CH 641 488 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 09 B 67/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) **641 488**

(21) Gesuchsnummer: 10534/79

(22) Anmeldungsdatum: 27.11.1979

(30) Priorität(en): 30.11.1978 DE 2851752

(24) Patent erteilt: 29.02.1984

(45) Patentschrift veröffentlicht: 29.02.1984

(73) Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Reinhard Sappok, Heidelberg (DE)
Dr. Fritz Guellich, Dannstadt-Schauernheim 1 (DE)
Karl Roth, Limburgerhof (DE)
Alois Wiesenberger, Lambsheim (DE)

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von leichtdispergierbaren und farbstarken Pigmentformen.

(57) Leicht dispergierbare und farbstarke Pigmentformen von Phthalocyanin und von unlöslichen polycyclischen Verbindungen werden erhalten, wenn das Rohpigment in Gegenwart mindestens einer unter den Mahlbedingungen nicht oxidierend wirkenden Säure, deren pK-Wert $< 4{,}8$ ist, gemahlen wird bis die Primärteilchen $\leq 0{,}1$ µm sind, das Mahlgut dann in üblicher Weise in Lösungsmitteln in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser formiert und dann das Pigment isoliert wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von leichtdispergierbaren und farbstarken Pigmentformen des Phthalocyanins und von polycyclischen unlöslichen Verbindungen durch Mahlen der Rohpigmente unter Scher- und Prallbeanspruchung und anschliessendes Überführen des Mahlgutes durch Rekristallisation in Lösungsmitteln in eine Pigmentform und Isolieren des Pigments, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohpigment in Gegenwart von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Rohpigment, mindestens einer unter den Mahlbedingungen nicht oxidierend wirkenden Säure, deren pK-Wert < 4,8 ist, und in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln zerkleinert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohpigment in Gegenwart von 1 bis 10 Gewichtsprozent, nicht oxidierend wirkender Säure, bezogen auf Rohpigment, zerkleinert.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohpigment in Gegenwart von 2 bis 7 Gewichtsprozent, nicht oxidierend wirkender Säure, bezogen auf Rohpigment, zerkleinert.

4. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere unter den Mahlbedingungen nicht oxidierend wirkenden Säure verwendet deren pK-Wert < 2,5 ist.

5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als unter den Mahlbedingungen nichtoxidierend wirkende Säuren 85 bis 100 gew.-%ige Schwefelsäure, 85 bis 100 gew.-%ige Phosphorsäure, C_1- bis C_{20}-Alkansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Mono-C_1- bis C_{20}-Alkylbenzolsulfonsäure, Di-C_1- bis C_{20}-Alkylbenzolsulfonsäure, Mono-C_1- bis C_{20}-Alkylnaphthalinsulfonsäure, Di-C_1-bis C_{20}-Alkylnaphthalinsulfonsäure, Mono-C_1- bis C_{20}-Alkylphenolsulfonsäure, Di-C_1- bis C_{20}-Alkylphenolsulfonsäure, Mono-C_1- bis C_{20}-Alkylnaphtholsulfonsäure, Di-D_1- bis C_{20}-Alkylnaphtholsulfonsäure, 1-Alken-1-sulfonsäure mit 8 bis 20 C-Atomen, 2-Hydroxyalkan-1-sulfonsäure mit 8 bis 20 C-Atomen, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Maleinsäure, Dihydroxymaleinsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure, Schwefelsäurehalbester, von C_1- bis C_{20}-Alkanolen, Alkansäuren mit 1 bis 5 C-Atomen oder Gemische dieser Säuren verwendet.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als nicht oxidierend wirkende Säuren 85 bis 100 gew.-%ige Schwefelsäure, 85 bis 100 Gew.-% Phosphorsäure, Ameisensäure, Eisessig, Propionsäure, Trichloressigsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren oder Gemische davon verwendet.

7. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Rohpigmente metallfreies Phthalocyanin, Metallphthalocyanin, das bis zu 2 Chlor- oder Bromatome im Molekül enthält, Polyhalogenphthalocyanin oder in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche polycyclische Verbindungen verwendet, die sich vom Anthrachinon, Benzanthron, Anthrapyrimidin, Azaporphin, Bromindige, Thioindigo, Chinacridon, Flavanthron, Pyranthron, Indanthron, Violanthron, Isoviolanthron, Dioxazin, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder deren Diimid ableiten.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Rohpigmente Kupferphthalocyanin, das bis zu 2 Chlor- oder Bromatome im Molekül enthält, metallfreies Phthalocyanin, Polychlorkupferphthalocyanin, Polychlorbromkupfer-phthalocyanin, das bis zu 14 Atome Brom im Molekül enthält, Pyranthron, Dichlorpyranthron, Dibrompyranthron, Dichlormonobrompyranthron, Tetrabrompyranthron, Anthrapyrimidin-2-carbonsäureamide, Anthrapyrimidin-2-carbonsäure-N-1-anthrachinonylamid, Flavanthron, Chinacridon, Dimethylchinacridon und Dichlorchinacridon, Indanthron, Monochlorindanthron, Dichlorindanthron, Trichlorindanthron, oder Tetrachlorindanthron, Dioxazinpigmente, Dibromindigo, Naphthalin-1,4,5,8-dicarbonsäurebisimide, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid, dessen Bis-N,N'-C_1- bis C_3-alkylderivate und dessen Bis-N,N'-phenylderivate, wobei die Phenylreste noch weiter durch nicht wasserlöslich machende Gruppen substituiert sein können, verwendet.

9. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Rekristallisation in mindestens einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Wasser durchführt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von leichtdispergierbaren und farbstarken Pigmentformen des Phthalocyanins und von polycyclischen unlöslichen Verbindungen.

Die für Pigmentzwecke verwendeten Farbstoffe wie Kupferphthalocyanine, Chinacridone, Flavanthrone, Perylentetracarbonsäurebisimide fallen bei der Synthese in der Regel in grobkristalliner Form an. In dieser sind sie für die coloristische Anwendung nur von geringem bis ohne Wert, weshalb die Syntheseprodukte auch als Rohpigmente bezeichnet werden. Zur Herstellung von coloristisch brauchbaren Pigmenten, die z.B. hohe Färbekraft aufweisen, werden daher die Rohfarbstoffe (Rohpigmente) in geeigneten Mühlen, z.B. Kugelmühlen, Schwingmühlen, Reibemühlen zerkleinert.

Die hierbei anfallenden Pulver – auch als Mahlgut bezeichnet – bestehen aus ungefähr 0,5 bis 200 µm grossen Agglomeraten, die im wesentlichen aus Primärteilchen von 0,01 bis 0,1 µm Länge aufgebaut sind. Die Grösse der Primärteilchen kann z.B. aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden. Die so erhaltenen Mahlgüter sind als Pigmente direkt nicht brauchbar. In einem zweiten Schritt erfolgt die Rekristallisation in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser. Dabei tritt Kristallisation und partielle bis weitgehend vollständige Deagglomeration der Agglomerate ein. Verfahren dieser Art sind z.B. in den DE-OS 22 52 461, 23 16 536, 23 57 077, 25 06 832, 24 45 701, 24 46 266, 25 54 252 und 26 35 157 beschrieben.

Die Überführung des Mahlgutes in die Pigmentform kann auch in Gegenwart von Modifizierungsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln oder Gemischen davon erfolgen. Solche Verfahren sind z.B. in den DE-OS 27 45 893 und DE-OS 25 12 610, der GB-PS 12 63 684 und der DE-PS 12 39 270 beschrieben. Bei den letzteren drei Verfahren wird durch die Verminderung der Kristallisation bei der Lösungsmittelbehandlung eine weitere Erhöhung der Farbstärke der Pigmentform erzielt.

