

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Dezember 2009 (10.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/146768 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003170
(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2009 (02.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 026 584.5 3. Juni 2008 (03.06.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEISENBERGER, Josef** [DE/DE]; Im Haindell 5, 65843 Sulzbach (DE). **MACHOLDT, Hans-Tobias** [DE/DE]; Waldstrasse 20, 64297 Darmstadt-Eberstadt (DE). **METZ, Thomas** [DE/DE]; Am Weissen Rain 39A, 64646 Heppenheim (DE). **SCHNEIDER, Steffen** [DE/DE]; Am Kirchholz 28b, 60529 Frankfurt am Main (DE). **ZEH, Christian** [DE/DE]; Gutenbergstrasse 19b, 65343 Eltville (DE).

(74) Anwalt: **HÜTTER, Klaus**; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

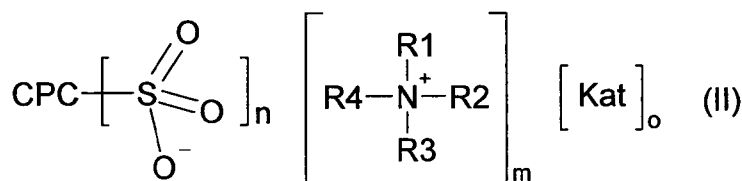
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: IMPROVED CYAN COLORANT

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES CYANFARBMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to a pigment preparation, comprising (a) pigmentary copper phthalocyanine of the beta phase, characterized by a mean particle size d_{50} of 40 to 80 nm and a mean length-to-width ratio of the pigment particles of less than or equal to 2.0:1; and (b) 1 to 30% by weight, relative to the weight of the pigmentary copper phthalocyanine, of a pigment dispersant of the formula (II), where CPC is a group of a copper phthalocyanine, n is a number of 1 to 4.0; m is a number of 0.5 to 4.0; Kat is a cation of the group of alkali metals or H^+ ; o is a number of 0 to 3.5, with $n = m+o$; R^1 , R^2 , R^3 , R^4 are the same or different and are C_1 - C_{20} -alkyl, C_2 - C_{20} -alkenyl, C_5 - C_{20} -cycloalkyl, C_5 - C_{20} -cycloalkenyl or C_1 - C_4 -alkyl-phenyl, wherein the above groups are optionally substituted by hydroxy and/or halogen. The pigment preparation is characterized by extremely high viscosity stability, which makes it particularly suitable for aqueous, solvent-based and UV-curing inkjet inks.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Pigmentzubereitung, enthaltend (a) pigmentäres Kupfer-Phthalocyanin der beta-Phase, gekennzeichnet durch eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 40 bis 80 nm und ein mittleres Länge-Breite-Verhältnis der Pigmentteilchen von kleiner oder gleich 2,0 : 1; und (b) 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des pigmentären Kupfer-Phthalocyanins, eines Pigmentdispersators der Formel (II) wobei CPC ein Rest eines Kupferphthalocyanins, n eine Zahl von 1 bis 4,0; m eine Zahl von 0,5 bis 4,0; Kat ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle oder H^+ ; o eine Zahl von 0 bis 3,5, wobei $n = m+o$ gilt; R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkenyl oder C_1 - C_4 -Alkyl-phenyl bedeuten, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Halogen substituiert sind, bedeuten. Die Pigmentzubereitung ist durch eine äußerst hohe Viskositätsstabilität gekennzeichnet, was sie besonders für wässrige, lösungsmittelbasierende und UV-härtende Inkjet-Tinten qualifiziert.

WO 2009/146768 A2

Verbessertes Cyanfarbmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Cyanfarbmittel für Ink Jet Tinten, insbesondere für Lösemittel- und UV-härtende Ink Jet Tinten.

- 5 Für Ink Jet Tinten werden zunehmend Pigmente als Farbmittel eingesetzt. Pigmente haben gegenüber den löslichen Farbstoffen den Vorteil, dass sie als kleine Festkörperteilchen dispergiert in der Tinte vorliegen und dadurch deutlich bessere Lichteigenschaften, Lösemittel- und Temperaturstabilitäten aufweisen. Insbesondere Cyanfarbmittel auf Basis von beta-Kupferphthalocyaninpigmenten
- 10 (C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4) zeigen mit die besten Licht-, Lösemittel- und Temperaturstabilitäten und sind daher die am häufigsten eingesetzten Cyanfarbmittel.

- Aufgrund der immer schnelleren Ink Jet Druckverfahren, der kleiner werdenden Tröpfchengröße und wegen den erhöhten Qualitätsanforderungen an die Ink Jet
- 15 Tinten werden verbesserte Kupferphthalocyaninpigmentzubereitungen benötigt. Ein besonders wichtiger Gesichtspunkt ist die Verbesserung der Fließfähigkeit und Verspritzbarkeit der Tinten. Hierfür ist die Stabilität der Tintenviskosität ein entscheidender Parameter. Die Viskosität soll nicht nur einen möglichst niedrigen Wert haben, sondern auch unabhängig von der Scherrate sein. Darüber hinaus ist
- 20 wichtig, dass diese Viskosität auch nach längerer Tintenlagerzeit gleich bleibt, wobei vor allem eine Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen wichtig ist. Nur so ist gewährleistet, dass eine Tinte auch nach einer längeren Lagerungszeit noch mit der gleichen Qualität verdruckbar ist.

