



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 03 181 T2 2005.07.21**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 194 486 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 03 181.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL00/00480**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 946 536.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/004216**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.07.2005**

(51) Int Cl.7: **C09B 69/02**
C09C 1/42, C09C 3/08

(30) Unionspriorität:

1012587	13.07.1999	NL
1013373	22.10.1999	NL

(73) Patentinhaber:

**Nederlandse Organisatie voor
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek
TNO, Delft, NL**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FISCHER, Rudolf, Hartmut, NL-5713 TP Mierlo, NL;
BATENBURG, Fabian, Lawrence, NL-5672 SV
Nuenen, NL**

(54) Bezeichnung: **FARBPIGMENT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines färbenden Pigments. Die Erfindung betrifft ferner ein färbendes Pigment und dessen Verwendung zum Färben von Substraten.

[0002] Im Zusammenhang mit der Erfindung ist mit färbendem Pigment eine Substanz gemeint, die einem Substrat aus einem anderen Material eine bestimmte, gewünschte Farbe geben kann. Abgesehen von der Farbe gibt ein färbendes Pigment eine Bedeckung und verbessert die Dauerhaftigkeit des Substrats, indem ein Teil des einfallenden Lichts absorbiert und/oder reflektiert wird. Erfindungsgemäß ist deshalb ein färbendes Pigment von einem Farbstoff verschieden. Obwohl ein Farbstoff in der Lage ist, einem Substrat eine Färbung zu geben, hat er nicht die anderen erwähnten Eigenschaften, die ein färbendes Pigment hat.

[0003] Polymere Materialien werden normalerweise mit anorganischen Pigmenten gefärbt. Diese verleihen eine gute Farbstabilität gegenüber Licht, Sauerstoff und Wärme. Diese Pigmente haben jedoch ihre Grenzen, was Farbe und Farbstabilität angeht. Außerdem sind anorganische Pigmente aus Umweltgründen weniger gewünscht. Viele anorganische Pigmente enthalten z.B. Schwermetalle.

[0004] Organische Pigmente bieten nicht nur einen breiteren Bereich von Farbmöglichkeiten mit höheren Intensitäten, sondern sie werden auch in der Umwelt schneller und besser abgebaut, z.B. unter Einwirkung von Sauerstoff. Ein wesentlicher Nachteil von organischen Farbstoffen besteht jedoch darin, dass sie eine relativ niedrige Temperatur- und UV-Stabilität haben. Außerdem zeigen diese Substanzen die Tendenz auszulaugen, wenn Substrate verwendet werden, die mit ihnen gefärbt sind.

[0005] In der Literatur sind bereits Versuche beschrieben worden, die Vorteile der bekannten anorganischen und organischen Pigmente zu kombinieren. Die US-A-3 950 180 offenbart ein Verbundmaterial, das auf einem organischen, basischen Farbstoff und einem Mineral, nämlich einem Zeolithen oder Montmorillonit, basiert. Es ist jedoch gefunden worden, dass der Farbstoff nicht sehr homogen über das Mineral verteilt ist. Auch kann ein Substrat nicht ausreichend homogen mit einem solchen Verbundmaterial gefärbt werden.

[0006] Die internationale Patentanmeldung 92/00355 beschreibt ein färbendes Pigment auf der Basis eines geschichteten Doppelhydroxids und eines wasserlöslichen, anorganischen Farbstoffs. Gemäß einer ersten Möglichkeit wird dieses färbende Pigment durch Calcinieren des geschichteten Doppelhydroxids hergestellt, so dass Carbonationen zwischen den Tonschichten ausgetrieben werden, und danach ein Ionenaustausch mit dem Farbstoff durchgeführt wird. Gemäß der zweiten Möglichkeit wird das geschichtete Doppelhydroxid in situ in Gegenwart des Farbstoffs gebildet. In dem färbenden Pigment, das gemäß einer der beiden Möglichkeiten erhalten wird, ist der Farbstoff auch nicht homogen über den Ton (das geschichtete Doppelhydroxid) verteilt. Auch mit diesem färbenden Pigment kann ein Substrat nicht ausreichend homogen gefärbt werden.

[0007] In der internationalen Patentanmeldung 89/09804 wird ein färbendes Pigment beschrieben, das auf einer Kombination aus Mineralmaterial und organischem Pigment basiert. Obwohl das Mineralmaterial breit definiert ist, zeigt das Dokument tatsächlich nur die Verwendung von Hektorit. Es wird eine Hektoritaufschlammung hergestellt, die unter Rühren eine halbe Stunde lang bei 80 °C erhitzt wird, und danach wird ein organisches Pigment in Form einer wässrigen Lösung zugegeben. Es wird beschrieben, dass das so erhaltene färbende Pigment zum Färben einer Vielzahl von Materialien verwendet werden kann, wie Kunststoff- und Kautschukzusammensetzungen. In den Beispielen wird nur das Färben von Polypropylen gezeigt.

