопропрочный алый БГ и др.;

— кислотные прочные красители, не утратившие и сегодня своего значения: кислотный синий К, кислотный черный С;

— протравные хромовые красители: протравной чисто-желтый, хромовый темно-синий, однохромовый оливковый 2Г и др.

В короткие сроки на заводе был налажен выпуск нерастворимых азолаков, что позволило удовлетворить

требования ряда развивающихся отраслей промышленности (резиновой, лакокрасочной, полиграфической и др.).

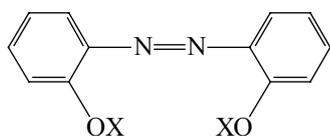
К этому времени в ЦЗЛ Дербеневского завода под руководством С.Ф. Филиппычева сформировался большой коллектив высококвалифицированных химиков, это М.А. Чекалин, О.М. Голосенко, Е.М. Воронова, Б.И. Минофьев, А.А. Черкасский, Э.С. Лянде и др. Штат лаборатории составлял около 70 человек.

Расширялся и круг задач, решаемых специалистами ЦЗЛ. Помимо создания и внедрения в производство новых высококачественных марок красителей, проводились научно-исследовательские работы по изучению механизмов реакций диазотирования и сочетания, лежащих в основе синтеза азокрасителей, а также побочных процессов разложения диазосоединений и изомеризации азосоставляющей.

Одновременно с исследованиями, направленными на улучшение качества красителей, проводилась работа по модификации методов их изготовления с целью упрощения и ускорения технологических процессов.

Эти работы внесли существенный вклад в расширение ассортимента прямых красителей с улучшенными свойствами, в частности была освоена технология прямых сверхпрочных красителей.

Одним из способов повышения светостойкости окрасок прямых красителей является перевод в медные комплексы тех красителей, которые содержат группировки



где X = H, CH₃

Это — медные комплексы субстантивных дисазокрасителей на основе дианизида и производных алой кислоты. Такие красители этой группы, как прямой рубиновый светопрочный МУ, бордо светопрочный 4ЖМ, бордо светопрочный СМ, освоенные в 1953 году, не потеряли практического значения и в настоящее время.

Как правило, обработка прямых красителей солями меди приводит к углублению оттенков и уменьшению их яркости. Примером прямого красителя, который сохраняет яркость оттенка после обработки солями меди и отличается высокой светостойкостью окрасок на текстильном материале, является прямой чисто-синий

светопрочный 4КМУ (С.1. Direct Blue 80) (I)

Дербеневский завод недаром называют альма-матер отечественной анилинокрасочной промышленности. Вот неполный перечень разработок ЦЗЛ Дербеневского химического завода за период с 1950 по 1980 гг.:

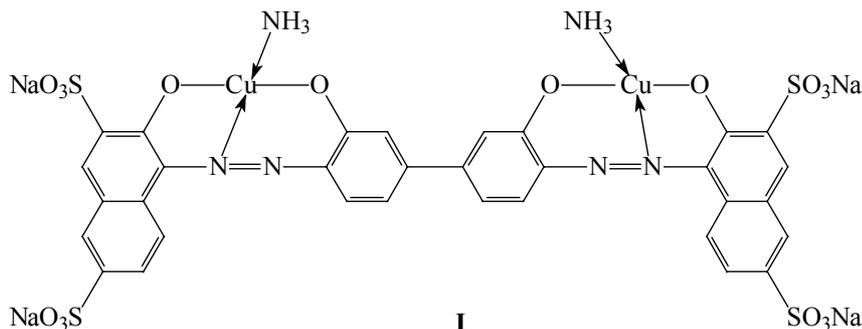
- прямые красители, медьсодержащие и стильбеновые;
- кислотные металлокомплексные красители (красители комплекса 1:2), содержащие сульфамидные группы (типа вофаланов), технология их производства была передана по линии СЭВ в ГДР и Чехословакию;
- кислотные металлокомплексные красители (комплекса 1:1) для крашения шерсти в сильноокислой среде;
- спирторастворимые кислотные красители (красители комплекса 1:1);
- ацетонорастворимые кислотные красители (красители комплекса 1:2) без сульфогрупп, технология передана на Чебоксарское производственное объединение "Химпром" (ЧПО "Химпром");
- дисперсные красители, около 20-ти регламентов переданы на АО "Пигмент" (г. Тамбов);
- пигменты, среди них пигмент красный 2Ж, алый Ж, бордо, зеленый, красный 4С и др., лак рубиновый СК, лак ярко-красный С;
- ассортимент красителей для кожи, в том числе резорциновые, анионные (комплексы Fe), прямой черный 3 для кожи;
- замена бензидиновых красителей на прямые светопрочные: прямой черный 2С и прямой черный 22;
- активные красители, аналоги Ремазолей (фирма "Хехст"), технология производства передана в Ивано-Франковск и ЧПО «Химпром».