- 25 Es ist bekannt, dass insbesondere Kupferphthalocyaninpigmente einen großen Einfluss auf die Tintenstabilität haben. Entsprechende Alterungstestverfahren messen daher die Viskositätsstabilität von Tinten auf Basis von Pigment Blue 15 nach einer Woche Lagerungszeit bei einer Temperatur von 40 °C oder höher.

- 30 WO 2004/052997 beschreibt Phthalocyaninpigmentzubereitungen für Drucktinten, die jedoch nicht die für Inkjet-Tinten verlangte Viskositätsstabilität erreichen.

EP 1 073 695 A offenbart Phthalocyaninpigmentzubereitungen für Öldruckfarben und Tiefdruckfarben, die ebenfalls nicht das hohe Anforderungsprofil für Inkjet Tinten erfüllen.

- 5 Für neuartige Tintensysteme können die bisherigen Cyanpigmente die gestiegenen Anforderungen an die Tintenstabilität nicht mehr ausreichend erfüllen. Gesucht sind daher Cyanpigmente auf Basis von Pigment Blue 15, die nicht nur eine Viskositätsstabilität über die verschiedenen Scherraten zeigen, sondern vor allem auch eine niedrige Viskosität bei sehr langsamen Scherraten sowie nach
10 längerer Lagerungszeit der Tinte bei erhöhten Temperaturen.

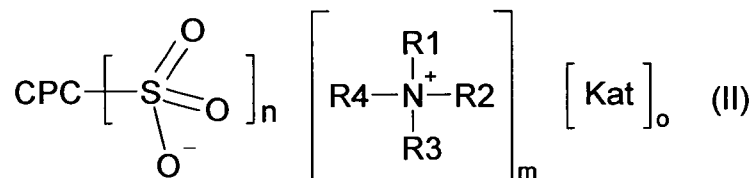
Überraschender Weise hat sich nun gezeigt, dass eine beta-Kupferphthalocyaninpigmentzubereitung mit einer Teilchenform mit einem mittlerem Länge-zu-Breite-Verhältnis von kleiner oder gleich 2,0:1, vorzugsweise
15 von 1,6:1 bis 1,9:1, und einer Primärpartikelgrößenverteilung von ≤ 80 nm als d_{50} -Wert, vorzugsweise von 60 nm bis 75 nm als d_{50} -Wert, und einer Oberflächenladung von -2.5 bis -3.5 C/g eine deutlich verbesserte Viskosität und Viskositätsstabilität besitzt, insbesondere in lösemittelbasierenden als auch in UV-härtenden Tinten.

20

Neu und überraschend ist, dass die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung im Vergleich zu anderen Kupferphthalocyaninzubereitungen, die eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung besitzen, aber nicht die gleiche Oberflächenladung, oder im Vergleich zu Kupferphthalocyaninzubereitungen, die zwar die gleiche
25 Oberflächenladung aber nicht eine vergleichbare Primärkorngröße und -form besitzen, eine signifikant schlechtere Viskosität bei verschiedenen Scherraten und eine schlechtere Viskositätsstabilität zeigen. Nur die Kombination aus der oben genannten Oberflächenladung, Pigmentgröße und -form, liefert die verbesserte Eigenschaft in der Anwendung.

30 Es wurde gefunden, dass das spezielle Pigmentadditiv der nachstehenden Formel (II) dem Kupferphthalocyaninpigment die gewünschte Oberflächenladung verleiht.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Pigmentzubereitung, enthaltend
 (a) pigmentäres Kupfer-Phthalocyanin der beta-Phase, gekennzeichnet durch eine
 mittlere Teilchengröße d_{50} von 40 bis 80 nm, vorzugsweise 50 bis 75 nm, und ein
 mittleres Länge-Breite-Verhältnis der Pigmentteilchen von kleiner oder gleich
 2,0 : 1; vorzugsweise 1,6 : 1 bis 1,9 : 1, und
 (b) 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht
 des pigmentären Kupfer-Phthalocyanins, eines Pigmentdispergators der
 Formel (II)



wobei

CPC ein Rest eines Kupferphthalocyanins,

n eine Zahl von 1 bis 4,0, vorzugsweise 1 bis 2,0;

m eine Zahl von 0,5 bis 4,0, vorzugsweise 0,7 bis 2,0;

Kat ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle, wie z.B. Li, Na, K;
 oder H^+ ;

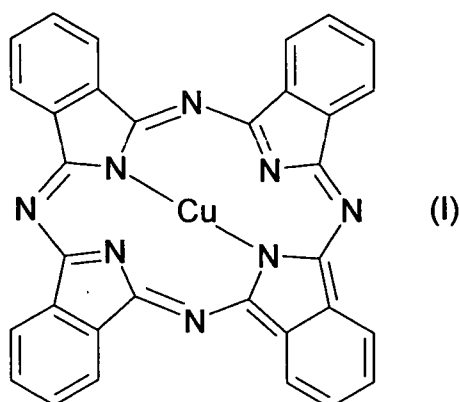
o eine Zahl von 0 bis 3,5, wobei $n = m + o$ gilt;

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,
 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkenyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-phenyl
 bedeuten, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls
 durch Hydroxy und/oder Halogen substituiert sind, bedeuten.

Unter pigmentärem Kupfer-Phthalocyanin der beta-Phase werden insbesondere

C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4 verstanden.