Die geschilderten Rekristallisationsprozesse werden auch allgemein als Formierung oder als Finish bezeichnet.

Die bei der Formierung erhaltenen Pigmentformen werden dann isoliert und getrocknet. Bei der Anwendung müssen die so erhaltenen Pigmente zur Entwicklung optimaler färberischer Eigenschaften in den Anwendungsmedien, z.B. im Druckfarbenbindemittel, in Lösungen dieser Bindemittel oder in Lacken in der Regel intensiv dispergiert werden, um eine Deagglomeration der Pigmentteilchen des Pigmentpulvers zu erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren aufzufinden, nach dem farbstarke Pigmentformen erhal-

ten werden, die in den zur Anwendung erforderlichen Medien leicht dispergierbar sind.

Es wurde gefunden, dass man Pigmentformen des Phthalocyanins und von polycyclischen Verbindungen mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften durch Mahlen der Rohpigmente unter Scher- und Prallbeanspruchung und anschliessendes Überführen des Mahlgutes durch Rekristallisation in organischen Lösungsmitteln in eine Pigmentform und Isolieren des Pigments erhält, wenn man das Rohpigment in Gegenwart von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf Rohpigment, mit mindestens einer unter den Mahlbedingungen nicht oxidierend wirkenden Säure, deren pK-Wert $<4{,}8$ ist, und in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln zerkleinert.

Unter den üblichen Formierungsbedingungen erhält man nach dem erfindungsgemässen Verfahren leicht dispergierbare und sehr farbstarke Pigmentformen.

Das erfindungsgemässe Mahlgut ist im Vergleich zu dem Mahlgut des Standes der Technik deutlich besser benetzbar. Da die zur Formierung erforderlichen Vorgänge beim erfindungsgemässen Mahlgut sehr rasch ablaufen, fällt die Pigmentform in sehr einheitlichen Kristallen sowohl hinsichtlich der Grösse wie auch der Form an.

So erfolgt z.B. im Falle von Kupferphthalocyanin die Umwandlung des im Mahlgut vorhandenen Anteils an α-Kupferphthalocyanin in die β-Modifikation beim erfindungsgemäss zu verwendenden Mahlgut wesentlich schneller als beim Mahlgut des Standes der Technik.

Das beim erfindungsgemässen Verfahren zu verwendende Mahlgut wird durch Zerkleinern der bei der Synthese erhaltenen grobkristallinen oder agglomerierten Rohpigmente in Gegenwart mindestens einer Säure der genannten Art erhalten. Die Zerkleinerung erfolgt in üblichen Mahlaggregaten, die zur trockenen Zerkleinerung geeignet sind, insbesondere in Kugelmühlen, Schwingmühlen oder Kollermühlen. Als Mahlkörper kommen Kugeln, vor allem solche aus Stahl oder Keramik in Betracht.

Der Mahlvorgang kann bei Temperaturen zwischen 0 und 140 °C, in der Regel bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20 °C) und 90 °C erfolgen.

Die Mahldauer beträgt je nach dem Rohpigment 10 bis 50, in den meisten Fällen 20 bis 30 Stunden. Das erhaltene und für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Mahlgut besteht aus 0,5 bis 150 µm grossen Agglomeraten, die aus Primärteilchen von 0,1 µm und darunter, vorzugsweise aus Primärteilchen zwischen 0,01 und 0,05 µm aufgebaut sind. Die Grössen der Primärteilchen wurden elektronenmikroskopischen Aufnahmen entnommen.