С вводом в строй новых заводов анилинокрасочной промышленности в Березниках, Чебоксарах, Тамбове, Ивано-Франковске, Армянске (Сивашский анилинокрасочный завод) часть производства Дербеневского химического завода планомерно передается на вновь создаваемые мощности.

В ходе строительства и расширения границ Москвы Дербеневский химический завод оказался в центральной части города в непосредственной близости к жилым массивам. Поэтому в 1965 году Мосгорисполком принял решение о выводе ряда производств завода из Москвы. Это решение выполнялось поэтапно.

Вначале был закрыт опытно-экспериментальный цех № 4. В 1988 году одновременно с прекращением производства бензидина на Дербеневском химическом заводе было демонтировано оборудование цеха № 2, в котором синтезировались красители на основе бензидина. В 1992 году закрыт цех № 1 синтеза красителей. Параллельно выводились из производства установки для сушки выпускных форм красителей с физически и морально изношенным оборудованием.

Одновременно на базе цеха № 2 были смонтированы четыре сушильные установки с современным итальянским оборудованием типа "флеш-реактор". Технология сушки, реализуе-



мая в этих установках, обеспечивает полную защиту окружающей среды от выброса пыли красителей.

С закрытием трех цехов синтеза красителей были исключены из производства все марки красителей на основе бензидина и прекращено использование фенола. Мощности по производству красителей были снижены до 6 тыс. тонн, а выбросы в воздушную среду уменьшены в 11 раз.

В 1993 году Дербеневский химический завод был исключен из списка производств, подлежащих выводу из Москвы, в связи с завершением выполнения мероприятий в рамках Постановления Мосгорисполкома от 1965 года.

В 1995 году завод приступил к разработке проекта очистных сооружений промышленных стоков. В настоящее время строительные работы уже завершены. Сдача объекта в эксплуатацию намечена на III кв. 2002 г. Финансирование очистных сооружений АО «Колорос», согласно Постановлению Московской городской думы, осуществляется за счет предоставленной предприятию льготы по налогу на прибыль.

Состояние и ближайшие перспективы развития ассортимента красителей АО «Колорос»

На современном этапе развития экономики резко возросли требования к потребительским свойствам многотоннажных красителей. В связи с этим в последнее десятилетие, наряду с разработкой новых технологий, усилия специалистов завода направлены на пересмотр и модернизацию действующих технологий. Научную базу для усовершенствования технологических процессов и улучшения потребительских свойств красителей составляют исследования механизма и кинетики основных и побочных химических реакций синтеза красителей. Эти работы проводятся с использованием новейших аналитических методов: ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии.

Штат сотрудников, занимающихся этими проблемами, в настоящее время составляет 35 человек.

Ежегодный расход на научно-исследовательские работы на нашем предприятии составляет около 6 млн. руб.

Наиболее интенсивные исследования ведутся в области химии и технологии прямых стильбеновых красителей, активных красителей, кислотных красителей и кислотных металлокомплексных красителей.