Der Rest CPC bedeutet vorzugsweise ein Rest der Formel (I)



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten die Reste

R^1, R^2, R^3 C_1 - C_4 -Alkyl, und

- 5 R^4 C_{12} - C_{20} -Alkyl, C_{12} - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Cycloalkenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Halogen, wie z. B. F, Cl, Br, insbesondere F oder Cl, substituiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeuten die Reste

- 10 R^1, R^2 C_1 - C_4 -Alkyl, und

R^3, R^4 C_6 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Cycloalkenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Halogen, wie z. B. F, Cl, Br, insbesondere F oder Cl, substituiert sind.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten die Reste

R^1, R^2, R^3 Methyl, und

R^4 C_{14} - C_{20} -Alkyl oder C_{14} - C_{20} -Alkenyl.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten die Reste

- 20 R^1, R^2 , Methyl, und

R^3, R^4 Benzyl, C_8 - C_{20} -Alkyl oder C_8 - C_{20} -Alkenyl.

Beispiele für bevorzugte Reste $N^+R^1R^2R^3R^4$ sind Trimethylhexyl-, Trimethyloctyl-, Trimethyldecyl-, Trimethylcetyl-, Trimethylauryl-, Trimethylstearyl-,

- 25 Distearyl-, Dimethylstearyl-, Dimethylstearylbenzyl-Ammonium.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Kupfer-Phthalocyaninrohpigment einer Salzknetung mit einem kristallinen anorganischen Salz in Gegenwart eines organischen Lösemittels unterwirft und
5 vor, während und/oder nach der Salzknetung einen Pigmentdispergator der Formel (II) zusetzt.

Als kristallines anorganisches Salz kommen beispielsweise Aluminiumsulfat, Natriumsulfat, Calciumchlorid, Kaliumchlorid oder Natriumchlorid in Betracht, bevorzugt Natriumsulfat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

- 10 Als organisches Lösemittel kommen beispielsweise Ketone, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, Nitroverbindungen, Mono-, Bis- oder Tris-hydroxy-C₂-C₁₂-alkane, die mit C₁-C₈-alkyl und einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert sein können, in Betracht. Besonders bevorzugt sind mit Wasser mischbare hochsiedende organische Lösemittel auf Basis von monomeren, oligomeren und
15 polymeren C₂-C₃-Alkylenglykolen, wie z. B. Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl- und ethylether, Triethylenglykol, Triethylenglykolmonomethyl- und ethylether, Dipropylenglykol, Dipropylenglykolmonomethyl- und ethylether, Propylenglykolmonomethyl- und ethylether und flüssige Polyethylen- und Polypropylenglykole, N-Methylpyrrolidon
20 sowie weiterhin Triacetin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Ethyl-methylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Butylacetat, Nitromethan, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Das Gewichtsverhältnis zwischen dem anorganischen Salz und dem Kupferphthalocyanin beträgt bevorzugt (2 bis 8) zu 1, insbesondere (5 bis 7) zu 1.

- 25 Das Gewichtsverhältnis zwischen dem organischen Lösemittel und dem anorganischen Salz beträgt bevorzugt (1 ml : 6 g) bis (3 ml : 7 g).

Das Gewichtsverhältnis zwischen dem organischen Lösemittel und der Summe aus anorganischem Salz und Kupferphthalocyanin beträgt bevorzugt (1 ml : 2,5 g) bis (1 ml : 7,5 g).

- 30 Die Temperatur während der Knetung kann zwischen 40 und 140 °C, vorzugsweise 80 bis 120 °C, betragen. Die Knetdauer beträgt zweckmäßigerweise 4 h bis 12 h, bevorzugt 6 h bis 8 h.

Nach der Salzknetung wird das anorganische Salz und das organische Lösemittel zweckmäßigerweise durch Waschen mit Wasser entfernt und die so erhaltene Pigmentkomposition nach üblichen Verfahren getrocknet.

- 5 Gegebenenfalls schließt sich an die Salzknetung eine Lösemittelbehandlung an. Die Lösemittelbehandlung kann in Wasser oder in einem organischen Lösemittel erfolgen. Wird ein organisches Lösemittel eingesetzt, so kann dies bevorzugt aus der Gruppe der Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol,
- 10 tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Sorbitol oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole; Ether, wie
- 15 Methylisobutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Dioxan; Glykoether, wie Monoalkylether des Ethylen- oder Propylenglykols oder Diethylenglykol-monoalkylether, wobei Alkyl für Methyl, Ethyl, Propyl, und Butyl stehen kann, beispielsweise Butylglykole oder Methoxybutanol;
- Polyethylenglykolmonomethylether, insbesondere solche mit einer mittleren
- 20 molaren Masse von 350 bis 550 g/mol, und Polyethylenglykoldimethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 250 bis 500 g/mol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon; eine mono-, bis oder tris-Hydroxy-C₂-C₁₂-alkan-Verbindung, die 1 oder 2 Ketogruppen enthält und bei der eine oder mehr
- 25 Hydroxylgruppen mit einem C₁-C₈-Alkylrest verethert oder mit einem C₁-C₈-Alkylcarbonylrest verestert sein kann; aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid,; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano oder Halogen substituiertes Benzol, beispielsweise Toluol, Xylole,
- 30 Mesitylen, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Trichlorbenzole, Benzonitril oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Phenole, Kresole, Nitrophenole, wie beispielsweise o-Nitrophenol sowie Mischungen dieser organischen Lösemittel sein.

Bevorzugte Lösemittel sind C₁-C₆-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Isobutanol, n- und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol; C₃-C₆-Ketone, insbesondere Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon; Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Ethylenglykol-C₃-C₅-alkylether, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Butylglykol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Cyclohexan, Diacetonalkohol oder Methylcyclohexan.

