

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 153327 B

(21) Patentansøgning nr.: 1216/78

(51) Int.Cl.⁴ C 09 B 67/18

(22) Indleveringsdag: 17 mar 1978

(41) Alm. tilgængelig: 19 sep 1978

(44) Fremlagt: 04 jul 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 mar 1977 GB 11633/77 18 nov 1977 GB 48062/77

(71) Ansøger: *CIBA-GEIGY AG; 4002 Basel, CH

(72) Opfinder: George Heddie *Robertson; GB, Robert Lambie *Rooney; GB, Robert Burnside *Todd; GB

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af letdispergerbare pigment- eller farvestofgranulater**

(56) Fremdragne publikationer

DE pat. nr. 1767245

DK 153327 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af letdispergerbare pigment- eller farvestofgranulater.

Fremstillingen af pigmentgranulater ved en fremgangsmåde, hvorved en vandig pigmentdispersion og en opløsning af en vandopløselig organisk bærer sammen omrøres i en med vand ikke blandbar organisk væske, er kendt. Ved de kendte fremgangsmåder indeholder det resulterende produkt imidlertid noget opløsningsmiddel, og det er nødvendigt at fjerne det organiske opløsningsmiddel fra produktet ved destillation.

Fra DE-patentskrift nr. 1.767.245 kendes endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af let dispergerbare pigmenter på konventionel form, ved hvilken en harpikssyre eller et salt deraf og en vandopløselig amin eller et salt deraf sættes til en vandig pigmentdispersion. Aminen opløses i den vandige pigmentdispersion. Harpikssyren eller dens salte anvendes i stort overskud og dens smeltepunkt ligger betydeligt over 100°C .

Det er formålet med opfindelsen at fremstille let dispergerbare, støvfri pigment- eller farvestofgranulater på mere enkel måde.

Dette opnås ved, at man til en vandig pigment- eller farvestofdispersion sætter en vandopløselig amin ved en temperatur under 100°C , ved hvilken aminen er flydende, dvs. foreligger i smeltet tilstand, hvorpå man opløser aminen ved tilsætning af syre og fjerner den.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at man blander en vandig pigment- eller farvestofdispersion med en amin, som er flydende ved temperaturer under 100°C , opløselig i vand ved pH-værdier under 7, og uopløselig i vand ved pH-værdier over 7, ved en pH-værdi på over 7 og temperaturer over aminens smeltepunkt men under 100°C , indstiller blandingen på en pH-værdi under 7, og isolerer det dannede granulat fra blandingen.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås de støvfri, let dispergerbare pigment- eller farvestofgranulater direkte i opløsningsmiddelfri tilstand.

Aminen kan f.eks. være en aromatisk eller substitueret aromatisk forbindelse, eller en mono- eller di-alkylanilin, hvori hver alkylgruppe har 1 til 8 carbonatomer, eller et derivat deraf, såsom anilin, N-methylanilin, N-ethylanilin, N-propylanilin, N-butylianilin, N,N-dimethylanilin eller N,N-diethylanilin, N,N-dipropylanilin, N-cyclohexylanilin, N-cyclohexyl-N-hydroxyethylanilin, N-octylanilin, N-methyl-o-toluidin, N-ethyl-p-toluidin, N-butyl-m-toluidin, N,N-diethyl-m-toluidin, N,N-dimethyl-m-toluidin, methylantranilat, men er fortrinsvis N,N-diethylanilin. Alternativt kan aminen være en alifatisk amin, såsom en C₆-C₁₂ lineær, forgrenet eller substitueret alkyl- eller cycloalkylamin, f.eks. n-hexylamin, n-octylamin, di-isobutylamin, 2-ethylhexylamin, cyclohexylamin eller "Primene 81R" (en syntetisk C₁₂ forgrenet alifatisk amin).

Sædvanligvis er den anvendte mængde aminforbindelse fra 0,1 til 2 vægtdele, fortrinsvis 0,3 til 0,6 vægtdele, pr. del pigment.

Fremgangsmåden kan også gennemføres under tilstedeværelse af et organisk bærestof eller bærer. Den organiske bærer kan være enhver organisk forbindelse, som er opløselig i eller i det mindste blødgøres af aminforbindelsen, og som er uopløselig eller kan gøres uopløselig i vand gennem hele det i fremgangsmåden anvendte pH-område. Bæreren kan være en væske, hvis forholdet mellem pigment og bærer er højt, f.eks. 90:10 eller højere; ved lavere pigmentandele er det fordelagtigt at anvende en forbindelse med et smeltepunkt på over 40°C som bærer.

Egnede bærere er f.eks. carboxylsyreestere afledt af alkyl-, aryl-, aralkyl- eller cycloalkylcarboxylsyrer eller -polysyrer og alkyl-, aryl-, aralkyl- eller cycloalkyl-mono- eller polyhydroxyforbindelser, såsom fedtsyreesterne cetylpalmitat, glyceroltristearat, glycerolmonostearat, glyceroltripalmitat, glyceroltrioleat, ethylenglycoldilaurat, ethylenglycoldistearat, diethylenglycoldistearat eller benzoesyreestere, såsom ethylenglycoldibenzoat, neopentylglycol-dibenzoat, trimethylolethantribenzoat, trimethylolpropantribenzoat, eller dicarboxylsyreestere, såsom dibenzylphthalat, dibutylphthalat, dioctylphthalat, dicyclohexylphthalat og lignende estere af adipin-, sebacin- eller azelainsyre, amider af de ovennævnte carboxylsyrer og ammoniak, eller alkyl-, aryl-, aralkyl- eller cycloalkyl-mono- eller

polyamider, såsom stearamid, oleamid, palmitamid, N-alkyl-stearamider eller -oleamider, ethylen-bis-stearamid, phosphatestere, såsom triphenyl- eller tricresylphosphat, harpikser, såsom carbonhydridharpikser, xylen-formaldehydharpikser, coumaron, coumaron-inden- og ketonharpikser, vinylpolymere, såsom polyvinylchlorid- og vinylchlorid-copolymere, acrylat- og methacrylatpolymere og -copolymere, polyvinylacetat- og vinylacetat-copolymere, styren-homo- og -copolymere, polyolefiner, såsom polyethylen, polypropylen og polyisobutylen, fedtalkoholer, som er vandopløselige, såsom cetylalkohol og stearylalkohol, og fedtaminer, som i sig selv ikke giver vandopløselige salte, såsom didodecylamin og distearylmonomethylamin, og fedtoxazoliner, vandopløselige carboxylsyrer, f.eks. C₁₂, og højere fedtsyrer, såsom laurinsyre, stearinsyre, behensyre og rosinderivaterne, såsom trærosin eller dets hydrerede eller disproportionerede versioner. Disse syrer kan også sættes til pigmentet som alkalimetal- eller ammoniumsalte opløst i vand. I dette tilfælde gennemføres fremgangsmåden fortrinsvis under tilstedeværelse af vandopløselige uorganiske salte, f.eks. natriumchlorid eller calciumchlorid.