[0008] Vorliegend ist gefunden worden, dass für das Färben von bestimmten Materialien, wie unpolaren Materialien (Polymeren) oder polaren Materialien (Polymeren) das in der WO-A-89/09804 beschriebene färbende Pigment nicht ausreichend geeignet ist. Es stellt sich als schwierig oder unmöglich heraus, das färbende Pigment homogen in dem zu färbenden Material zu verteilen, was zu einer unbefriedigenden Farbqualität führt.

[0009] Es war eine Aufgabe der Erfindung ein färbendes Pigment bereitzustellen, das die Vorteile der bekannten organischen Pigmente mit denen der bekannten anorganischen färbenden Pigmente kombiniert, und mit dem polymere Materialien in eine effizienten, homogenen Weise gefärbt werden können. Es ist eine Klasse von färbenden Pigmenten beabsichtigt, mit denen einem Polymersubstrat eine große Anzahl von verschiedenen Farben mit hoher Intensität verliehen werden kann, wobei die färbenden Pigmente in der Umwelt richtig und schnell abgebaut werden können. Ferner sollte das färbende Pigment unter dem Einfluss von Licht, Sauerstoff und Wärme stabil sein. Es war eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein färbendes Pigment bereitzustellen, das in eine große Vielzahl von zu färbenden Materialien in homogener Weise eingebracht werden kann, so dass ein gefärbtes Material mit einer intensiven Farbe in optimaler Farbqualität erhalten wird.

[0010] Überraschenderweise ist jetzt gefunden worden, dass die genannten Aufgaben gelöst werden können, indem ein färbendes Pigment auf bestimmte Weise aus einem organischen Farbstoff und einem Ton hergestellt wird. Entsprechend betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines färbenden Pigments, bei dem

- ein anionischer oder kationischer Ton behandelt wird, indem der Ton bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C in Wasser dispergiert und gequollen wird, wobei das Wasser im Wesentlichen frei von Ionen ist, wodurch die Agglomerate von Tonschichten im Wesentlichen gebrochen werden, und anschließend
- der Ton, der im Wesentlichen keine Agglomerate von Tonschichten enthält, einem Ionenaustausch mit einem organischen Farbstoff unterzogen wird.

[0011] Es ist gefunden worden, dass das vorliegende Verfahren zu einem färbenden Pigment mit einer sehr hohen Intensität führt.

[0012] Mit anderen Worten kann eine viel geringere Menge färbendes Pigment ausreichen, um die gleiche Farbintensität wie mit dem färbenden Pigment des Standes der Technik zu erhalten. Ferner kann jeder beliebige Farbton erreicht werden, der auch mit bekannten organischen Pigmenten erzeugt werden kann. Ein weiterer großer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass das färbende Pigment sehr gut in Substrate eingebracht werden kann. Es wird ein sehr homogener Farbeffekt erhalten, während im Wesentlichen keine einzelnen Teilchen von färbendem Pigment wahrnehmbar sind. Ein Auslaugen des färbenden Pigments findet nicht statt oder findet wenigstens zu einem viel geringeren Ausmaß als bei den bekannten organischen Pigmenten statt. Ferner ist das vorliegende färbende Pigment unter der Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme sehr stabil, im Vergleich mit organischen Farbstoffen, und ergibt keine oder fast keine Umweltgefahr.

[0013] Der Ton, der bei dem vorliegenden Verfahren verwendet wird, ist ein anionischer oder kationischer Ton. Prinzipiell kann jeder beliebige anionische oder kationische Ton verwendet werden, der synthetisch oder aus einer natürlichen Quelle erhalten wird. Geeignete Beispiele sind ausgewählt aus den Klassen von Smektiten, Hydrotalciten und geschichteten Doppelhydroxiden. Besonders bevorzugt sind kationische Tone, wie Natrium- oder wasserstoffmontmorillonit, und Hydrotalcite.

[0014] Wie bereits angegeben, ist es ein wichtiger Aspekt der Erfindung, dass der Ton im Wesentlichen keine Agglomerate von Tonschichten enthält. Alle Tontypen bestehen aus einer Schichtstruktur. Unter normalen Bedingungen bilden diese Schichten Agglomerate, wobei die Tonschichten aufeinander gestapelt sind. Erfindungsgemäß werden diese Agglomerate im Wesentlichen aufgebrochen, so dass der relative Abstand zwischen den Tonschichten mindestens 50 Å beträgt, vorzugsweise mindestens 75 Å und insbesondere mindestens 100 Å. Dieser Abstand kann geeigneterweise unter Verwendung von Röntgenbeugungsmethoden bestimmt werden.