Das Lösemittel kann auch Wasser, Säuren oder Laugen enthalten.

Besonders bevorzugt erfolgt die Lösemittelbehandlung in Wasser.

10

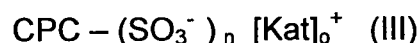
Die Lösemittelbehandlung wird zweckmäßigerweise für 1 bis 8 h und bei einer Temperatur zwischen 30 und 200 °C, vorzugsweise 60 bis 100 °C, durchgeführt.

Der Dispergator der Formel (II) kann vor und/oder während der Salzknetung bzw. vor und/oder während der Lösemittelbehandlung in einer oder mehreren Portionen dem Kupferphthalocyaninpigment zugegeben werden.

15

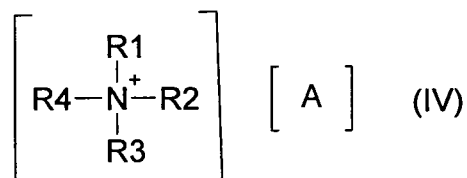
Der Dispergator der Formel (II) selbst kann durch Salzbildung aus der Kupferphthalocyanin-Sulfonsäure der Formel (III)

20



worin CPC, Kat, n und o die vorstehend genannten Bedeutungen haben, sowie einer Ammoniumverbindung der Formel (IV)

25



worin R¹, R², R³ und R⁴ die vorstehend genannten Bedeutungen haben, und A die Bedeutung Cl⁻, Br⁻, OH⁻, Acetat oder Formiat hat, hergestellt werden.

Es ist auch möglich, den Pigmentdispergator der Formel (II) in situ herzustellen, indem man beispielsweise Sulfonsäure(salz) der Formel (III) und Ammoniumsalz der Formel (IV) vor und/oder während der Salzknetung oder vor und/oder während der Lösemittelbehandlung getrennt zugibt.

5

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung kann neben dem Kupferphthalocyaninpigment und dem Additiv der Formel (II) noch weitere übliche Hilfsmittel oder Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Antistatika, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Nuancierfarbmittel und Lichtstabilisatoren, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentzubereitung.

15

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeigen deutliche Verbesserungen gegenüber herkömmlichen Pigmenten auf Basis von Pigment Blue 15 insbesondere bei Verwendung in wässrigen, UV-härtenden sowie lösemittelbasierenden Tinten.

20

Hierbei zeigte sich, dass zum einen eine deutlich bessere Viskositätsstabilität gegenüber existierenden Pigmenten auf Basis von Pigment Blue 15 erreicht wurde und sich zum andern eine niedrigere Initialviskosität realisieren ließ. Diese Parameter beeinflussen maßgeblich die Fließeigenschaften der Tinte, die mögliche Tropfengröße und somit Auflösung wie auch Druckgeschwindigkeit.

25

Außerdem zeigte sich, dass auch bei Alterung der Tinte diese Parameter einer deutlich geringeren Schwankung unterlagen als Tinten basierend auf herkömmlichen Blue 15 - Pigmenten.

Diese Eigenschaft bestätigte sich sogar nach Lagerung der Tinten für 28 Tage bei 60 °C, also sogar unter deutlich schärferen Bedingungen als im Standard-Test

30

(40 °C, 1 Woche).

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich speziell zur Fertigung cyanfarbener Aufzeichnungsflüssigkeiten. Diese können auf Basis wässriger oder

nichtwässriger Tintenstrahldruckverfahren arbeiten, sowie auf Basis von Mikroemulsionen, nach dem Hot-melt-Verfahren, aber auch für sonstige Vervielfältigungs-, Schreib-, Zeichen-, Markierungs-, Stempel-, Registrier- oder Druckverfahren, sowie für elektrophotographische Toner und Entwickler und für Farbfiler.

Die fertigen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im Allgemeinen insgesamt 0,1 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die

Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,5 bis 15 Gew.% Pigmentzubereitung, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel, in einer anderen bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis 15 Gew.-% Pigmentzubereitung, 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel.

Weiter können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z. B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sowie die daraus hergestellten Ink-Jet-Tinten können auch mit anderen Farbmitteln wie beispielsweise anorganische oder organische Pigmente und/oder Farbstoffe nuanciert sein. Sie werden dabei in Tintensets, bestehend aus gelben, magenta, cyan und schwarzen Tinten, welche als Farbmittel Pigmente und/oder Farbstoffe enthalten, verwendet. Des Weiteren können sie in Tintensets verwendet werden, die zusätzlich eine oder mehrere Schmuckfarben (spot colors) beispielsweise orange, grün, blau und/oder Sonderfarben (Gold, Silber) enthalten.