Disse syrer anvendes som deres opløselige salte og kan også kombineres med ikke-vandopløselige bærere, især sorbitanesterne, som defineret i britisk patentansøgning nr. 48061/77. Sådanne kombinationer giver granulater, som er yderst nyttige til pigmentering af PVC.

Vægtforholdet mellem pigment eller farvestof og bærer kan være indtil 33,3:66,7, fortrinsvis fra 95:5 til 50:50, især fra 90:10 til 60:40.

Når fremgangsmåden gennemføres under tilstedeværelse af en organisk bærer anvendes en sådan mængde aminforbindelse, som vil danne en opløsning af eller i det mindste blødgøre bæreren. Ved anvendelse af høje forhold mellem pigment og bærer, eller hvis der anvendes en bærer, som er tungtopløselig i aminforbindelsen, kan der kræves højere andele af aminforbindelsen for at danne tilfredsstillende granulater.

Pigmenter og farvestoffer, der kan anvendes er sådanne, som er vandopløselige og stabile i det pH-område, der kræves for granulatdannelse og isolering. Egnede pigmenter er azo-, azomethin-, anthraquinon-, phthalocyanin-, nitro-, perinon-, perylen-, dioxazin-, thioindigo-, isoindolinon- eller quinacridonforbindelser eller azo- eller azo-

methin-metalsalte eller -komplekser, blandinger af pigmenter kan også anvendes. Vanduopløselige farvestoffer er f.eks. opløsningsmiddelopløselige azo- og phthalocyaninfarver. Disse farver kan også anvendes som blandinger og i blanding med pigmentet.

Den organiske bærer kan tilsættes sammen med aminforbindelsen, enten opløst eller dispergeret i aminen, eller de kan begge tilsættes inden opvarmning eller på ethvert tidspunkt under opvarmning. Bæreren kan også tilsættes i form af en vandig dispersion, f.eks. en vandig dispersion af en polymer eller en harpiks, såsom polyvinylchlorid, vinylchlorid-copolymer eller lavmolekylær (oxideret) polyethylen.

Der kan anvendes såvel rene pigmenter eller farvestoffer som brugsfærdige pigmenttilberedninger, d.v.s. tilberedninger, der foruden pigmentet indeholder f.eks. 5 til 90 vægtprocent, fortrinsvis fra 10 til 40 vægtprocent af en bærer.

Der sættes fortrinsvis et beskyttelseskolloid til blandingen for at hjælpe ved dannelsen af granuler og fremstillingen af granuler med en mere ensartet størrelsesfordeling. Ved anvendelse af et beskyttelseskolloid blandes dette fortrinsvis med en vandig pigmentopslæmning eller en vandig dispersion af aminforbindelsen inden pigmentet og aminforbindelsen bringes sammen. Egnede beskyttelseskolloider er bl.a. cellulosederivater, såsom hydroxyethylcellulose, hydroxypropylcellulose, polyvinylalkohol, polyethylenoxid, polypropylenoxid, copolymere af ethylenoxid og propylenoxid, addukter af ethylenoxid eller propylenoxid, polyvinylpyrrolidon og dets copolymere eller blandinger af disse forbindelser. De foretrukne forbindelser er dem af hydroxyethylcellulosestypen, eksempelvis "Natrosolerne". Hercules Powder Company.

Mængden af beskyttelseskolloid kan være indtil 15 vægtprocent, men er fortrinsvis mindre end 5 vægtprocent, beregnet på pigmentet.

Fremgangsmåden kan gennemføres ved en udvalgt temperatur, hvorved bæreren i det mindste blødgøres, men fortrinsvis opløses i aminderivatet ved den anvendte temperatur.

Blandingen formuleres oprindeligt til eller indstilles til et pH på mindst det, hvorved aminforbindelsen er uopløselig i vand. Blandingen

omrøres, i det mindste indtil pigmentet er vandret fra den vandige fase til den organiske fase. Der anvendes tilstrækkelig omrøring til at holde dråberne (eller granulerne) i suspension. Granulatstørrelsen kontrolleres i nogen grad af omrøringshastigheden. Forøget omrøring eller turbulens giver en reduktion af granulatstørrelsen. Høj turbulens og derfor små granuler kan opnås ved anvendelse af den modificerede blander/emulgeringsmaskine, der beskrives i britisk patentansøgning nr. 48061/77. Granulerne kan være fra 0,1 til 5 mm i diameter, men er fortrinsvis fra 0,5 til 2 mm i diameter.

Fremgangsmådens varighed kan varieres afhængigt af det anvendte pigment og de ønskede produkttegenskaber. F.eks. er nogle pigmenter, især azopigmenter, modtagelige for krystalvækst, når de holdes i kontakt med anilinformbindelsen, idet mængden af vækst er afhængig af kontaktens varighed og temperaturen. Forøget krystalstørrelse giver et pigment med højere opacitet. I disse tilfælde, og hvis der kræves et produkt med god opacitet og forbedret rheologi i applikationssystemet, kan varigheden af kontakten mellem pigmentet og aminforbindelsen derfor forøges. Hvis der på den anden side anvendes et pigment af denne type, men ønskes et produkt med god transparens, kan fremgangsmådens varighed afkortes til at være tilstrækkelig til, at pigmentet vandrer til den organiske fase. I disse tilfælde hjælper tilsætning af en bærer til stærk dannelse af granuler og forkorter derved yderligere fremgangsmådens varighed. Udvælgelse af aminen kan også påvirke opaciteten/transparensen. Aliphatiske aminer har mindre krystalliserende virkning end aromatiske aminer og giver således mere transparente sammensætninger.

Med de pigmenter, der viser lille eller ingen tendens til krystalvækst i fremgangsmåden, er der ingen fordel ved forøget varighed af kontakten mellem pigmentet og aminforbindelsen udover den, der kræves til dannelse af granuler. Granulatdannelsen fremmes i sådanne tilfælde væsentligt ved anvendelse af en bærer. I disse tilfælde fremmes granulatdannelsen yderligere ved anvendelse af uorganiske salte, som opløses i vandet under kontakten. Særlig typisk for sådanne pigmenter er dem, der er behandlet med et krystalliserende opløsningsmiddel i et tidligere fremgangsmådetrin, f.eks. halogeneret kobberphthalocyanin (grønt).

Blandingens pH reduceres derefter til under den værdi, hvor aminforbindelsen bliver fuldstændigt opløselig i vand. Dette er sædvanligvis under 7, fortrinsvis under 5, ved tilsætning af en syre, som vil danne et vandopløseligt salt med aminforbindelsen. De foretrukne syrer er saltsyre og eddikesyre. Dette forårsager, at aminforbindelsen opløses i vandet som et salt og efterlader den organiske bærer, hvis en sådan anvendes, og pigmentgranulaterne i suspension. Om nødvendigt, f.eks. for at fremme opløsning, eller om ønsket for håndterings- eller produkttegenskaber, kan blandingens temperatur forøges eller formindskes. Granulaterne udvindes derefter ved sigtning, vask og tørring. De granulater, der er for små til at udvindes på denne måde, kan frafiltres og genanvendes i en efterfølgende charge.