[0015] Erfindungsgemäß werden die Agglomerate in dem Ton aufgebrochen, d.h. zur Desagglomeration, wobei der Ton in Wasser dispergiert wird, das im Wesentlichen frei von Ionen ist. Vorzugsweise beträgt die Tonmenge nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, so dass die Viskosität niedrig bleibt. Dies hat eine positive Wirkung auf die Verarbeitbarkeit der Dispersion. Danach lässt man den Ton für einen Zeitraum von einer halben Stunde bis zu wenigen Stunden quellen. Andere Verfahren zum Aufbrechen der Agglomerate in dem Ton sind den Fachleuten bekannt.

[0016] Unter bestimmten Umständen, insbesondere wenn das herzustellende färbende Pigment für das Färben von unpolaren Materialien (Polymeren) verwendet werden soll, kann es gewünscht sein, den Ton und/oder das fertige gefärbte Pigment zu modifizieren.

[0017] In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass erfindungsgemäß die Klassifizierung eines zu färbenden Materials in die Gruppe von polaren oder unpolaren Materialien auf einem Löslichkeitsparameter basiert. Dies ist ein Parameter, durch den dispersive und polare Eigenschaften als auch die Anwesenheit von Wasserstoffbrücken eines Materials ausgedrückt werden. Wenn der Löslichkeitsparameter 0,5 oder höher ist, ist erfindungsgemäß ein polares Material beteiligt. Ein Löslichkeitsparameter von niedriger als 0,5 deutet ein unpolares Material an. Bezüglich der Beschreibung des Löslichkeitsparameters und wie er bestimmt werden kann, wird auf das Buch "Properties of Polymers" von Van Krevelen, 2. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 1976 verwiesen. Der Vollständigkeit halber sind Löslichkeitsparameter von einigen Materialien nachfolgend in Tabelle 1 dargestellt.

[0018] Das Modifizieren des Tons, um das vorgesehene färbende Pigment außerordentlich zum Färben von unpolaren Materialien geeignet zu machen, kann durchgeführt werden, indem dem Ton und/oder dem fertigen färbenden Pigment ein oberflächenaktives Mittel (Tensid), ein Blockcopolymer oder ein Pfropfcopolymer zuge-

geben wird. Obwohl dies nicht notwendig ist, ist es bevorzugt, dass die Modifizierung durchgeführt wird, bevor der Ton einem Ionenaustausch mit dem Farbstoff unterzogen wird.

Tabelle 1: Löslichkeitsparameter von einigen Materialien

		Löslichkeitsparameter
Unpolare Polymere	Polyethylen	7,7-8,4
	Polypropylen	8,2-9,2
	Polystyrol	8,5-9,3
Polare Polymere	Polymethylmethacrylat	9,1-12,8
	Polyacrylnitril	12,5-15,4
	Polyvinylchlorid	9,4-10,8
	Polyamid-6	12,7
Lösungsmittel	Hexan	8,2
	Chloroform	9,3
	Aceton	9,9
	Methanol	14,5
	Wasser	23,4

[0019] Geeignete Beispiele für oberflächenaktive Mittel (Tenside) sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie Octadecylammoniumbromid, (Ar)alkylsulfonsäuren und -sulfate, wie Dodecylsulfat, Alkylcarbonsäuren und Pyridinium- und Phosphoniumverbindungen. Die Pyridinium- und Phosphoniumverbindungen besitzen vorzugsweise zwei unpolare Schwänze, die an eine Kopfgruppe gebunden sind. Die unpolaren Schwänze sind vorzugsweise Alkylgruppen, die, wie die Alkylgruppen in den anderen erwähnten oberflächenaktiven Mitteln, vorzugsweise mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Alkylgruppen sind normalerweise nicht länger als 24 Kohlenstoffatome, obwohl diese Grenze mehr durch wirtschaftliche als technische Motive gegeben ist.

[0020] Geeignete Block- und Pfropfcopolymere sind aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil aufgebaut. Vorzugsweise enthalten sie zwei Blöcke, von denen einer mit dem Ton und der andere mit dem zu färbenden Material verträglich ist. Der mit dem Ton verträgliche Block hat typischerweise ein Molekulargewicht von 5.000 oder weniger. Der mit dem zu färbenden Material verträgliche Block hat typischerweise ein Molekulargewicht von 20.000 oder weniger. Die Wahl der zwei Blöcke kann geeigneterweise vom Fachmann auf der Basis der Beschaffenheit des Tons und des zu färbenden Materials gemacht werden. Es ist gefunden worden, dass die Verwendung von Polyethylenoxidblöcken besonders vorteilhaft ist.