Bevorzugt ist dabei ein Satz von Drucktinten, dessen schwarze Präparation bevorzugt Ruß als Farbmittel enthält, insbesondere einen Gas- oder Furnaceruß; dessen Cyan-Präparation eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen aus der Gruppe der Phthalocyaninpigmente enthält, ggf. nuanciert mit Pigment Blue 16, Pigment Blue 56, Pigment Blue 60 oder Pigment

Blue 61; dessen Magenta-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, β -Naphthol, Naphthol AS-, verlackten Azo-, Metallkomplex-, Benzimidazolon-, Anthanthron-, Anthrachinon-, Chinacridon-, Dioxazin-, Perylen-, Thioindigo-, Triarylcarbonium- oder Diketopyrrolopyrrolpigmente enthält,

5 insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 38, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 149,

10 Pigment Red 168, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 207, Pigment Red 208, Pigment Red 209, Pigment Red 210, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 247, Pigment Red 253,

15 Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 256, Pigment Red 257, Pigment Red 262, Pigment Red 263, Pigment Red 264, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Red 274, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23 oder Pigment Violet 32; dessen Gelb-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-,

20 Benzimidazolin-, Isoindolinon-, Isoindolin- oder Perinonpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111,

25 Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 150, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 173, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 194, Pigment

30 Yellow 196, Pigment Yellow 213 oder Pigment Yellow 219 ; dessen Orange-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der Disazo-, β -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazolon- oder Perinonpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange

34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 38, Pigment Orange 43, Pigment Orange 62, Pigment Orange 68, Pigment Orange 70, Pigment Orange 71, Pigment Orange 72, Pigment Orange 73, Pigment Orange 74 oder Pigment Orange 81; dessen Grün-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der
5 Phthalocyaninpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Green 7 oder Pigment Green 36.

Zusätzlich können die Tintensets noch Nuancierfarbstoffe enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe C.I. Acid Yellow 3, C.I. Food Yellow 3, C.I. Acid Yellow 17 und
10 C.I. Acid Yellow 23; C.I. Direct Yellow 86, C.I. Direct Yellow 28, C.I. Direct Yellow 51, C.I. Direct Yellow 98 und C.I. Direct Yellow 132; C.I. Reactive Yellow 37; C.I. Direct Red 1, C.I. Direct Red 11, C.I. Direct Red 37, C.I. Direct Red 62, C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Red 87, C.I. Direct Red 89, C.I. Direct Red 95 und C.I. Direct Red 227; C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 8,
15 C.I. Acid Red 18, C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Red 80, C.I. Acid Red 81, C.I. Acid Red 82, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 94, C.I. Acid Red 115, C.I. Acid Red 131, C.I. Acid Red 144, C.I. Acid Red 152, C.I. Acid Red 154, C.I. Acid Red 186, C.I. Acid Red 245, C.I. Acid Red 249 und C.I. Acid Red 289; C.I. Reactive Red 21, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 35, C.I. Reactive
20 Red 63, C.I. Reactive Red 106, C.I. Reactive Red 107, C.I. Reactive Red 112, C.I. Reactive Red 113, C.I. Reactive Red 114, C.I. Reactive Red 126, C.I. Reactive Red 127, C.I. Reactive Red 128, C.I. Reactive Red 129, C.I. Reactive Red 130, C.I. Reactive Red 131, C.I. Reactive Red 137, C.I. Reactive Red 160, C.I. Reactive Red 161, C.I. Reactive Red 174 und
25 C.I. Reactive Red 180, C.I. Acid Violet 48, C.I. Acid Violet 54, C.I. Acid Violet 66, C.I. Acid Violet 126, C.I. Acid Blue 1, C.I. Acid Blue 9, C.I. Acid Blue 80, C.I. Acid Blue 93, C.I. Acid Blue 93:1, C.I. Acid Blue 182, C.I. Direct Blue 86, C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Green 1, C.I. Acid Green 16, C.I. Acid Green 25, C.I. Acid Green 81, C.I. Reactive Green 12, C.I. Acid Brown 126, C.I. Acid Brown 237,
30 C.I. Acid Brown 289, C.I. Acid Black 194, C.I. Sulphur Black 1, C.I. Sulphur Black 2, C.I. Sol. Sulphur Black 1, C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Black 31, C.I. Reactive Black 8; wobei die Reaktivfarbstoffe auch in deren teilweise oder gänzlich hydrolysierten Form vorliegen können.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent.

- 5 Beispiel 1 (Vergleich): Salzknetung, Phthalimidomethylen-CuPc-Dispergator
Ein 1 l-Laborknetzer (Werner & Pfleiderer) wurde mit 75 g Rohkupferphthalocyanin (beispielsweise hergestellt nach DE-A-2432564, Beispiel 1), 375 g NaCl, 3,75 g Phthalimidomethyl-Kupferphthalocyanin (hergestellt wie in EP 1 061 419, Beispiel 1) und 100 ml Diethylenglykol befüllt. Die Knetdauer beträgt 8 h und die
10 Knettemperatur ca. 95 °C. Nach Beendigung der Knetung wird die Knetmasse in einen 6 l-Kolben überführt und mit 4000 ml verdünnter Salzsäure (5 gew.-%ig) für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension abfiltriert, der Presskuchen mit Wasser gewaschen, in einem Konvektionsofen 16 h bei 80 °C getrocknet und mit einer IKA-Mühle pulverisiert. Man erhält 76 g einer
15 Kupferphthalocyaninzubereitung mit den in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Werten.

Beispiel 2 (Vergleich): Schwingmahlung; CuPc-Sulfosäure-Dispergator

- In einer nach dem zentrischen Schwingprinzip arbeitenden Schwingmühle
20 bestückt mit Eisenstangen wird Rohkupferphthalocyanin (hergestellt wie in EP 1 061 419, Beispiel 1) gemahlen. Der Mahlkörperfüllgrad beträgt 75 %. Der Mahlgutfüllgrad beträgt 80 %. Es wird 90 Minuten gemahlen. Das Mahlgut wird in der 4-fachen Menge 5 gew.-%iger Schwefelsäure 2 Stunden bei 90 °C gerührt, die Suspension wird abgesaugt und der Presskuchen salzfrei gewaschen. Der
25 wässrige Presskuchen hat einen Trockengehalt von 33 Gew.-%.