Til udvinding af opløsningsmidlet hæves filtratets pH, sædvanligvis til et pH på over 7, f.eks. 10, hvorved opløsningsmidlet bliver uopløseligt og skiller fra vandet og kan udvindes til senere anvendelse, f.eks. ved dekantering. Anilinderivatet kan renses yderligere, om nødvendigt ved dampdestillation.

Det er også muligt at kombinere den omhandlede granuleringsproces med en pigmentopløsningsmiddelbehandlingsproces for at forbedre de pigmenttegenskaber, der forbedres ved en opløsningsmiddelbehandling. Opløsningsmiddelbehandlingen kan udføres før eller under granulerings-trinet. F. eks. kan en phthalocyanin i en højaggregeret tilstand i en α/β -krystalformblanding, som er dannet ved tørformaling, de-aggregeres og i det væsentlige omdannes til β -formen ved anvendelse af aminforbindelsen som opløsningsmiddel i en opløsningsmiddelbehandlingsproces.

Risledygtigheden af granulaterne, især af dem med en diameter på under 1 mm kan forbedres umiddelbart og under lagringen ved tilsætning af en lille procentdel, f.eks. indtil 2 vægtprocent, af et findelt uorganisk eller modificeret uorganisk materiale, der er almindeligt anvendt til bibringelse af sådanne egenskaber, såsom en findelt kisel-syre eller et silicat. Sådanne materialer kan passende sættes til granulaterne ved simpel blanding. Særlig fordelagtige materialer af denne type er findelte kisel-syrer med overfladeforandring med organiske grupper, såsom "Aerosil R 972" fra Degussa.

De ved den omhandlede fremgangsmåde opnåede produkter kan anvendes til pigmentering af ethvert system, såsom overfladebelægningsmedier, f.eks. maling og sværte eller kunststoffer. Den anvendte bærer vælges normalt således, at den er forenelig med systemet, der skal pigmenteres. Ved inkorporering i systemet frigør produktet pigmentet fra granulerne, hvorved materialet farves.

Den foreliggende opfindelse belyses nærmere af de følgende eksempler, hvori dele er vægtdele.

Eksempel 1.

25,5 dele "C.I.Pigment Yellow 93" fra en 30 vægtprocents vandig pressekage omrøres med 600 dele vand indeholdende 0,5 dele hydroxyethylcellulose i 10 minutter ved stuetemperatur. 13 volumendele diethylanilin tilsættes, og pH hæves til 10,0. 1,5 dele sorbitantristearat og 3,0 dele dicyclohexylphthalat tilsættes, og temperaturen hæves til 85°C. Efter omrøring i yderligere 30 minutter ved 85°C sænkes pH til 1,0 ved tilsætning af 5 N saltsyre.

Omrøringen fortsættes i yderligere 60 minutter, og de således dannede granulater udvandes ved at sende blandingen gennem en "B.S. 60 mesh" sigte og vaske granulaterne med vand skiftevis ved 50°C og ved stuetemperatur, indtil de er chloridfri. Granulaterne giver efter tørring ved 40°C i et tørreskab med cirkulerende luft en klar gul film ved inkorporering i polyvinylchlorid og polyethylen.

Eksempel 2.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentages, bortset fra, at 3,0 dele carbonhydridharpiks ("Hercules A80") erstatter de 3,0 dele dicyclohexylphthalat. Lignende resultater opnås.

Eksempel 3.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 2 gentages, bortset fra, at 19 volumendele diethylanilin anvendes som opløsningsmiddel. Lignende resultater opnås.

Temperaturen hæves til 85°C og holdes i 30 minutter, hvorefter 9,6 dele "Hercules A80" tilsættes. Efter yderligere 30 minutters omrøring sænkes pH til 1,0, og efter omrøring i yderligere 4 timer skilles produktet fra som i eksempel 1. Produktet kan inkorporeres i en tynd litografisk trykfarve og giver en tilfredsstillende dispersion.

Eksempel 4.

Til 18,0 dele "C.I. Pigment Yellow 13" i 600 dele vand, opnået ved en konventionel kobling med vand under tilsætning af acetatpuffer, sættes 0,36 dele hydroxyethylcellulose. pH hæves til 10,0 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning, og der tilsættes 2,4 dele sorbitantristearat og 10 volumendele diethylanilin. Temperaturen forhøjes til 85°C og holdes ved denne højde i 30 minutter. Så tilsættes 9,6 dele carbonhydridharpiks. Efter omrøring i yderligere 30 minutter sænkes pH-værdien til 1,0, og efter omrøring i yderligere 4 timer oparbejdes det opnåede granulat som i eksempel 1. Det dispergeres godt i tryksværter.

Eksempel 5.

0,2 dele hydroxyethylcellulose opløses i 200 dele vand. 18 dele "C.I. Pigment Blue 15.3" opslæmmet med 120 dele vand tilsættes sammen med en opløsning i 200 dele vand af 3,7 dele af saltet, der dannes af "C.I. Direct Blue 86" og rosinamin D. Til denne blanding sættes 10 dele diethylanilin, og pH-værdien indstilles til 10,0 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning. Temperaturen hæves til 85°C og holdes ved denne temperatur i 30 minutter. 20 dele af en smelte af "Hercules A80" (en carbonhydridharpiks) og cetylalkohol i forholdet 2:1 tilsættes, og efter yderligere 60 minutter sænkes pH-værdien til 1,0 ved tilsætning af 5 N saltsyre. Omrøringen fortsættes i yderligere 60 minutter, og de resulterende granulater udvandes som i eksempel 1. De således fremstillede pigmenterede granulater kan let dispergeres i et tryksværtmedium.

Eksempel 6.

0,2 dele hydroxyethylcellulose opløses i 200 dele vand og dertil sættes 27 dele kobberphthalocyanin (der forinden er formalet med 12 vægtprocent calciumchlorid til et α/β -forhold på 60:40) i 150 dele

vand og en opløsning i 300 dele vand af saltet der dannes af "C.I. Direct Blue 86" og monomethyl-di-(hydrogeneret talg)-amin. 10 dele diethylanilin tilsættes, og blandingens pH-værdi hæves derefter til 10,0 som i eksempel 5, hvorefter fremgangsmåden og mængderne atter er som i eksempel 5. De således fremstillede pigmenterede granulater kan let dispergeres i et tryksværtmedium.

Eksempel 7.

Til en omrørt vandig opslæmning af 100 dele pigment "C.I. Pigment Yellow 13" tilsættes 2 dele hydroxyethylcellulose. Temperaturen hæves til 80°C, og pH-værdien indstilles til 10 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning. En opløsning af 20 dele dicyclohexylphthalat i 50 dele diethylanilin tilsættes derefter, og blandingen omrøres, indtil pigmentet er vandret fra den vandige fase til den organiske fase. pH-Værdien indstilles derefter til 1 ved tilsætning af saltsyre. Omrøringen fortsættes ved pH-værdi 1 i yderligere 15 minutter. Pigment-sammensætningen, 120 dele, fjernes derefter ved sigtning "60 mesh" og vaskes først med vand og syre (pH-værdi 3) og derefter med vand alene. Produktet tørres ved 60°C. Den resulterende ikke-støvende sammensætning inkorporeres tilfredsstillende i en litografisk fernis.