[0021] Die Menge von oberflächenaktivem Mittel, Blockcopolymer oder Pfropfcopolymer hängt vom Pigmenttyp und dem zu färbenden Substrat ab. Normalerweise beträgt diese Menge 0 bis 90, vorzugsweise 5 bis 30 Mol%, bezogen auf die Menge Ton (CEC, siehe unten) .

[0022] Wie erwähnt ist die beschriebene Modifizierung des Tons besonders vorteilhaft, wenn ein unpolares Material gefärbt werden soll. Beispiele für unpolare Materialien, bei denen diese Modifizierung zu besonders guten Ergebnissen führt, sind Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen. Es ist gefunden worden, dass eine überraschend homogene Färbung mit einer hohen Farbintensität erreicht wird.

[0023] Der so erhaltene Ton wird einem Ionenaustausch mit einem anorganischen Farbstoff unterzogen, was die gewünschte Farbe ergibt. Der organische Farbstoff ist vorzugsweise ein ionischer Farbstoff, so dass der ionische Austausch auf einfache Weise durchgeführt werden kann. Beispiele für geeignete Farbstoffe sind in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 11, Verlag Chemie, Weinheim, 1976 unter der Überschrift "Farbstoffe" erwähnt und umfassen Acridinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Azinfarbstoffe (einschließlich Oxazin- und Thiazinfarbstoffe), Azofarbstoffe, Chinophthalonfarbstoffe, natürliche Farbstoffe, Formazanfarbstoffe, Indigo und Indigofarbstoffe, Indikatorfarbstoffe, kationische Farbstoffe, Leukoküpenfarbstoffe, Methinfarbstoffe (einschließlich Azomethinfarbstoffe), Mikroskopierfarbstoffe, Naphtho- und Benzochinonfarbstoffe, Nitro- und Nitrosfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe und Tri- und Diarylmethanfarbstoffe. Geeignete organische Farbstoffe werden koloristisch in die folgenden Gruppen eingeteilt (siehe Ullmann, Band 11): Direktfarbstoffe, Entwicklungsfarbstoffe, Oxidationsfarbstoffe, kationische (basische) Farbstoffe, Küpenfarbstoffe, Leukoküpenfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe und Säurefarbstoffe.

[0024] Es sind kationische und anionische Farbstoffe und Farbstoffe bevorzugt, die durch Protonieren oder

Deprotonieren in kationische oder anionische Form gebracht werden können. Dies sind z.B. Farbstoffe mit N^+ -, P^+ -, S^+ -Funktionalisierungen und/oder deren Derivate. Besonders bevorzugt sind Farbstoffe mit anionischen Funktionalisierungen wie RCO_2^- , $RP(O)O_2^{2-}$ und RSO_3^- , wobei R als eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe definiert ist. Es sind auch Farbstoffe bevorzugt, die ein Ladungszentrum haben.

[0025] Wenn das herzustellende färbende Pigment dazu dient, ein polares Material zu färben, wie ein polares Polymer, ist es bevorzugt, dass der Farbstoff mindestens zwei funktionelle oder ionische Gruppen besitzt. Beispiele für solche Gruppen sind Aminogruppen und Säuregruppen. Farbstoffe, die diesem Kriterium genügen sind unter anderem Methylenblau und Methylrot.

[0026] Der Ionenaustausch kann stattfinden, indem zu einer Dispersion des Tons in warmem Wasser, vorzugsweise der oben beschriebenen Dispersion, eine Lösung des Farbstoffs zugegeben wird. Der Farbstoff ist vorzugsweise in Wasser in einer Konzentration von 1 % bis 50 % gelöst. Die Farbstoffmenge, die bei dem Ionenaustausch verwendet wird, ist in Abhängigkeit von der Ionenaustauschkapazität (CEC) des Tons und der Molmasse und Anzahl von reaktiven Gruppen des Farbstoffs ausgewählt. Der Farbton des herzustellenden färbenden Pigments kann mittels der Menge von Farbstoff eingestellt werden. Der pH-Wert der Farbstofflösung ist vorzugsweise 2 bis 10, in Abhängigkeit von dem ausgewählten Tontyp und dem Farbstoff, und kann mit geeigneten Puffern eingestellt werden.

[0027] Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Beladung des Tons mit dem Farbstoff sehr hoch sein kann. Die Menge an Farbstoff, bezogen auf die Menge an Ton, die erreicht werden kann, ist signifikant höher als diejenige, die mit den Verfahren des Standes der Technik zur Herstellung eines färbenden Pigments auf der Basis von Ton und einem organischen Farbstoff erreicht werden kann. Die Menge an Ton, bezogen auf die Menge an Farbstoff, ist vorzugsweise so ausgewählt, dass das färbende Pigment 2 bis 90 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 45 Gew.-%, Pigment enthält.