Anschließende Lösemittelbehandlung:

- 303 g des so hergestellten Presskuchens werden in 240 g 53 gew.-%iger Natronlauge, 240 g Isobutanol angeschlämmt und dann mit 3 g
30 Kupferphthalocyanin-Sulfonsäure (Sulfonierungsgrad ca. 1,5) versetzt. Die Mischung wird homogenisiert und für 3 h bei 135 °C unter Druck gerührt. Anschließend wird das Isobutanol abdestilliert und die destillierte Menge Lösemittel durch Wasser ersetzt. Die Suspension wird abfiltriert, der Presskuchen

neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 102 g einer Kupferphthalocyaninzubereitung mit den in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Werten.

5 Beispiel 3

Ein 1 l-Laborknetzer (Werner & Pfleiderer) wird mit 75 g Rohkupferphthalocyanin (beispielsweise hergestellt nach DE-A-2432564, Beispiel 1), 375 g NaCl und 100 ml Diethylenglykol befüllt. Die Knetdauer beträgt 8 h und die Knettemperatur ca. 95 °C. Nach Beendigung der Knetung wird die Knetmasse in einen 6 l-Kolben
10 überführt und mit 4000 ml verdünnter Salzsäure (5 gew.-%ig) für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension abfiltriert und der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Der so erhaltene Pigmentfilterkuchen wird in 800 mL Wasser angeschlämmt und mit 6,5 g Kupferphthalocyanin-Sulfonsäure (Sulfonierungsgrad ca. 1,5) und mit 1,60 g (0,005 mol) Trimethylcetylammonium-
15 chlorid für 2 h bei 80 °C gerührt. Die Suspension wird abfiltriert, gewaschen, in einem Konvektionsofen 16 h bei 80 °C getrocknet und mit einer IKA-Mühle pulverisiert. Man erhält 83 g einer Kupferphthalocyaninzubereitung mit den in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Werten.

20 Beispiel 4

Es wird eine Kupferphthalocyaninzubereitung analog Beispiel 3 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass 1,67 g (0,005 mol) Stearyltrimethylammonium-chlorid anstelle von Trimethylcetylammonium-chlorid eingesetzt werden.

25 Beispiel 5

Es wird eine Kupferphthalocyaninzubereitung analog Beispiel 3 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass 2,86 g (0,005 mol) Distearyltrimethylammonium-chlorid anstelle von Trimethylcetylammonium-chlorid eingesetzt werden.

30 Beispiel 6

Es wird eine Kupferphthalocyaninzubereitung analog Beispiel 3 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass 1,63 g (0,005 mol)

Stearylbenzyltrimethylammonium-chlorid anstelle von Trimethylcetyltrimethylammonium-chlorid eingesetzt werden.

Tabelle 1

5

Probe	d ₅₀ [nm]	Länge:Breite	Ladung [C/g]
Beispiel 1 (Vergleich)	68	1,7:1	-0,9
Beispiel 2 (Vergleich)	73	2,8:1	-2,9
Beispiel 3	72	1,9:1	-3,0
Beispiel 4	70	1,9:1	-3,1
Beispiel 5	74	1,8:1	-3,2
Beispiel 6	71	1,7:1	-3,0

Für die Teilchengrößenverteilung wird eine Serie elektronenmikroskopischer Aufnahmen verwendet. Die Primärteilchen werden visuell identifiziert. Die Fläche jeden Primärteilchens wird Hilfe eines graphischen Tablett bestimmt. Aus der Fläche wird der Durchmesser des flächengleichen Kreises ermittelt. Die Häufigkeitsverteilung der so berechneten Äquivalentdurchmesser wird bestimmt und die Häufigkeiten in Volumenanteile umgerechnet und als Teilchengrößenverteilung dargestellt. Der d₅₀ Wert gibt den Äquivalentdurchmesser an, für den gilt, dass 50 % der gezählten Teilchen kleiner sind.

Die Ladungsmessung der Pigmente erfolgt gemäß der, in „Electrostatics 1999; Inst. Phys. Conf. Ser. No 163, page 285, Streaming Current Charge versus Tribo Charge; R. Baur, H-T. Macholdt, E. Michel“ beschriebenen Methode. Als Ergebnis wird die Ladung in Coulomb / Gramm Pigment wie in Tabelle 1 angegeben.

Anwendungsbeispiel 1: Anreibungen für UV-härtende Inkjet-Tinten

- ° Mit je 20 g Pigmentzubereitung aus den Beispielen 1, 2 bzw. 3, 78 g eines Acrylat-Oligomergemisches, 1 g eines polymeren Dispergierhilfsmittels und 1 g Stabilizer wird ein Konzentrat des Pigments hergestellt und mittels eines Paintshakers
5 dispergiert.

Von den so erhaltenen Anreibungen wird ein Viskositätsprofil bei verschiedenen Scherraten ermittelt.

- Man erhält bei der Anreibung mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung nach Beispiel 3 einen Viskositätsverlauf mit geringer Initialviskosität und geringer
10 Viskositätsänderung in Abhängigkeit von der Scherung (Graph 1).

Anwendungsbeispiel 2: UV-härtende Inkjet-Tinten

- 15 15 g der Konzentrate aus Anwendungsbeispiel 1 werden jeweils mit 76,6 g eines Acrylatmonomers, 8 g eines Photoinitiatorgemisches und 0,4 g eines Netzmittels zu einer Tinte gemischt.