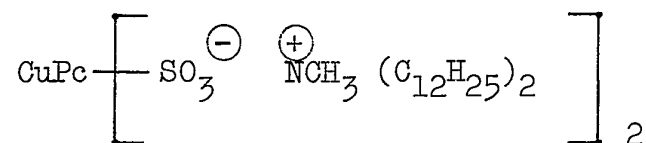
Eksempel 8.

Til en omrørt vandig opslæmning af 40 dele "C.I. Pigment Blue 15.3" i 800 dele vand med pH-værdi 10 tilsættes 10 dele lavmolekylært oxideret polyethylen i form af en 20 vægtprocents emulsion. 0,2 dele hydroxyethylcellulose tilsættes derefter, og blandingen omrøres på en energirig omrører ved 85°C. Den energirige omrører fjernes derefter, og der anvendes en skovlommører. 20 dele diethylanilin tilsættes, og blandingen fortsættes i 30 minutter. pH-Værdien indstilles til 1 ved tilsætning af HCl i løbet af 2 til 3 minutter, og blandingen omrøres i yderligere 30 minutter. De resulterende granulater sigtes fra på en "60 mesh" (B.S.) sigte, vaskes med fortyndet syre og derefter med vand og tørres derefter ved 60°C, hvorved der opnås 50 dele af et produkt, som kan dispergeres i polyethylen.

Eksempel 9.

10 dele "Staybelit"-harpiks (hydreret trærosin) og 22,5 dele af en 50%'s vandig kaliumhydroxidopløsning omrøres hurtigt under anvendelse af en hulrumsblender i 100 dele vand ved 50°C, indtil der er dannet en jævn dispersion (ca. 20 minutter).

I en særskilt beholder opløses 15 dele dicyclohexylphthalat i 30 dele diethylanilin under opvarmning og 10 dele af en forbindelse med gennemsnitsformlen



der fremstilles som beskrevet i eksempel 6 i britisk patentansøgning nr. 18736/76, tilsættes under omrøring, hvorved der dannes en jævn pasta ved 50-60°C. Denne pasta sættes til dispersionen af "Staybelite"-harpiks ved hjælp af yderligere 10 dele diethylanilin, og det hele hurtigomrøres, indtil der er dannet en jævn blå emulsion (ca. 15 minutter).

92 dele rått kobberphthalocyanin og 8 dele phthalimid formales i en kuglemølle, indtil 55% af kobberphthalocyaninet er i α -krystalform. 97,8 dele af denne blanding, svarende til 90 dele kobberphthalocyanin, omrøres i 200 dele vand ved 50°C, indtil den er grundigt gennemvædet. Under hurtigomrøring hældes den ovennævnte blå dispersion i det gennemvædede pigment, og omrøringen fortsættes i 30 minutter under anvendelse af den nødvendige udvendige afkøling til opretholdelse af en blandingstemperatur på mellem 50 og 55°C.

En skovlommrører sættes i stedet for hurtigomrøreren. Under omrøring ved ca. 150 omdr./min. tilsættes en opløsning af 5 dele calciumchlorid og 71 dele koncentreret saltsyre i 500 dele vand i løbet af 5 minutter. Efter yderligere 30 minutters omrøring isoleres den således dannede pigmentsammensætning ved filtrering, vaskes salt- og syrefri med varmt vand og tørres ved 50-60°C.

Der opnås 120,8 dele små, ikke-støvende granulater med udmærket rheologi og farvestyrke i toluenbaserede tryksværter.

Eksempel 10.

20 dele af et β -kobberphthalocyaninpigment og 0,3 dele "Synperonic NX" (et nonylphenol-ethylenoxid-kondensat) omrøres i 500 dele vand, indtil pigmentet er grundigt gennemvædet. pH-Værdien hæves til 11 med fortyndet natriumhydroxidopløsning, og der tilsættes 0,5 dele hydroxyethylcellulose, inden temperaturen hæves til 50°C.

5 dele af en coumaron-inden-harpiks (Escore 11028) opløses i 10 dele diethylanilin under opvarmning. Denne opløsning sættes til pigmentopslæmningen under omrøring med en skovlomrører ved ca. 150 omdr./min., og blandingen omrøres ved 50°C i 30 minutter. Under fortsat omrøring sænkes pH-værdien til 1 ved tilsætning af saltsyre i løbet af 5 minutter.

Efter omrøring i yderligere 30 minutter udvindes den således dannede pigmentsammensætning ved at hælde reaktionsblandingen på en "100 mesh" sigte, vaske salt- og syrefri med varmt vand og tørre ved 50 til 55°C.

Der opnås 22,3 dele sfæriske granulater af ensartet størrelse med en diameter på ca. 1 mm, hvilke granulater egner sig til fremstilling af litografisk trykfarve.

Eksempel 11.

48,9 dele af den formalede kobberphthalocyaninblanding fra eksempel 9, indeholdende 45 dele kobberphthalocyanin, omrøres i 5 timer under tilbagesvaling i 250 dele 2-propanol-vand-azeotrop. 250 dele vand tilsættes, og 2-propanol-vand-azeotropen fjernes ved destillation. Yderligere 250 dele vand tilsættes for at sænke temperaturen til 50°C. 12,5 dele af en carbonhydridharpiks ("Hercules A80") opløses i 25 dele diethylanilin under opvarmning og sættes til den omrørte pigmentopslæmning. 15 minutter senere tilsættes 5 dele af kobberphthalocyaninsulfonsyre-talgamin-forbindelsen fra eksempel 6, og blandingen omrøres i yderligere 15 minutter. Reaktionsblandingen indstilles til sur reaktion ved tilsætning af 30 ml koncentreret saltsyre i 30 ml vand.

Den således dannede pigmentsammensætning udvindes på en "60 mesh" sigte (B.S.), vaskes med varmt vand og tørres ved 50-55°C.

Der opnås 58,2 dele sfæriske granulater, hvoraf 78% har en diameter på 0,21-0,32 mm.

Eksempel 12 til 18.

0,2 dele hydroxyethylcellulose sættes til 20 dele "C.I. Pigment Yellow 17", som findes i en vandig opslæmning fra en azokobling. Temperaturen hæves til 80°C, og pH-værdien indstilles til 10. 10 dele alkylanilin og varierede mængder di-isooctylphthalat (DiOP), som vist i tabellen nedenfor, tilsættes derefter. Blandingen omrøres i 20 minutter, hvorefter der er dannet perler med diametre på 1-2 mm; pH-værdien indstilles derefter til ~ 1 med saltsyre, og omrøringen fortsættes i 5 minutter. Perlerne filtreres derefter fra, vaskes og tørres ved 50°C. De resulterende produkter er granulater af ensartet størrelse, som kan inkorporeres i plastificeret PVC under dannelsen af en klar gul film.

