

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152290 B



(21) Patentansøgning nr.: 0727/77

(51) Int.Cl.⁴ C 09 B 67/12

(22) Indleveringsdag: 18 feb 1977

C 09 B 67/18

(41) Alm. tilgængelig: 20 aug 1977

(44) Fremlagt: 15 feb 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 feb 1976 GB 6571/76

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

(72) Opfinder: Robert *Langley; GB

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af enten beta-formen af et chlorfrit kobberphthalocyaninpigment eller den næsten fuldstændige eller fuldstændige alfa-form af et chlorholdigt kobberphthalocyaninpigment

(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 1538270
GB pat. nr. 1299439

DK 152290 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af enten a) β -formen af et chlorfrit kobberphthalocyaninpigment eller b) den næsten fuldstændige eller fuldstændige α -form af et chlorholdigt kobberphthalocyaninpigment.

Fra US-patentskrift nr. 2.857.400 kendes en fremgangsmåde, hvor et rå pigment formales tørt uden salt og derefter behandles med en organisk væske, såsom acetone, som senere fjernes ved dampdestillation.

Fra GB-patentskrift nr. 1.087.004 kendes en fremgangsmåde til reduktion af partikelstørrelsen af phthalocyaninpigmenter, hvilken fremgangsmåde omfatter tør formaling af pigmentet i fraværelse af salt og behandling med en vandig emulsion af et aliphatisk, halogeneret aliphatisk eller mættet cycloaliphatisk carbonhydrid med kogepunkt mellem 35 og 85°C og fortrinsvis fjernelse af den organiske væske ved dampdestillation.

Fra US-patentskrift nr. 3.017.414 kendes en fremgangsmåde til reduktion af partikelstørrelsen af et phthalocyaninpigment, hvilken fremgangsmåde omfatter tør formaling af en rå phthalocyanin uden salt og efterfølgende behandling med en organisk væske i vandig emulsion, hvori den organiske væske er nitrobenzen, benzonitril, et usubstitueret aromatisk carbonhydrid, et chloreret aromatisk carbonhydrid eller et chloreret aliphatisk carbonhydrid, med kogepunkt mellem ca. 100 til 250°C, og efterfølgende fjernelse af den organiske væske ved dampdestillation.

Ved de ovennævnte fremgangsmåder fjernes den organiske væske ved dampdestillation, som er en relativt langsom proces. Desuden kan forlænget kontakt mellem den organiske væske og pigmentet føre til overkrystallisation. I modsætning hertil kan den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte flydende amin hurtigt fjernes ad kemisk vej ved hjælp af syre, således at dens krystallisationsvirkning holdes under kontrol.

Fra FR-patentskrift nr. 1.538.270 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af pigmenter i findispergeret form under tilsætning af visse cycloaliphatiske aminer og uden tilsætning af tensider. Ved tilsætning af aminen opnås pigmenter i findispergeret form, som efter filtrering og tørring ikke danner agglomerater.

Fra GB-patentskrift nr. 1.299.439 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af β -formen af kobberphthalocyaninpigmenter, hvor man for at undgå dannelse af α -formen foretager formalning af kobberphthalocyanin med et fast salt som formalingshjælpemiddel i nærværelse af en fedtamin.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen omdannes phthalocyaninen derimod, efter formalning i fravær af salt, ved behandling med en som opløsningsmiddel for omkrystallisationen virkende amin/tensidemulsion til en anvendelig højaggregeret pigmentform (α - eller β -form).

Det har vist sig, at når man anvender en bestemt type amin som organisk væske i form af en emulsion med et overfladeaktivt middel, et tensid, kan denne fjernes hurtigt ved opløsning i syre, og at den krystalliserende virkning af den organiske væske kan styres, således at en bestemt pigmentform kan opnås.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at man tørformaler enten a) rå chlorfri eller b) rå chlorholdig kobberphthalocyanin, i fraværelse af salt og eventuelt i nærværelse af et tilsætningsmiddel valgt blandt phthalimid, phthalsyreanhydrid, hydrogeneret træharpiks og glycerolmonooleat, hvorefter der blandes med en vandig emulsion af en flydende, i vand eller base uopløselig, i syre opløselig amin med 3-20 carbonatomer og et tensid og behandles ved en temperatur mellem 0 og 100°C, hvorpå blandingen gøres sur til opløsning af aminen, hvorefter pigmentet isoleres.