[0028] Nach dem Ionenaustausch wird das färbende Pigment vorzugsweise einige Male mit Wasser gewaschen und filtriert. Gegebenenfalls kann das Material getrocknet werden, z.B. in einem Ofen oder durch Sprühtrocknen oder Gefrietrocknen, danach kann es gemahlen werden, um ein Pulver zu bilden, um die Verarbeitbarkeit zu verbessern.

[0029] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des in der oben beschriebenen Weise erhältlichen färbenden Pigments zum Färben von Substraten. Es ist gefunden worden, dass das färbende Pigment insbesondere zum Färben von Substraten aus polymerem Material geeignet ist. Es ist möglich, sowohl Massenmaterial zu färben als auch eine deckende Schicht oder Beschichtung aus einem polymeren Material zu färben. Polymere, bei denen es sich gezeigt hat, dass sie sich besonders gut färben lassen, sind Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen, Polyester oder Polystyrole. Wie bereits ausgiebig beschrieben ist es bevorzugt, dass das färbende Pigment ferner ein oberflächenaktives Mittel, ein Blockcopolymer oder ein Pfropfcopolymer enthält, wenn unpolare Materialien gefärbt werden. Wenn polare Materialien gefärbt werden, basiert das färbende Pigment vorzugsweise auf einem Farbstoff mit mindestens zwei funktionellen oder ionischen Gruppen.

[0030] wenn das vorliegende färbende Pigment in ein Massenmaterial eingebracht werden soll, kann es zu einer Schmelze des Materials gegeben werden und/oder in dem Massenmaterial durch Mittel wie Scherkräfte homogen verteilt werden, z.B. durch Extrudieren. Wenn das färbende Pigment in eine deckende Schicht oder Beschichtung eingearbeitet werden soll, kann es geeigneterweise zu dem flüssigen Material gegeben werden, das zur Bildung der deckenden Schicht oder Beschichtung verwendet wird. In einer konventionellen Weise kann dieses flüssige Material dann, nachdem es richtig gerührt wurde, auf ein Substrat aufgebracht und gehärtet werden, um eine Beschichtung zu bilden. In diesem Zusammenhang kann das Substrat ein beliebiges sein, wie Polymermaterial, Keramik, Glas, Metall, Holz, Textil (Bekleidung) und dergleichen. Ferner ist wegen der geringen Abmessungen der Teilchen, aus denen das färbende Pigment besteht, eine Anwendung des färbenden Pigments als Tracer für beispielsweise Fließprofile möglich.

[0031] Ein erfindungsgemäßes färbendes Pigment kann sehr homogen über ein Substrat verteilt werden, so dass praktisch keine Teilchen von färbendem Pigment wahrnehmbar sind. Das vorliegende färbende Pigment vereinigt somit die Eigenschaften eines Pigments mit denen eines Farbstoffs. Tatsächlich besteht das färbende Pigment aus Teilchen, die kleiner als die Wellenlänge von Licht sind. Aus diesem Grund kann das färbende Pigment auch mit dem Begriff "Nanopigment" bezeichnet werden.

[0032] Die Farbe, die einem Substrat verliehen werden kann, ist ungewöhnlich intensiv und verläuft im We-

sentlichen nicht auf irgendeine Weise. Es ist ferner gefunden worden, dass das färbende Pigment eine verstärkende Wirkung auf ein Substrat hat. Das gefärbte Substrat ist unter dem Einfluss von Licht, Wärme oder Sauerstoff wesentlich stabiler und besitzt verbesserte mechanische Eigenschaften, wie höhere Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit.

[0033] Die Erfindung wird ferner in und durch die folgenden Beispiele erklärt.

Beispiel 1

[0034] 10 g Montmorillonit-Ton EXM 757 mit einer Kationenaustauschkapazität von 95 meq/100 g wurden in 1 l entionisiertes Wasser bei 50 °C dispergiert. Der Ton wurde für einen Zeitraum von 2 Stunden quellen gelassen, dann hatte eine vollständige Quellung stattgefunden. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 12,1 Å betrug.

[0035] Das so erhaltene Material wurde mit Methylenblau (MB) einem Ionenaustausch unterzogen. Für einen vollständigen Austausch wurden 3,0 g MB verwendet. Dies ergab ein blaues gefärbtes Pigment, das gewaschen, filtriert und gefriergetrocknet wurde. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 15,6 Å betrug.