Eksempel	Alkylanilin	Dele DiOP
12	N,N-diethylanilin	2
13	N,N-diethylanilin	4
14	N,N-diethylanilin	6
15	N-ethylanilin	2
16	N-butylanilin	2
17	N-cyclohexylanilin	2
18	N-hydroxyethyl-N-cyclohexylanilin	2

Eksempel 19 til 23.

0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") sættes til 20 dele "C.I. Pigment Yellow 17", som findes i en vandig opslæmning efter en azokobling. Temperaturen hæves til 80°C, og pH-værdien indstilles til 10 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning. 10 dele N,N-diethylanilin og 2 dele af en bærer, som vist i nedenstående tabel, tilsættes. Blandingen omrøres i 60 minutter, hvorefter granulater på

1-2 mm er dannet. pH-Værdien indstilles derefter til 1 med saltsyre, og omrøringen fortsættes i 5 minutter. Granulaterne filtreres fra, vaskes fri for salte og tørres ved 50°C. De resulterende produkter dispergeres i litografiske trykfarvemedier, hvilket giver et trykfarvekoncentrat.

Eksempel	Bærer
19	"Hercules A80" (en carbonhydridharpiks)
20	Cetylpalmitat
21	"Crodamide 0" (oleamid)
22	Celluloseacetatpropionat
23	"Kemamine 19701" (monomethyl-(dihydreret) talg-amin)

Eksempel 24.

20 dele "C.I. Pigment Yellow 17", som findes i en vandig opslæmning efter en azokobling, og 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") indstilles til pH-værdi 10 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning. 2 dele hydreret trærosin ("Staybeliteharpiks") som en vandig opløsning af kaliumsaltet sættes til pigmentopslæmningen. Efter 10 minutters omrøring tilsættes 1 del calciumchloriddihydrat i 10 dele vand, og temperaturen hæves til 85°C. 10 dele N,N-diethylanilin tilsættes derefter, og omrøringen fortsættes i en time ved 85°C. pH-Værdien indstilles til 1 med saltsyre, og granulaterne fjernes ved filtrering. De vaskes derefter og tørres. Produktet dispergeres let i en litografisk fernis.

Eksempel 25.

Til pigmentopslæmningen, der anvendes i eksempel 24, sættes 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR"), 2 g stearinsyre og 0,6 dele calciumchloriddihydrat. pH-Værdien indstilles til 10 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning, temperaturen hæves til 85°C, og 10 dele N,N-diethylanilin tilsættes. Efter en times omrøring indstilles pH-værdien til 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre, og granulaterne fjernes ved filtrering. De vaskes derefter og tørres. Produktet kan dispergeres i polyvinylchlorid.

Eksempel 26.

En vandig opslæmning af 100 dele "C.I. Pigment Yellow 13", dannet ved en konventionel azokobling, og 2 dele hydroxyethylcellulose "Natrosol 250HR" omrøres sammen i 20 minutter ved 15°C. Opblæmningens pH-værdi indstilles til 10 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning, og der tilsættes en blanding af 10 dele dioctylphthalat og 100 dele diethylanilin. Omrøringen fortsættes i 90 minutter ved 15°C, indtil granulattildannelsen er fuldstændig. pH-værdien indstilles derefter til 1 ved tilsætning af saltsyre, og de resulterende granulat, 100 dele, udvindes ved fraskillelse på en "60 mesh" sigte, vaskes og tørres ved 50°C. Produktet kan dispergeres i litografiske trykfarvemedier.

Eksempel 27.

20 dele "C.I. Pigment Green 7" i form af en 30 vægtprocents presse-kage dispergeres i 600 dele vand, hvori der er opløst 30 dele natriumacetat og 10 dele natriumchlorid. Efter forhøjelse af temperaturen til 85°C tilsættes 10 dele N,N-diethylanilin, og omrøringen fortsættes i 2 timer ved 85°C. pH-værdien sænkes derefter til lige under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre. 20 dele granulat fjernes på en "60 B.S. mesh" sigte, og efter omhyggelig vask for at fjerne uorganiske salte og syrer tørres produktet ved 55°C. De resulterende ikke-støvende granulat kan dispergeres i litografiske trykfarvemedier.

Eksempel 28.

16 dele "C.I. Pigment Green 7" i form af en 30 vægtprocents presse-kage dispergeres i 300 dele vand. Til denne dispersion sættes 3 dele hydrogeneret trerosin ("staybeliteharpiks") som en vandig opløsning af kaliumsaltet. Denne blanding omrøres i 2 timer, hvorefter 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") og 3 dele sorbitantristearat (Span 65) tilsættes. Denne blanding, nu med en pH-værdi på 9, opvarmes til 85°C, pH-værdien indstilles til 6 med 5 N saltsyre, og der tilsættes 24 dele natriumacetat, 8 dele natriumchlorid og 16 dele N,N-diethylanilin. Blandingen omrøres ved 85°C i 5 minutter, og pH-værdien indstilles derefter til under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre. De resulterende granulat frafiltreres på en "60 B.S. mesh"

sigte, vaskes frit for uorganiske salte og syrer og tørres ved 55°C. Det resulterende produkt, 22 dele, kan dispergeres i plastificeret PVC.

Eksempel 29 til 34.

En serie bisarylamidazopigmenter fremstilles ved konventionelle azokoblingsteknikker. Til 20 dele af de forskellige pigmenter som 5 vægtprocents vandige suspensioner, som vist i tabellen, tilsættes 0,2 dele hydroxyethylcellulose "Natrosol 250HR" og efter indstilling af pH-værdien til 10 med 2 N natriumhydroxid, 10 dele N,N-diethylanilin. I hvert enkelt tilfælde hæves temperaturen til 85°C, og omrøringen fortsættes ved denne temperatur i 2 timer; pH-værdien indstilles derefter til lige under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre, og det granulære produkt isoleres ved at blive vasket frit for uorganiske salte og syrer, efterfulgt af tørring ved 60°C. De resulterende produkter dispergeres i litografiske olietrykfarvemedier.

<u>Eksempel</u>	<u>Pigment</u>
29	"C.I. Pigment Yellow 13"
30	"C.I. Pigment Yellow 12"
31	"C.I. Pigment Yellow 14"
32	"C.I. Pigment Yellow 17"
33	"C.I. Pigment Yellow 55"
34	"C.I. Pigment Yellow 63"

Eksempel 35.

20 dele "C.I. Pigment Yellow 13" som en 5 vægtprocents vandig opslæmning, fremstillet ved konventionel vandig azokobling, og 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") opvarmes til 85°C ved pH-værdi 6. 10 dele N,N-diethylanilin tilsættes derefter, og omrøringen fortsættes i yderligere 30 minutter. pH-Værdien indstilles til lige under 1 med 5 N saltsyre, og det granulære produkt isoleres ved filtrering, vaskes frit for uorganiske salte og syrer og tørres ved 55°C. Egenskaberne af dette produkt svarer til dem af produktet ifølge eksempel 29.

Eksempel 36.