Прямые стильбеновые красители.

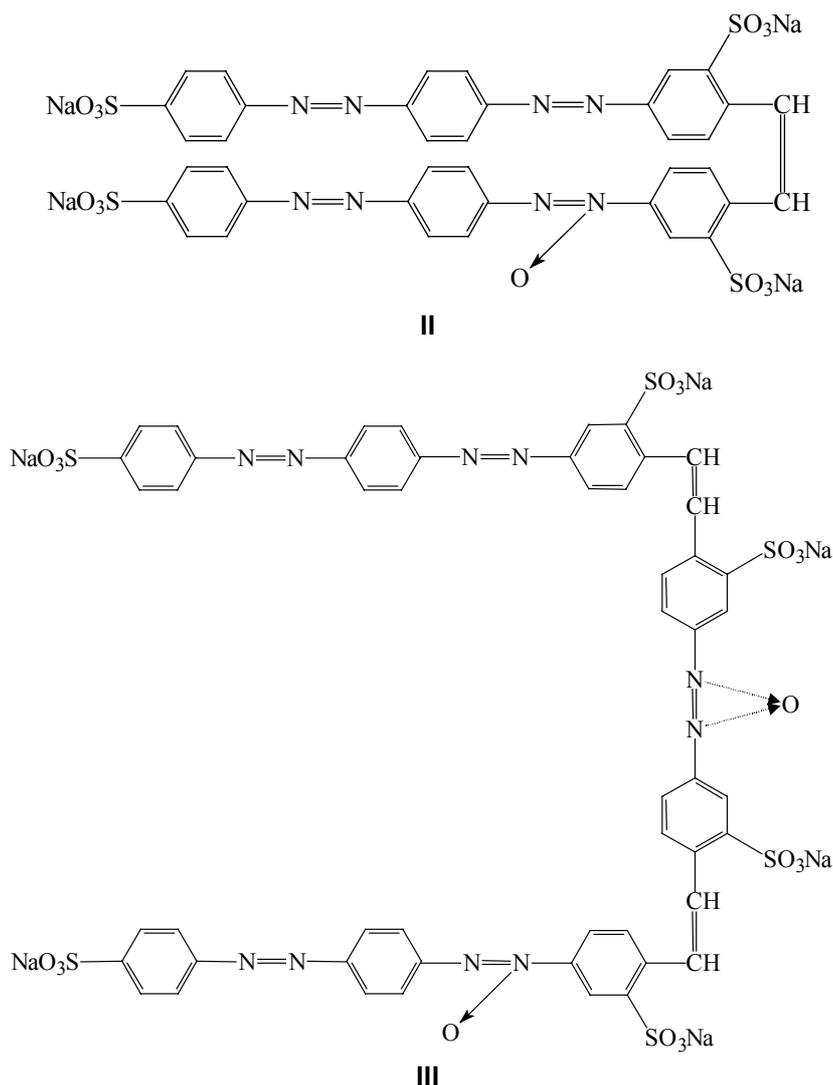
Красители этого класса не дают ярких оттенков, но их окраски на текстильных материалах обладают повышенной светостойкостью.

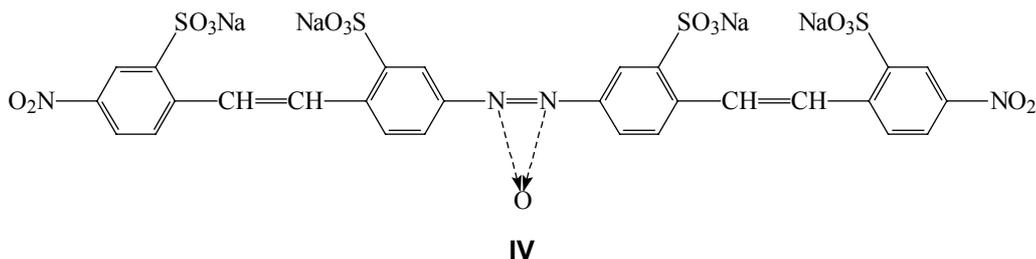
В период 1955—1965 гг. на заводе были разработаны технологии изготовления шести марок красителей (оранжевого, красного, бордо, коричневых и других цветов). По договоренности между странами-членами «Интерхим» производство этих красителей на заводе было прекращено и сосредоточено на предприятиях ПНР и ЧССР.