[0036] Von diesem färbenden Pigment wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt, wobei eine Vorrichtung verwendet wurde, die für diesen Zweck geeignet und von Perkin Elmer erhältlich ist, um die thermische Stabilität des färbenden Pigments mit der von MB als solchem zu vergleichen. Die Ergebnisse davon sind in [Fig. 1](#) dargestellt. In [Fig. 1](#) zeigt die Linie mit dem Symbol \diamond die für reines Methylenblau erhaltenen Daten, das Symbol \square zeigt die für Methylenblau in Ton erhaltenen korrigierten Daten, und \triangle zeigt die für Methylenblau in Ton erhaltenen tatsächlichen Daten.

[0037] Die erhaltenen tatsächlichen Daten wurden bezüglich der Menge von Ton in der Probe korrigiert. Weil der verwendete Ton etwa 24 % MB enthält, wurde dies auf eine Menge von reinem MB umgerechnet. Es ist ersichtlich, dass die thermische Stabilität des gemäß diesem Beispiel erhaltenen färbenden Pigments mindestens 100 K höher liegt als die von reinem MB.

Beispiel 1A

[0038] 0,5 g von dem gemäß Beispiel 1 hergestellten färbenden Pigment wurden mit 9,5 g Polyethylenpulver mit hoher Dichte und einem Molekulargewicht von 300.000 g/mol (DOW Chemical Company) in einem Extruder mit einer Doppelschnecke und einer Knetzone gemischt und bei 160 °C geschmolzen und verarbeitet. Das Produkt war ein Material mit blauer Farbe, besaß jedoch eine inhomogene Verteilung des färbenden Pigments. Ein paar Pigmentteilchen mit einer Größe von etwa 1 bis 20 µm waren klar sichtbar.

Beispiel 1B

[0039] 0,5 g des in Beispiel 1 erwähnten färbenden Pigments wurden in einem Knetter mit einem Blockcopolymer, das einen Polyethylenblock mit einem Molekulargewicht von 665 g/mol und einen Polyethylenoxidblock mit einem Molekulargewicht von 210 g/mol umfasst, geschmolzen und homogen gemischt. Das erhaltene Material wurde daraufhin mit 9,5 g Polyethylenpulver wie in Beispiel 1A beschrieben verarbeitet. Das erhaltene Produkt zeigte eine deutlich bessere Verteilung des färbenden Pigments. Mit dem bloßen Auge waren keine Teilchen erkennbar. Eine Untersuchung mit Elektronenspektroskopie zeigte eine durchschnittliche Teilchengröße im Submikrometerbereich. Die Farbe des gefärbten Polyethylens war praktisch mit der Farbe des färbenden Pigments (ohne Polymer) identisch.

Beispiel 2

[0040] Das in Beispiel 1 erhaltene färbende Pigment wurde in verschiedenen Beschichtungen (Farben) verwendet:

- einer Wasser-basierten Polyetherpolyurethanbeschichtung für Beton,
- einer Wasser-basierten Polycarbonatpolyurethanbeschichtung für Metall,
- einer Wasser-basierten Polyacrylatbeschichtung für Metall und
- einer Isopropanol-basierten Hybridsilikatbeschichtung für den Kratzschutz von Stahl.

[0041] In jede Beschichtung wurde das färbende Pigment in drei Konzentrationen von 1, 2 und 5 Gew.-% ein-

geschlossen. Dies erfolgte durch Dispergieren des färbenden Pigments in der Farbe unter Verwendung von Ultraschallaktivierung. Nach einigen Stunden wurde ein Substrat mit den Beschichtungen angemalt und diese wurden gehärtet. Die Farbintensität und Homogenität der Beschichtungen war sehr hoch. Durch Lichtmikroskopie konnten in den Beschichtungen keine Inhomogenitäten beobachtet werden.

Beispiel 3

[0042] 10 g Montmorillonit-Ton EXM 757 mit einer Kationenaustauschkapazität von 95 meq/100 g wurden in 1 l entionisiertes Wasser bei 50 °C dispergiert. Der Ton wurde für einen Zeitraum von 2 Stunden quellen gelassen, bis eine vollständige Quellung stattgefunden hatte. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 12,1 Å betrug.

[0043] Der so erhaltene Ton wurde einem Ionenaustausch mit Methylrot (MR) unterzogen. Für einen vollständigen Austausch wurden 2,6 g MR verwendet. Dies ergab ein rotes färbendes Pigment, das gewaschen, filtriert und gefriergetrocknet wurde. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 23,9 Å betrug.