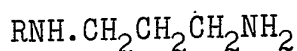
Som omtalt ovenfor kan der anvendes en chlorfri eller chlorholdig kobberphthalocyanin til fremstilling af pigmentet. Når der anvendes en chlorfri rå kobberphthalocyanin, er det fremstillede pigment i β -form, og når der anvendes en chlorholdig rå kobberphthalocyanin, er det fremstillede pigment enten delvis eller fuldstændigt i α -form.

Den tørre formalning udføres i fraværelse af salt og enten i fuldstændig fraværelse af væsker eller i en væskemængde, som er lille nok til at sikre, at pigmentet bibeholder et tørt pulvers karakteristika. Formalingen kan udføres i et apparat, såsom en kuglemølle, vibrationsmølle eller andet findelingsudstyr.

Formalinen kan eventuelt udføres under tilstedeværelse af et tilsætningsmiddel valgt blandt phthalimid, phthalsyreanhydrid, hydrogeneret træharpiks eller glycerylmonooleat. Tilsætningsmidlet kan virke som formalingshjælpemiddel eller forbedre effektiviteten af opløsningsmiddelbehandlingstrinet i fremgangsmåden eller egenskaberne af slutproduktet,

Mængden af tilsætningsmidlet, som eventuelt anvendes ved formalinen kan passende være indtil 20 vægt-procent, beregnet på pigmentets vægt. Skønt det er muligt at anvende større mængder end 20%, er der ingen fordel ved at gøre dette, og den anvendte mængde er fortrinsvis fra 5 til 15 vægtprocent, beregnet på pigmentets vægt.

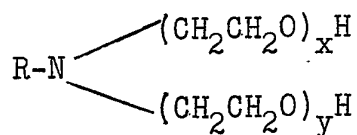
Den flydende amin kan f.eks. være en mono-, di- eller triamin og kan være aliphatisk, cycloaliphatisk, heterocyclisk eller aromatisk. Eksempler på egnede aminer er anilin, ortho-toluidin, diethylanilin, dimethylanilin, n-butylamin og en aliphatisk diamin, såsom en med formlen



hvor R er et talgderivat.

Mængden af flydende amin kan passende være fra 2 til 50% og fortrinsvis fra 5 til 30 vægtprocent beregnet på pigmentets vægt. Skønt det er muligt at anvende større mængder end 50%, er der ingen fordel ved at gøre det.

Ethvert overfladeaktivt middel kan anvendes under forudsætning af, at det emulgerer den flydende amin og ikke har nogen skadelig virkning på det endelige pigment. Det overfladeaktive middel kan være anionisk, kationisk eller ikke-ionisk. Eksempler på anioniske overfladeaktive midler er natriumdodecylbenzensulfonat, kaliumxylen-sulfonat og natriumsaltet af en umættet harpiks af en talgolie eller af hydrogeneret træharpiks. Eksempler på kationiske overfladeaktive midler er kokosamin- eller talgaminderivater med formlen



hvor R er et kokos- eller talgderivat, og x og y er hele tal fra 1 til 50, fortrinsvis fra 1 til 20. Det ikke-ioniske overfladeaktive middel kan være et alkylphenolethylenoxid-kondensat, f.eks. et nonylphenol-ethylenoxid-kondensat, som indeholder 7 mol ethylenoxid pr. mol kondensat.

Mængden af overfladeaktivt middel kan passende være fra 1 til 15 vægtprocent, beregnet på pigmentets vægt. Skønt det er muligt at anvende større mængder end 15 vægtprocent, opnås ingen fordel ved at gøre det, og den anvendte mængde er fortrinsvis fra 2 til 10 vægtprocent.