В настоящее время на заводе идет освоение двух марок этого класса красителей: прямого оранжевого светопрочного 2Ж (С.1. Direct Orange 34) и прямого оранжевого светопрочного 5К (С.1. Direct Orange 37), для этих красителей разработаны новые технологические регламенты.

Продолжаются исследования в области химии и синтеза азокрасителей. Проводится изучение механизма процесса конденсации с использованием современных методов анализа: хроматографии (препаративной, ВЭЖХ, тонкослойной), ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Методом препаративной хроматографии были выделены основные продукты синтеза красителя прямого оранжевого светопрочного 2Ж.

По данным элементного анализа и расшифровки протонных (^1H) и углеродных (^{13}C) спектров ЯМР установлены структуры трех продуктов конденсации (структуры II, III, IV) и изучены их колористические свойства.





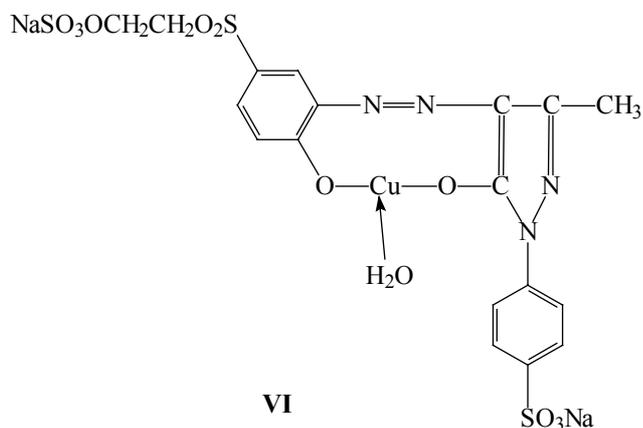
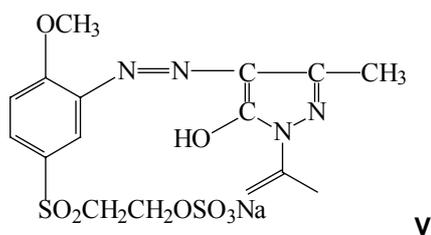
На основании изучения кинетики процессов конденсации и восстановления подобраны эффективные технологические режимы, обеспечивающие получение красителя стабильного качества.

Технологический процесс в производстве красителей ведется с постоянным хроматографическим контролем реакционных масс, что позволяет быстро реагировать на изменение технологических параметров (соотношение реагирующих веществ, pH среды, концентрация реагентов).

Активные винилсульфоновые красители. Производство активных красителей этого класса было довольно быстро освоено на заводе уже в 1962 году. На этот период ассортимент их состоял из шести марок: желтого, оранжевого, бордо, фиолетового, коричневого цветов.

За счет образования химической связи этих красителей с функциональными группами волокна при крашении они становятся частью структуры волокна, что обуславливает высокую устойчивость окрасок активными моноазокрасителями к трению и мокрым обработкам, однако они имеют невысокие показатели светостойкости.

Омеднение винилсульфоновых O,O'-диоксимоназокрасителей значительно повышает их светостойкость. В качестве примера можно привести краситель активный желтый 2КТ (C.I. Reactive Yellow 184) (V).



Этот краситель имеет наивысшие прочностные показатели — 5 баллов ко всем видам обработок, а показатель светостойкости составляет 4—5 баллов (наивысший балл по светостойкости — 8). Светостойкость медного комплекса красителя активный желтый светопрочный 2КТ (VI) оценивается в 7 баллов.