Als nicht oxidierend wirkende Säuren kommen solche in Betracht, deren pK-Wert $<4{,}8$, vorzugsweise solche, deren pK-Wert $<2{,}5$ ist. Im einzelnen sind z.B. zu nennen: 85 bis 100 gew.-%ige Schwefelsäure, 85 bis 100 gew.-%ige Phosphorsäure, C_1- bis C_{20}-Alkansulfonsäuren, 1-Alken-1-sulfonsäure und 2-Hydroxy-alkan-1-sulfonsäure mit 8 bis 20 C-Atomen im Alken bzw. Alkanrest, Schwefelsäurehalbester von C_1- bis C_{20}-Alkanolen, Benzol- und Naphthalinsulfonsäure, wobei der Benzol- und Naphthalinrest gegebenenfalls durch 1 oder 2 C_1- bis C_{20}-Alkyl und/oder durch ein Hydroxy substituiert ist, Alkansäuren mit 1 bis 5 C-Atomen, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Maleinsäure, Dihydroxymaleinsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure oder Gemische dieser Säuren.

Ausser den genannten sind als Säuren im einzelnen z.B. zu nennen:

a) als C_1bis C_{20}-Alkansulfonsäuren: Methan-, Äthan-, Propan-, Butan-, Hexan-, Octan-, Decan-, Dodecan-, Tetradecan, Hexadecan- und Octadecansulfonsäure;

b) als 1-Alken-1- und 2-Hydroxy-alkan-1-sulfonsäuren: 1-Tetradecen-1-, 1-Octadecen-1-, 2-Hydroxy-tetradecan-1- und 2-Hydroxy-octadecan-1-sulfonsäure;

c) als Schwefelsäurehalbester von C_1- bis C_{20}-Alkanolen: Schwefelsäurehalbester des Methanols, Äthanols, Propanols, Butanols, Hexanols, Octanols, Decanols, Dodecanols, Tetradecanols, Hexadecanols, Octadecanols und Eikosanols;

d) als gegebenenfalls durch Alkyl- und/oder Hydroxy substituierte Benzol- und Naphthalinsulfonsäure: Benzolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, o- und p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, o- und p-Äthylbenzolsulfonsäure, p-tert.-Butylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxy-tert.-butylbenzolsulfonsäure, p-Hexylbenzol-, p-Octylbenzol-, p-Nonylbenzol-, p-Dodecylbenzol-, p-Hexadecylbenzol-, p-Octadecylbenzol-, o-Hydroxy-m,m-bis-dodecylbenzol-, o-Hydroxy-nonylbenzol-, o-Hydroxy-dodecylbenzol-, o-Hydroxy-hexadecylbenzol-, o-Hydroxy-octadecylbenzolsulfonsäure, α- und β-Naphthalinsulfonsäure, Butylnaphthalinsulfonsäure, Dodecylnaphthalin-, Didodecylnaphthalin-, Octylnaphthalin-, Dioctylnaphthalin-, Dodecyl-naphthol-1-, Didodecylnaphthol-1-, Octylnaphthol- und Dioctylnaphthol-1-sulfonsäure

Die Menge an nicht oxidierend wirkenden Säuren beträgt 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Rohpigment. Ein besonders vorteilhaftes Pigment erhält man bei der Formierung, wenn man ein Mahlgut verwendet, das durch Mahlen in Gegenwart von 2 bis 7 Gewichtsprozent, bezogen auf Rohpigment, nichtoxidierend wirkender Säure erhalten wird.

Aus wirtschaftlichen Gründen sind als nichtoxidierend wirkende Säuren 85 bis 100 gew.-%ige Schwefelsäure, 85 bis 100 gew.-%ige Phosphorsäure, Ameisensäure, Eisessig, Trichloressigsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, die Toluolsulfonsäuren, die Naphthalinsulfonsäuren, Propionsäure oder Gemische davon bevorzugt.

Als Rohpigmente kommen Phthalocyanine, Metallphthalocyanine, die bis zu 2 Chlor und/oder Brom im Molekül enthalten, Polyhalogenphthalocyanine und in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche polycyclische Verbindungen in Betracht. Letztere leiten sich vom Anthrachinon, Benzanthron, Anthrapyrimidin, Azaporphin, Bromindigo, Thioindigo, Chinacridon, Flavanthron, Pyranthron, Indanthron, Violanthron, Isoviolanthron Dioxazin, vom Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid und der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure und deren Diimid ab.