Beispiel 4

[0044] Das in Beispiel 3 erhaltene gefärbte Pigment wurde in verschiedenen Beschichtungen (Farben) verwendet:

- einer Wasser-basierten aliphatischen Polyurethanbeschichtung für Beton,
- einer Wasser-basierten Polycarbonatpolyurethanbeschichtung für Metall,
- einer Wasser-basierten Polyacrylatbeschichtung für Metall und
- einer Wasser-basierten Beschichtung mit aromatischem Polyester.

[0045] In jede Beschichtung wurde das färbende Pigment in drei Konzentrationen von 1, 2 und 5 Gew.-% eingebracht. Dies erfolgte durch Dispergieren des färbenden Pigments in der Farbe unter Verwendung von Ultraschallaktivierung. Nach einigen Stunden wurde ein Substrat mit den Beschichtungen angestrichen und diese wurden gehärtet. Die Farbintensität und Homogenität der Beschichtungen war sehr hoch. Durch Lichtmikroskopie konnten in den Beschichtungen keine Inhomogenitäten beobachtet werden.

[0046] Von dem färbenden Pigment als solchem und der Beschichtung mit aromatischem Polyester mit 2 Gew.-% färbendem Pigment wurden Röntgenbeugungsspektren aufgenommen. Das färbende Pigment zeigte Peaks bei 3,69°, 2 θ ; 7,36°, 2 θ . Das Spektrum der Beschichtung zeigte an diesen Stellen keine Peaks, was andeutet, dass der Ton nanoskopisch dispergiert war.

Beispiel 5

[0047] 10 g Montmorillonit-Ton EXM 757 mit einer Kationenaustauschkapazität von 95 meq/100 g wurden in 1 l entionisiertes Wasser bei 50 °C dispergiert. Der Ton wurde für einen Zeitraum von 2 Stunden quellen gelassen, bis eine vollständige Quellung stattgefunden hatte. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 12,1 Å betrug.

[0048] Der so erhaltene Ton wurde mit Methylengrün (MG) einem Ionenaustausch unterzogen. Für einen vollständigen Austausch wurden 4,1 g MG verwendet. Dies ergab ein blaugrünes färbendes Pigment, das gewaschen, filtriert und gefriergetrocknet wurde. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 15,5 Å betrug.

Beispiel 6

[0049] 10 g Montmorillonit-Ton EXM 757 mit einer Kationenaustauschkapazität von 95 meq/100 g wurden in 1 l entionisiertes Wasser bei 50 °C dispergiert. Der Ton wurde für einen Zeitraum von 2 Stunden quellen gelassen, bis eine vollständige Quellung stattgefunden hatte. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 12,1 Å betrug.

[0050] Der so erhaltene Ton wurde einem Ionenaustausch mit Malachitgrün (MaG) unterzogen. Für einen vollständigen Austausch wurden 3,3 g MaG verwendet. Dies ergab ein blaugrünes färbendes Pigment, das gewaschen, filtriert und gefriergetrocknet wurde. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 22 Å betrug.

Beispiel 7

[0051] 10 g Montmorillonit-Ton EXM 757 mit einer Kationenaustauschkapazität von 95 meq/100 g wurden in 1 l entionisiertes Wasser bei 50 °C dispergiert. Der Ton wurde für einen Zeitraum von 2 Stunden quellen gelassen, bis eine vollständige Quellung stattgefunden hatte. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 12,1 Å betrug.

[0052] Der so erhaltene Ton wurde einem Ionenaustausch mit Brilliantgrün (BG) unterzogen. Für einen vollständigen Austausch wurden 4,6 g BG verwendet. Dies ergab ein grünes färbendes Pigment, das gewaschen, filtriert und gefriergetrocknet wurde. Mittels Röntgenbeugung wurde bestimmt, dass der Abstand zwischen den Tonschichten 22,7 Å betrug.

Beispiel 8

[0053] Die Zubereitungen der färbenden Pigmente der Beispiele 1, 3 und 5 bis 7 wurden mit einem anderen Ton wiederholt, nämlich einem Bentonit mit einer Kationenaustauschkapazität von 85 meq/100 g. Die Verwendung dieses Tons, der größere Tonschichten hat, ergab bezüglich der Farbintensität vergleichbare Ergebnisse.

Beispiel 9

[0054] 10 g synthetischer Hydrotalcit ($\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurden in 1 l entionisiertes Wasser bei 40 °C bei einem pH-Wert von 3 dispergiert. Der pH-Wert wurde mit einer 5 M HCl-Lösung eingestellt und mit pH-Papier geprüft. Der Ton wurde für einen Zeitraum von 1 Stunde quellen gelassen, bis eine vollständige Quellung stattgefunden hatte.

[0055] Der so erhaltene Ton wurde einem Ionenaustausch mit Methylrot unterzogen. Diese färbende Substanz wurde in einem Molverhältnis von 2 : 1, bezogen auf den Hydrotalcit, verwendet. Dies ergab ein gelbes färbendes Pigment, das gewaschen, filtriert, gefriergetrocknet und gemahlen wurde.