В настоящее время ассортимент активных красителей, выпускаемых АО "Колорос", пополнился активным темно-синим 2КТ (C.I. Reactive Blue 76), активным ярко-красным 5СТ (C.I. Reactive Red 35), активным ярко-оранжевым 4КТ (C.I. Reactive Orange 16), активным золотисто-оранжевым 2ЖТ (C.I. Reactive Orange 72) и активными винилсульфоновыми красителями для шерсти — активный желтый КШ и оранжевый ЖШ.

Кислотные красители. АО "Колорос" является основным производителем кислотных красителей в России. Из 689 тонн произведенных в 2000 году этих красителей 461 тонна (67%) приходится на продукцию АО "Колорос".

К наиболее многочисленной группе кислотных красителей относятся обычные кислотные красители, которые дают окраски, отличающиеся яркостью, но недостаточной устойчивостью к свету и мокрым обработкам. Вторая по значимости группа красителей — кислотные металлосодержащие красители. Окраски их на текстильных материалах имеют высокие показатели устойчивости к свету и мокрым обработкам, но интенсивность окраски, как правило, слабая. Поэтому создание новых марок ярких кислотных высокопрочных красителей — актуальная задача для химиков отечественной анилино-красочной промышленности.

Наши заводские химики успешно справились с этой задачей. К настоящему времени идет подготовка к внедрению в промышленность производства кислотных высокопрочных красителей, выравнителя к ним и технологии крашения". При создании этого класса красителей был успешно применен модифицированный квазистационарный метод.

Кислотные металлокомплексные красители. Важное место в ассортименте красителей АО "Колорос" занимают хромовые комплексные красители. Это красители комплекса 1:1 — спирторастворимые красители и красители комплекса 1:2 — высокопрочные кислотные красители (Дешеры, Делан серый).

В 1950-е годы ведущим химиком завода О.М. Голосенко была разработана технология хромирования O,O'-диоксимоназосоединений с использованием в качестве хромирующего агента хромсалицилового комплекса 1:2. Этот метод хромирования позволяет вести процесс в более мягких температурных условиях

* См. "Текстильная химия", 2001, № 1, с. 36—39.

без давления и без использования растворителей (этилглицоля, формамида).

В 1997—98 гг. в Научно-исследовательском центре АО “Колорос” была проведена работа по изучению процесса получения хромсалицилового комплекса. Были выделены и установлены структуры нескольких хромсалициловых комплексов, обладающих различной химической активностью. На основании полученных данных выданы рекомендации по интенсификации процесса хромирования и стабилизации качества красителей.

Необходимо отметить, что некоторые интересные и высокотехнологичные разработки не могут быть изложены в данной статье, так как являются сведениями “ноу-хау”.

Место и роль продукции ЗАО “Колорос” на российском рынке красителей

На протяжении последних десяти лет АО “Колорос” является одним из наиболее стабильно работающих предприятий отрасли.

Общий кризис российской экономики привел к серьезному сокращению (более чем в шесть раз) производства красителей, в том числе и на нашем предприятии. Но несмотря на депрессивные экономические условия, все эти годы предприятие продолжало работать с высокой рентабельностью.

В настоящее время по темпам роста производства и сбыта красителей наше предприятие опережает отрасль в целом. Рост производства красителей в 1999 г. относительно уровня 1998 г. в натуральном выражении составил 244,5%, этот же показатель в 2000 г. к уровню 1999 г. составил ~ 165%.

Доля продукции АО “Колорос” на рынке сбыта красителей в России неуклонно растет: и в 1999 г. она составила 14%, в 2000 г. — 16%, в 2001 г. — около 18%. Увеличение производства красителей позволяет снизить зависимость отечественной текстильной промышленности от поставок импортных красителей.

Название “Колорос” — “Цвета России” олицетворяет надежду российских химиков и текстильщиков на подъем и процветание российской текстильной промышленности.