100 dele af en vandig opslæmning af "C.I. Pigment Yellow 13", fremstillet som i eksempel 35, indstilles til pH-værdi 11 med en 2 N natriumhydroxidopløsning, og der tilsættes 1 del hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") og 30 dele hydrogeneret trærosin som en vandig opløsning af kaliumsaltet. Blandingens temperatur hæves til 85°C og holdes ved denne temperatur i 15 minutter. pH-Værdien indstilles derefter til 6,2, og der tilsættes 50 dele N,N-diethylanilin. Omrøringen fortsættes i 15 minutter, og pH-værdien sænkes derefter til lige under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre. De regulære sfæriske granulater udvindes ved filtrering, vaskes fri for uorganiske salte og syrer og tørres ved 55°C. De resulterende granulater dispergeres i litografiske olietrykfarvemedier og giver udmærket glans ved trykning.

Eksempel 37.

Fremgangsmåden og mængderne ifølge eksempel 36 anvendes, men mængden af hydrogeneret trærosin sænkes til 10 dele. Et lignende produkt med de samme egenskaber opnås.

Eksempel 38.

20 dele af en 5 vægtprocents vandig suspension af en "C.I. Pigment Yellow 13" sammensætning, dannet ved behandling med et sulfonsyrefarvestof og rosin amin D ifølge eksempel 109 i britisk patentskrift nr. 1.356.253 indstilles til pH-værdi 10 ved tilsætning af en 2 N kaliumhydroxidopløsning; 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") og 2 dele hydrogeneret trærosin ("Staybeliteharpiks") som en vandig opløsning af kaliumsaltet, tilsættes, og blandingen opvarmes til 85°C. 10 dele N,N-diethylanilin tilsættes derefter, og blandingen omrøres i en time ved 85°C, inden den indstilles til lige under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre. De resulterende sfæriske granulater filtreres fra, vaskes fri for uorganiske salte og tørres ved 50°C. Dette produkt kan dispergeres i litografiske olietrykfarvemedier og viser større transparens end produktet ifølge eksempel 37.

Eksempel 39.

Fremgangsmåden og mængderne ifølge eksempel 37 anvendes, men mængden af trærosin forøges til 6 dele. Der opnås et produkt med lignende udseende og egenskaber som det i eksempel 12.

Eksempel 40.

20 dele af en 5 vægtprocents vandig opslæmning af "C.I. Pigment Yellow 13", fremstillet som i eksempel 9, og 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 25OHR") indstilles til pH-værdi 10 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning. Der tilsættes 20 dele N,N-diethylanilin og 2 dele dioctylphthalat, og blandingen omrøres i 45 minutter ved 20°C. pH-Værdien indstilles derefter til lige under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre. Granulatsammensætningen isoleres ved filtrering, vaskes fri for uorganiske salte og syrer og tørres ved 55°C. Det resulterende granulære produkt kan dispergeres i litografisk trykfarve.

Eksempel 41.

20 dele "C.I. Pigment Yellow 74" som en 5 vægtprocents vandig opslæmning, fremstillet ved konventionel vandig azokobling, og 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 25OHR") indstilles til pH-værdi 10 ved tilsætning af 2 N natriumhydroxid; 2 dele hydrogenet trærosin ("Staybeliteharpiks") som en vandig opløsning af kaliumsaltet, tilsættes derefter, temperaturen hæves til 85°C, og 10 dele N,N-diethylanilin tilsættes. Omrøringen fortsættes ved 85°C i 2 timer, pH-værdien indstilles til lige under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre, og produktet isoleres ved filtrering på en "60 B.S. mesh" sigte, vaskes frit for uorganiske salte og syrer og tørres ved 55°C. De resulterende generelt sfæriske granulat kan dispergeres i litografisk trykfarve eller i dekorationsmaling. Ved den sidstnævnte anvendelse kan opnås en særdeles ønskelig uigennemsigtig film.

Eksempel 42.

30 dele "C.I. Pigment Yellow 83" som en 5 vægtprocents vandig opslæmning, fremstillet ved en konventionel azokobling, indstilles til pH-værdi 7 ved tilsætning af en 2 N kaliumhydroxidopløsning, og 3 dele hydrogeneret trærosin ("Staybeliteharpiks") tilsættes som en vandig opløsning af dens kaliumsalt. 0,3 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") tilsættes derefter, og opslæmningen, nu med en pH-værdi på 10, opvarmes til 85°C og holdes ved 85°C i 10 minutter, inden den indstilles til pH-værdi 6 med 5 N saltsyre. 30 dele N,N-diethylanilin tilsættes derefter, og omrøringen fortsættes ved 85°C i yderligere 10 minutter. pH-Værdien indstilles derefter til mindre end 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre, og granulatene isoleres ved filtrering på en "60 B.S. mesh" sigte, vaskes fri for uorganiske salte og syrer og tørres ved 60°C. Det resulterende produkt kan dispergeres i olietrykfarve og giver en stærk transparent trykfarvefilm. En flydende trykfarve med nitrocellulose som binder og en alkohol som opløsningsmiddel har udmærket rheologi, og den resulterende film viser udmærket glans og klarhed.

Eksempel 43.

30 dele af en vandig opslæmning af "C.I. Pigment Yellow 83", som fremstillet i eksempel 42, og 0,3 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") indstilles til pH-værdi 7 og opvarmes til 85°C. 30 dele N,N-diethylanilin tilsættes under omrøring, og kontakten fortsættes i 3 timer ved 85°C. pH-Værdien indstilles derefter til lige under 1 ved tilsætning af 5 N saltsyre, og de generelt sfæriske granulater isoleres ved filtrering på en "60 B.S. mesh" sigte, vaskes fri for uorganiske salte og syrer og tørres ved 60°C. De tørre granulater er risledygtige og robuste overfor et påført tryk. Inkorporering i en litografisk trykfarve giver en film, der er lidt mere uigennemsigtig end produktet ifølge eksempel 42. En nitrocellulosebinder-alkoholopløsningsmiddel-trykfarve viser atter god rheologi og den endelige film har udmærket glans som i eksempel 42.

Eksempel 44.

En blanding af 30 dele af en vandig opslæmning af "C. I. Pigment Yellow 83", som fremstillet i eksempel 42, og 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") indstilles til pH-værdi 11, og der tilsættes 15 dele N,N-diethylanilin. Temperaturen hæves til 95°C og holdes ved denne temperatur under konstant omrøring i 6 timer. pH-Værdien sænkes derefter til 0,5 ved tilsætning af 5 N saltsyre. Produktet udvindes derefter ved filtrering på en "60 B.S. mesh" sigte, vaskes fri for uorganiske salte og syrer og tørres ved 55°C. Det resulterende produkt består generelt af sfæriske granulater med gennemsnitsdiameter på 0,5-1 mm.

Eksempel 45.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 44 gentages med identisk formulering og omrøringsbetingelser, men med udeladelse af hydroxyethylcellulosen. Det resulterende produkt består af granulater med en diameter på 3-5 mm.

Eksempel 46.