Beispiel 10

[0056] 10 g synthetischer Hydrotalcit ($\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurden in 1 l entionisiertes Wasser bei 40 °C bei einem pH-Wert von 3 dispergiert. Der pH-Wert wurde mit einer 5 M HCl-Lösung eingestellt und mit pH-Papier geprüft. Der Ton wurde für einen Zeitraum von 1 Stunde quellen gelassen, bis eine vollständige Quellung stattgefunden hatte.

[0057] Der so erhaltene Ton wurde einem Ionenaustausch mit Fluorescein unterzogen. Dieser Farbstoff wurde in einem Molverhältnis von 2 : 1, bezogen auf den Hydrotalcit, verwendet. Dies ergab ein rotes färbendes Pigment, das gewaschen, filtriert, gefriergetrocknet und gemahlen wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines färbenden Pigments, bei dem
 – ein anionischer oder kationischer Ton behandelt wird, indem der Ton bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C in Wasser dispergiert und gequollen wird, wobei das Wasser im Wesentlichen frei von Ionen ist, wodurch die Agglomerate von Tonschichten im Wesentlichen gebrochen werden, und anschließend
 – der Ton, der im Wesentlichen keine Agglomerate von Tonschichten enthält, einem Ionenaustausch mit einem organischen Farbstoff unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Ton Tonschichten umfasst, wobei der relative Abstand zwischen den Tonschichten mindestens 50 Å beträgt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Ton aus der Gruppe von Smektiten, geschichteten Doppelhydroxiden und Hydrotalciten ausgewählt ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der organische Farbstoff aus der Gruppe von Acridinfarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Azinfarbstoffen (einschließlich Oxazin- und Thiazinfarbstoffen), Azofarbstoffen, Chinophthalonfarbstoffen, natürlichen Farbstoffen, Formazanfarbstoffen, Indigo und Indigofarbstoffen, Indikatorfarbstoffen, kationischen Farbstoffen, Leukoküpenfarbstoffen, Methinfarbstoffen (einschließlich Azomethinfarbstoffen), Mikroskopierfarbstoffen, Naphtho- und Benzochinonfarbstoffen, Nitro-

und Nitrosofarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen und Tri- und Diarylmethanfarbstoffen ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Farbstoff mindestens zwei funktionelle oder ionische Gruppen umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem während des Ionenaustausches ein Tensid, ein Blockcopolymer oder ein Pfropfcopolymer zugegen ist.

7. Färbendes Pigment, das nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erhältlich ist.

8. Verwendung eines färbenden Pigments gemäß Anspruch 7 zur Färbung von polymerem Material.

9. Polymeres Material, das mit einem färbenden Pigment gemäß Anspruch 8 gefärbt worden ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

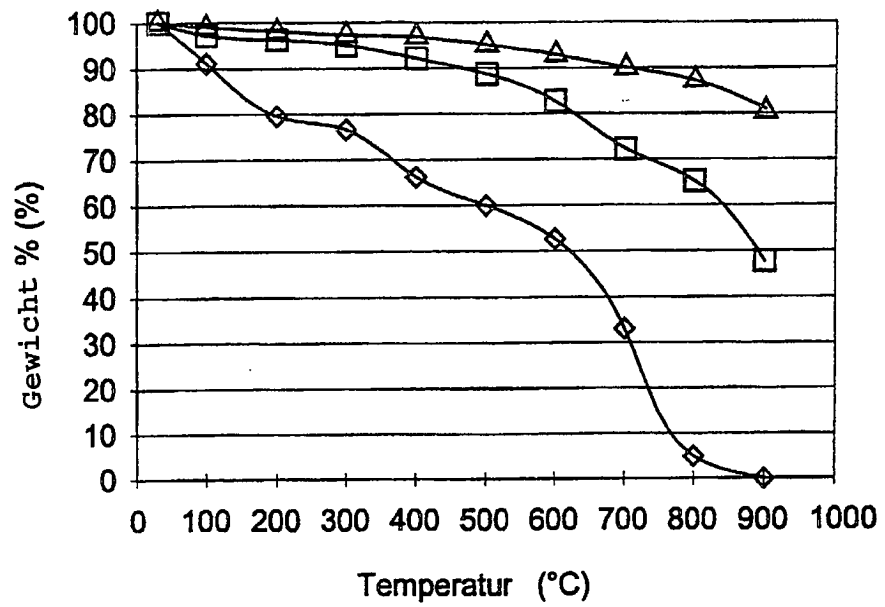


Fig. 1