Temperaturen under pigmentets behandling med emulsionen kan være fra 0-100°C, men er fortrinsvis fra 20-70°C. Behandlingen gennemføres under tilstedeværelse af vand, passende i en vægtmængde på op til 5 gange vægtmængden af pigmentet.

Behandlingen af pigmentet med emulsionen kan gennemføres ved hurtig omrøring, f.eks. i en Silverson- eller Greaves-mixer, som kan give hastigheder på 6000 omdrejninger pr. minut. Behandlingen fortsættes, indtil partikelstørrelsen af hovedparten af pigmentpartiklerne er af størrelsesorden 1 mikron eller mindre. Behandlingens varighed kan være op til ca. 20 timer afhængigt af den anvendte flydende amin.

Efter behandlingen gøres blandingen sur, hvilket opløser aminen og bundfælder den frie harpiks, hvis denne har været anvendt som overfladeaktivt middel i form af alkalimetalsaltet. Som syre kan f.eks. anvendes svovlsyre, men saltsyre er foretrukket. Der tilsættes tilstrækkelig syre til at give en pH-værdi på ca. 1,0 til 1,5.

Hvis der anvendes et resinat som overfladeaktivt middel, er det fordelagtigt at tilsætte et salt, som vil bundfælde metalresinatet og bryde emulsionen af opløsningsmiddel og overfladeaktivt middel inden tilsætning af den stærke syre. Eksempler på sådanne salte er bariumchlorid og zinkchlorid, men calciumchlorid er foretrukket. Dannelsen af et metalresinat inden blandingen gøres sur, giver et produkt med forbedret dispersibilitet. Den tilsatte mængde salt er passende lidt over den mængde, som er nødvendig til bundfældning af harpiksen.

Efter at pigmentopslæmningen er gjort surt, kan den filtreres, vaskes med vand, indtil den er fri for syre og chloridioner, og tørres.

Det fremstillede pigment er nyttigt i oliefarvesystemer, hvori det viser en god dispersibilitet og rheologi såvel som høj farvestyrke, især hvis det ved en konventionel farvefremstillingsteknik sammenlignes med det formalede materiale inden opløsningsmiddelbehandlingen. Pigmentet er også egnet til tryksværte, maling og kunststoffer.

Frengangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere i de følgende eksempler.

Eksempel 1.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%'s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele hydrogenet træharpiks og 18,7 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1 μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C.

Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 2.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%'s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele hydrogeneret kolofonium og 23,4 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C.

Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 3.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%'s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele hydrogeneret trøharpiks og 4,67 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes. Pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand på 50°C.

Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 4.

92 dele rått kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%’s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele hydrogeneret træharpiks og 46,75 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1 eller mindre.

70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, og den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 5.

92 dele rått kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%’s kaliumhydroxidopløsning, 6 dele hydrogeneret træharpiks og 18,7 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1 μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C.

Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 6.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales på en kuglemølle med 5 dele hydrogeneret træharpiks. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%'s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele hydrogeneret træharpiks og 4,67 dele af en aliphatisk diamin $R-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, hvori R er et talgderivat, hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes. Pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C.

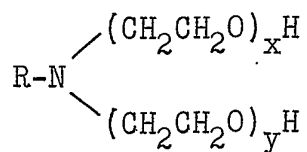
Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 7.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%'s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele



hvor R er et kokosderivat og $x + y = 2$, og 18,7 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, og den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 8.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 1 del glycerylmonooleat og 7 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent. 100 dele vand med en temperatur på 50°C, 2 dele nonylphenol-ethylenoxid-kondensat (7 mol ethylenoxid) og 18,7 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, og den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 9.

92 dele rå t kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50% s kaliumhydroxidopløsning, 12,5 dele xylensulfonsyre og 14 dele n-butylamin hurtigomrøres, indtil der dannes en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C. Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 10.

92 dele rå t kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 16,2 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele kaliumhydroxidopløsning, 7 1/2 del dodecylbenzensulfonsyre og 23,4 dele dimethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes. pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og

der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C.

Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 11.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 70°C, 22,5 dele 50%'s natriumhydroxidopløsning, 10 dele af en umættet harpiks af en talgolie og 25 dele ortho-toluidin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 70°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 70°C tilsættes, pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 70°C. Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 12.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 2 dele af natriumsaltet af dioctylsulfosuccinat og 10 dele anilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, og den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 13.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalsyreanhydrid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%'s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele hydrogeneret træharpiks og 18,7 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes, pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C. Den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner. Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 14.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 70°C, 2 dele nonylphenol-ethylenoxid-kondensat indeholdende 7 mol ethylenoxid pr. mol kondensat og 10 dele oleylamin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 70°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

116 dele eddikesyre i 60 dele vand med en temperatur på 70°C tilsættes, og den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 15.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid. Formalingen fortsættes, indtil faseændringen giver et α -indhold på mellem 45 og 75 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 80°C, 2 dele nonylphenol-ethylenoxid-kondensat indeholdende 7 mol ethylenoxid pr. mol kondensat og 8 dele piperidin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 80°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 80°C tilsættes, og den sure pigmentopslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af β -pigment tørres ved 50-60°C.

Eksempel 16.

92 dele rå kobberphthalocyaninpigment indeholdende 1,8% chlor, som er fremstillet ved reaktion mellem phthalsyreanhydrid, 4-chlorphthal-

syre, urinstof og cuprichlorid i nitrobenzen med ammoniummolybdat som katalysator, formales i en kuglemølle med 8 dele phthalimid, indtil faseændringen giver et α -indhold større end 95 vægtprocent.

100 dele vand med en temperatur på 50°C, 22,5 dele 50%’s kaliumhydroxidopløsning, 10 dele hydrogeneret træharpiks og 18,7 dele diethylanilin hurtigomrøres, indtil der opnås en emulsion.

100 dele af det formalede chlorerede rå kobberphthalocyaninpigment, som er beskrevet ovenfor, og 200 dele vand med en temperatur på 50°C sættes til emulsionen. Den pigmentholdige emulsion hurtigomrøres, indtil den gennemsnitlige partikelstørrelse er 1μ eller mindre.

En opløsning af 5 dele calciumchlorid i 450 dele vand med en temperatur på 50°C tilsættes. Pigmentopslæmningen omrøres i 30 minutter, og der tilsættes 70,8 dele saltsyre og 60 dele vand med en temperatur på 50°C. Den sure opslæmning filtreres og vaskes med vand, indtil pigmentet er fri for syre og chloridioner.

Pressekagen af pigment tørres ved 50-60°C, hvilket giver et produkt indeholdende 90% α -modifikation.

Eksempel 17.

En lignende fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 16 blev fulgt, men med anvendelse af 92 dele rå kobberphthalocyaninpigment indeholdende 3% chlor. Efter tørring af den sammenpressede pigmentfilterkage ved 50-60°C blev der opnået et produkt indeholdende 95% α -modifikation.

Eksempel 18.

En lignende fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 16 blev fulgt, men med anvendelse af 92 dele rå kobberphthalocyaninpigment indeholdende 8,2% chlor. Efter tørring af den sammenpressede pigmentfilterkage ved 50-60°C blev der opnået et produkt indeholdende 100% α -modifikation.

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåde til fremstilling af enten a) β -formen af et chlorfrit kobberphthalocyaninpigment eller b) den næsten fuldstændige eller fuldstændige α -form af et chlorholdigt kobberphthalocyaninpigment, k e n d e t e g n e t ved, at man tørformaler enten a) rå chlorfrit eller b) rå chlorholdigt kobberphthalocyanin, i fraværelse af salt og eventuelt i nærværelse af et tilsætningsmiddel valgt blandt phthalimid, phthalsyreanhydrid, hydrogeneret træharpiks og glycerolmonooleat, hvorefter der blandes med en vandig emulsion af en flydende, i vand eller base uopløselig, i syre opløselig amin med 3-20 carbonatomer og et tensid og behandles ved en temperatur mellem 0 og 100°C, hvorpå blandingen gøres sur til opløsning af aminen, hvorefter pigmentet isoleres.