Die so erhaltenen Tinten werden bei 60 °C warm gelagert. Die Viskosität wird bei Beginn, sowie nach 7, 14, 21 und 28 Tagen ermittelt.

- Man erhält bei der Tinte mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung eine stabile Viskosität, die keine signifikante Änderung während der Warmlagerung
20 aufzeigt (Graph 2).

Anwendungsbeispiel 3: Anreibungen für lösemittelbasierende Inkjet-Tinten

- 25 Mit je 12 g einer Pigmentzubereitung gemäß Beispiel 1, 2 bzw. 3, 13,2 g eines PVC/PVAc-Copolymers und 74,8 g ®Dowanol PMA wird ein Konzentrat des Pigments hergestellt und mittels eines Paintshakers dispergiert.

Von den so erhaltenen Anreibungen wird ein Viskositätsprofil bei verschiedenen Scherraten ermittelt.

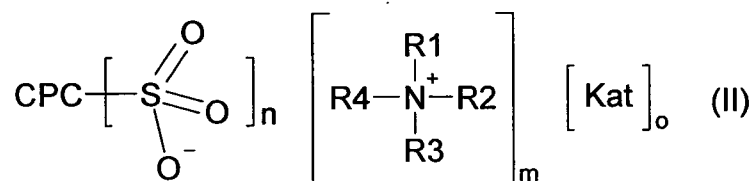
- Man erhält bei der Anreibung mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung nach Beispiel 3 einen Viskositätsverlauf mit geringer Initialviskosität und geringer
30 Viskositätsänderung in Abhängigkeit von der Scherung (Graph 3).

Patentansprüche:

1. Pigmentzubereitung, enthaltend

(a) pigmentäres Kupfer-Phthalocyanin der beta-Phase, gekennzeichnet durch eine
5 mittlere Teilchengröße d_{50} von 40 bis 80 nm und ein mittleres Länge-Breite-
Verhältnis der Pigmentteilchen von kleiner oder gleich 2,0 : 1; und

(b) 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des pigmentären Kupfer-
Phthalocyanins, eines Pigmentdispersgators der Formel (II)



wobei

CPC ein Rest eines Kupferphthalocyanins,

n eine Zahl von 1 bis 4,0;

m eine Zahl von 0,5 bis 4,0;

Kat ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle oder H^+ ;

o eine Zahl von 0 bis 3,5, wobei $n = m + o$ gilt;

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,
20 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkenyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-phenyl
bedeuten, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls
durch Hydroxy und/oder Halogen substituiert sind, bedeuten.

2. Pigmentzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, und

R^4 $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Cycloalkenyl
25 oder Benzyl bedeuten, wobei die vorstehend genannten Reste
gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Halogen substituiert sind.

3. Pigmentzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

30 dass

R¹, R² C₁-C₄-Alkyl, und

R³, R⁴ C₆-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Cycloalkenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Halogen substituiert sind.

5

4. Pigmentzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R¹, R², R³ Methyl, und

R⁴ C₁₄-C₂₀-Alkyl oder C₁₄-C₂₀-Alkenyl bedeuten.

10

5. Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 50 bis 75 nm.

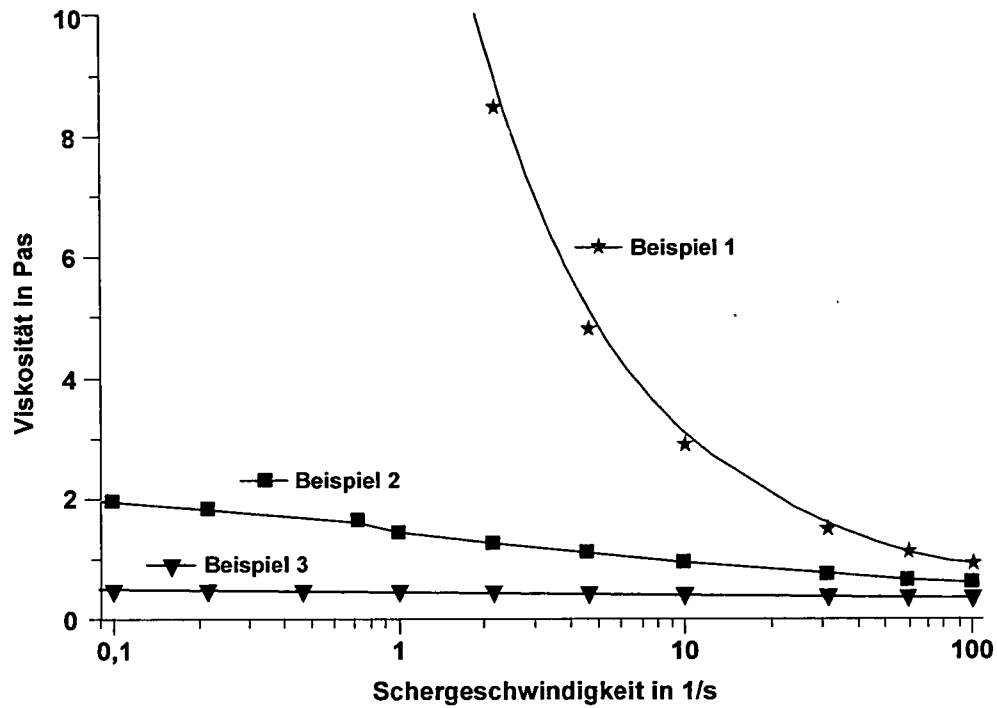
6. Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch ein mittleres Länge-Breite-Verhältnis der Pigmentteilchen von 1,6 : 1 bis 1,9 : 1.

7. Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des pigmentären Kupfer-Phthalocyanins, eines Pigmentdispergators der Formel (II).

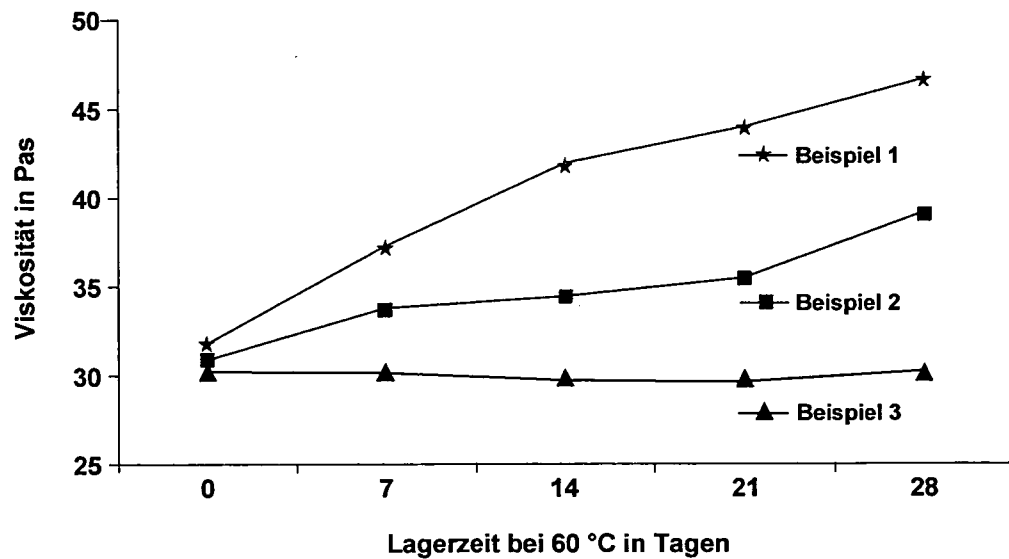
8. Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Kupfer-Phthalocyaninrohpigment einer Salzknetung mit einem kristallinen anorganischen Salz in Gegenwart eines organischen Lösemittels unterwirft und vor, während und/oder nach der Salzknetung einen Pigmentdispergator der Formel (II) zusetzt.

9. Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Pigmentieren von Inkjet-Tinten, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern und Farbfiltern

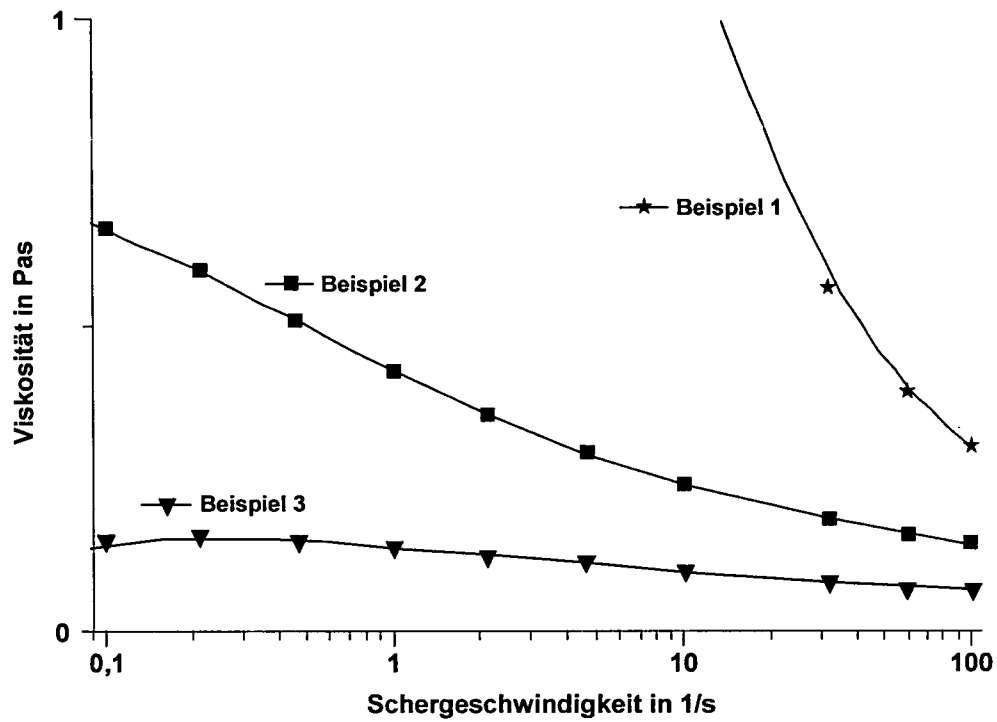
10. Verwendung nach Anspruch 9 zum Pigmentieren von lösemittelhaltigen Inkjet-Tinten und UV-härtenden Inkjet-Tinten.



Graph 1: Viskositätsverlauf der Anreibungen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit in UV-härtendem System



Graph 2: Viskositätsverlauf der UV-härtendenTinten in Abhängigkeit von der Lagerzeit



Graph 3: Viskositätsverlauf der Anreibungen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit in Lösemittelsystem