15 dele "C.I. Pigment Red 38" i form af en 5 vægtprocents vandig opslæmning, der opnås ved en konventionel vandig kobling, sættes til 400 dele vand, og pH-værdien hæves til 6,3; 0,2 dele hydroxyethylcellulose tilsættes, og opvarmning påbegyndes. Ved opnåelse af en temperatur på 70°C tilsættes 15 dele N,N-diethylanilin, og temperaturen hæves til 80°C. Efter omrøring ved 80°C i yderligere 3 timer sænkes pH-værdien til lige under 1,0 ved tilsætning af 10 N saltsyre, og produktet skilles fra og tørres som i eksempel 45. De resulterende sfæriske granulater kan let dispergeres i et litografisk trykfarvemedium.

Eksempel 47.

18 dele af et β -kobberphthalocyaninpigment og 2 dele bis-cetyloxy-sulfanilid af kobberphthalocyanin, hvis fremstilling er beskrevet i britisk patentansøgning nr. 50054/76, i form af en 10 vægtprocents vandig opslæmning dispergeres i 500 dele vand, hvori der opløses 40 dele natriumchlorid. Til denne dispersion sættes 0,2 dele hydroxyethyl-

cellulose ("Natrosol 250HR"), og opvarmning påbegyndes under omrøring. Ved 70°C tilsættes 5 dele dicyclohexylphthalat opløst i 15 dele N,N-diethylanilin, temperaturen hæves til 80°C, og omrøringen fortsættes i 2 timer. pH-Værdien sænkes til lige under 1,0 ved tilsætning af 10 N saltsyre. De resulterende granulater skilles fra ved filtrering og vaskes chloridfri med vand og tørres ved 40°C i et tørreskab med cirkulerende luft. Produktet kan dispergeres i litografiske trykfarvemedier og i tryksværtemedier.

Eksempel 48.

200 dele af den vandige pigmentopslæmning ifølge eksempel 47 sættes til 500 dele vand, hvori der er opløst 20 dele natriumchlorid. Til denne dispersion sættes 0,5 dele af en primær fedt-(talg)-amin (Crodamine IT) som acetat i vandig opløsning og 1,5 dele af en hydrogeneret trærosin ("Staybeliteharpiks") som en vandig opløsning af dens kaliumsalt og 0,1 del hydroxyethylcellulose. Opvarmning påbegyndes, der tilsættes ved 70°C 15 dele N,N-diethylanilin, temperaturen hæves til 80°C, og omrøringen fortsættes i yderligere 80 minutter. pH-Værdien nedsættes derefter som i eksempel 21, og det resulterende produkt, der er sammensat af generelt sfæriske granulater, fraskilles på en "B.S. 60 mesh" sigte, vaskes fri for chloridioner og tørres ved 40°C som i eksempel 47.

Eksempel 49.

27 dele kobberphthalocyanin, der forinden er formalet til et α/β -forhold på 60:40, og 30 dele natriumchlorid dispergeres i 700 dele vand. 0,1 del hydroxyethylcellulose tilsættes, og opvarmning påbegyndes. Ved opnåelse af en temperatur på 70°C tilsættes 1,5 dele af en sekundær fedt-(kokosnøddeolie)-amin (Armeen 2C), opløst i 11,2 dele N,N-diethylanilin. Temperaturen hæves til 80°C, og en time efter tilsætning af diethylanilinet tilsættes 6 dele af en hydrogeneret trærosin (Staybeliteharpiks) som en vandig opløsning af dens kaliumsalt. Dette efterfølges af 3 dele af bis-cetyloxysulfanilidet af kobberphthalocyanin ifølge eksempel 21. Efter omrøring i yderligere 15 minutter sænkes pH-værdien til lige under 1,0 ved tilsætning af 10 N saltsyre, og de resulterende generelt sfæriske granulater fraskilles som i eksempel 28. De således opnåede granulater kan let dispergeres i et litografisk farvetrykmedium.

Eksempel 50.

30 dele kobberphthalocyanin, der forinden er formalet til et α/β -forhold på 55:40, og 30 dele natriumchlorid dispergeres i 700 dele vand, og der tilsættes 0,1 del hydroxyethylcellulose. Opvarmning påbegyndes, og der tilsættes 7,5 dele af en hydrogeneret trærøsin (Staybelitenarpiks) som en vandig opløsning af dens kaliumsalt. Ved en temperatur på 75°C tilsættes 15 dele N,N-diethylanilin, og blandingen omrøres ved 80°C i yderligere 2 timer. pH-Værdien sænkes som i eksempel 47, og de resulterende granulater kan efter fraskillelse og tørring som i eksempel 48 let dispergeres i et litografisk trykfarvemedium.

Eksempel 51.

81,0 dele af pigmentet fra eksempel 24, 90 dele natriumchlorid og 9,0 dele af bis-cetyloxysulfanilidet af kobberphthalocyanin fra eksempel 47 dispergeres i 1500 dele vand. Opvarmning påbegyndes, og der tilsættes 2,25 dele af en primær fedt-(talg)-amin (Crodamine IT) som acetat i vandig opløsning og 20,25 dele af en hydrogeneret trærøsin (Staybeliteharpiks) som en vandig opløsning af dens kaliumsalt. Omrøringen fortsættes i en time, og der sættes 70 dele N,N-diethylanilin til opslæmningen ved 80°C. Efter yderligere 15 minutter sænkes pH-værdien som i eksempel 27, og de resulterende granulater kan efter fraskillelse og tørring som i eksempel 48 let dispergeres i litografiske trykfarvemedier og i tryksværtemedier.

Eksempel 52.

24 dele "C.I. Pigment Orange 34" i form af en 5 vægtprocents vandig opslæmning, opnået ved en konventionel vandig kobling med acetat som puffer, dispergeres med 100 dele vand, og pH-værdien hæves til 7,0 ved tilsætning af 2 N kaliumhydroxidopløsning. 12 dele N,N-diethylanilin tilsættes, og temperaturen hæves til 80°C i løbet af 45 minutter. Efter omrøring ved 80°C i yderligere 15 minutter sænkes pH-værdien til lige under 1,0 ved tilsætning af 10 N saltsyre. De resulterende granulater fraskilles ved filtrering og vaskes chloridfri og tørres som i eksempel 47. Granulaterne med en diameter på 0,5-4 mm kan let dispergeres i et litografisk trykfarvemedium.

Eksempel 53.

120 dele "C.I. Pigment Orange 34" i form af en 5 vægtprocents vandig opslæmning, opnået ved en konventionel vandig kobling med acetat som puffer, sættes til 500 dele vand, og pH-værdien hæves til 8,0 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning. 0,6 dele hydroxyethylcellulose tilsættes, og opvarmning påbegyndes. Ved opnåelse af en temperatur på 60°C tilsættes 120 dele N,N-diethylanilin, og temperaturen hæves til 80°C. Efter omrøring ved 80°C i 2 timer sænkes pH-værdien til lige under 1,0 ved tilsætning af 10 N saltsyre, og produktet fraskilles og tørres som i eksempel 48. De resulterende sfæriske granuler med en diameter på 0,3-1 mm kan let dispergeres i et litografisk trykfarvemedium.

Eksempel 54.

15 dele "C.I. Pigment Red 3" i form af en 5 vægtprocents vandig opslæmning, opnået ved en konventionel vandig kobling, dispergeres med 400 dele vand, og pH-værdien hæves til 8,0 ved tilsætning af en 2 N natriumhydroxidopløsning. 0,3 dele hydroxyethylcellulose tilsættes, og opvarmning påbegyndes. Ved opnåelse af en temperatur på 80°C tilsættes 10 dele N,N-diethylanilin, og blandingen omrøres i yderligere 2 timer ved 80°C. pH-Værdien sænkes derefter til 1,0 ved tilsætning af 10 N saltsyre, og produktet fraskilles og tørres som i eksempel 47. De resulterende granuler kan let dispergeres i et litografisk trykfarvemedium.

Eksempel 55 til 60.

Frengangsmåden ifølge eksempel 36 gentages, bortset fra, at N,N-diethylanilinet erstattes med en tilsvarende mængde af de nedenstående aminer. Produktets udseende og egenskaber er som i eksempel 36.

<u>Eksempel</u>	<u>Amin</u>
55	N,N - dimethyl-3-methylanilin
56	N,N - dipropyl-anilin
57	N-ethyl-2-methylanilin
58	N,N - dibutylanilin
59	2,5-dimethylanilin
60	methyl-anthranilat

Eksempel 61 til 69.

20 dele af et pigment, der findes i en vandig opslæmning dannet ved konventionelle azokoblingsteknikker, og 0,2 dele hydroxyethylcellulose ("Natrosol 250HR") opvarmes ved pH-værdi 8 til 85°C. En opløsning af 5 dele af en organisk bærer i 15 dele af den pågældende amin tilsættes, og blandingen omrøres i en time ved 85°C. pH-Værdien indstilles derefter til ~ 1, og granulaterne udvindes ved filtrering, vask og tørring. Alle produkter kan dispergeres i litografisk fernis. Den følgende tabel angiver de anvendte pigmenter, bærere og aminer.

Eksempel	Pigment	Bærer	Amin
61	"C.I. Pigment Yellow 13"	Hærdet ricinusolie	Anilin
62	"	"	N,N-dimethylbenzylamin
63	"	"	di-isobutylamin
64	"	"	n-octylamin
65	"	"	"Primene SIR" *
66	"	"	2-ethyl-hexylamin
67	"C.I. Pigment Yellow 13"	Dicyclohexylphthalat	2-ethyl-hexylamin
68	"C.I. Pigment Yellow 14"	"Hercules A80"	" "
69	"C.I. Pigment Yellow 12"	Dicyclohexylphthalat	" "

* C₁₂ forgrenet primær amin.

Eksempel 70.

20 dele "C.I. Pigment Yellow 13" som en vandig opslæmning fremstillet ifølge eksempel 35, 0,2 dele hydroxyethylcellulose (Natrosol 250HR) og 5 dele dicyclohexylphthalat opvarmes ved pH-værdi 8 til 15-85°C, og der tilsættes derefter 15 dele 2-ethyl-hexylamin. Blandingen holdes ved 85°C i en time og indstilles derefter til pH-værdi 1,5 med 10 N saltsyre, og granulaterne udvindes ved filtrering, vask og tørring ved 55°C. Produktet kan dispergeres i en litografisk fernis.

Eksempel 71.

10 dele "Solvent Yellow 48" dispergeres i 200 dele vand og 0,1 del kaliumresinat og 0,1 del hydroxyethylcellulose (Natrosol 250HR). Blandingen indstilles til pH-værdi 7, og der tilsættes 5 dele N,N - diethylanilin. Blandingen opvarmes til 80°C og holdes der i 30 minutter inden indstilling til pH-værdi 1 med 10 N saltsyre. De resulterende granulater udvindes ved filtrering, vask og tørring ved 30°C.

Eksempel 72.

En vandig opslæmning af 20 dele af en "C.I. Pigment Red 57"-harpiks-sammensætning (16:4 deles forhold ved dannelse af pigmentmetalsaltet under tilstedeværelse af "Staybelite"-harpiks), 0,5 dele hydroxyethylcellulose (Natrosol 250HR) og 3,3 dele abietylamin, tilsat dels som vandopløselige acetatsalte, opvarmes til 95°C ved pH-værdi 10. 10 dele N,N - diethylanilin tilsættes derefter, pH-værdien indstilles til 7, og omrøringen fortsættes i 2 timer ved 95°C. pH-Værdien indstilles derefter til 3,2 ved tilsætning af iseddikesyre. Granulaterne isoleres, vaskes og tørres ved 90°C. Produktet kan dispergeres i en litografisk trykfarvefernis.

* Indstilling til pH-værdi 1 med koncentreret saltsyre skal undgås, da det resulterer i et produkt med dårlige egenskaber, antagelig på grund af nedbrydning af metalsaltet ved denne pH-værdi.

Eksempel 73.

100 dele "C.I. Pigment Green 7" som en 35 vægtprocents pressekage dispergeres i 2000 dele vand under anvendelse af et modificeret blander/emulgeringshoved, som angivet i beskrivelsen. Efter 20 minutters blanding tilsættes en opløsning af 30 dele "Staybelite"-harpiks som dens ammoniumsalt, og blandingen fortsættes i yderligere 60 minutter. 0,4 dele hydroxyethylcellulose (Natrosol 250HR) og 20 dele sorbitantristearat tilsættes derefter, og temperaturen hæves til 85°C. Under fortsat omrøring tilsættes 30 dele N,N-diethylanilin, dispergeret i 100 dele vand og 0,5 dele opløst kaliumresinat. Den modificerede blander/emulgerings-omrøring fortsættes i 1 minut, pH-værdien indstilles til 6, og omrøringen fortsættes i yderligere 5

minutter inden indstilling til pH-værdi 1 ved tilsætning af 5 N salt-syre. Granulaterne fjernes ved filtrering på en "200 mesh BS" sigte, vaskes fri for syre og salte og tørres ved 45°C. De resulterende granulat, alle med en diameter på 0,5 mm kan let dispergeres i en plastificeret PVC-forbindelse.

Tilsætning af 1 vægtprocent "Aerosil R 972" til de ovenstående granulat giver et produkt med forbedret risledygtighed, især efter lagring.

Eksempel 74.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 73 gentages, bortset fra, at opløsningen af "Staybelite"-harpiks erstattes med en opløsning af 30 dele "Ennesin A 100" som dets kaliumsalt. Et produkt med lignende egenskaber fremstilles.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af letdispergerbare pigment- eller farvestofgranulater, k e n d e t e g n e t ved, at man blander en vandig pigment- eller farvestofdispersion med en amin, som er flydende ved temperaturer under 100°C, opløselig i vand ved pH-værdier under 7, og uopløselig i vand ved pH-værdier over 7, ved en pH-værdi på over 7 og temperaturer over aminens smeltepunkt men under 100°C, indstiller blandingen på en pH-værdi under 7, og isolerer det dannede granulat fra blandingen.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man til udgangsblandingen sætter et organisk bærestof, som opløses i eller i det mindste blødgøres af aminen, og som er uopløselig i vand under fremgangsmådebetingelserne.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at man sætter et beskyttelseskolloid til udgangsblandingen.