Als Rohpigmente kommen ausser den bereits genannten für das erfindungsgemässe Verfahren z.B. im einzelnen in Betracht: Kupferphthalocyanine, die bis zu 2 Chlor- oder Bromatome im Molekül enthalten, metallfreies Phthalocyanin, Polychlorkupferphthalocyanine, Polychlor-bromkupfer-phthalocyanine, die bis zu 14 Atome Brom im Molekül enthalten, Pyranthron, Dichlor-, Dibrom-, Dichlormonobrom-, Dichlordibrom- oder Tetrabrompyranthron, Anthrapyrimidin-2-carbonsäureamide, z.B. des 1-Aminoanthrachinons, Flavanthron, Chinacridon, dessen Dimethyl und Dichlorderivate, Indanthron und dessen Mono-, Di-, Trichlor- oder Tetrachlorderivate, Dioxazinpigmente, Dibromindigo, Tetrabromindigo, Thioindigo, Dibromthioindigo, Naphthalin-1,4,5,8-dicarbonsäurebisimide, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid, dessen Bis-N,N'-C_1- bis C_3-alkylderivate und dessen Bis-N,N'-phenylderivate, wobei die Phenylreste noch weiter durch nicht wasserlöslich machende Gruppen substituiert sein können.

Das Mahlgut wird anschliessend in üblicher Weise in die Pigmentform überführt. Die Massnahmen für diese Überführung (= Formierung) sind an sich bekannt. Die Formierung erfolgt je nach dem chemischen Charakter der Verbindungen in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln oder in Mischungen aus einem oder mehreren Lösungsmitteln und in

Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser. Die im Mahlgut enthaltene Säure kann vor, während oder nach der Formierung durch Basen neutralisiert werden. Falls keine Neutralisation erfolgt, wird das Pigment zweckmässigerweise nach dem Abtrennen aus dem Formierungsgemisch neutral gewaschen.

Die Abtrennung und Isolierung der Pigmentform aus dem Formierungsgemisch erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren.

Als organische Lösungsmittel kommen für die Formierung z.B. in Betracht: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Petroläther, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Benzol, Toluol, die Xylole; C_1- bis C_8-Alkanole wie Methanol, Äthanol, n- und i-Propanol, die Butanole, die Pentanole, die Hexanole und Octanole; C_2- bis C_4-Diole und deren Mono-C_1- bis C_5-alkyläther wie Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, die Butandiole, Monomethyl-, Monoäthyl-, Monopropyl-, Monobutyläther des Äthylenglykols und des Propylenglykols-(1,2), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Monomethyl-, Monoäthyl-, Monopropyl- und Monobutyläther des Diäthylenglykols, des Triäthylenglykols und des Dipropylenglykols-(1,2); Cyclohexanol; aliphatische C_3- bis C_8-Alkanone wie Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylisopropylketon, Diisopropylketon, Methyl-isobutylketon; aliphatische C_4- bis C_8-Äther und cyclische Äther wie Diäthyläther, Di-isopropyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan; C_3- bis C_{16}-Alkylamine wie n- und i-Propylamin, n-, iso- und sek.-Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Dodecylamin-, Anilinderivate wie Anilin, N,N-Dimethylanilin, die Toluidine, die Xylidine; Carbonsäureamide von C_1- bis C_3-Carbonsäuren und deren N-Mono- oder N,N-Bis-C_1- bis -C_4-alkylderivate wie Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylpropionamid, N,N-Dipropylformamid, Pyrrolidon sowie N-Methylpyrrolidon oder Gemische davon. Die organischen Lösungsmittel können allein oder zusammen mit Wasser, wobei das Gemisch in homogener oder heterogener Phase vorliegen kann, angewendet werden.

Das Verfahren gemäss der Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die im folgenden angegebenen Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

a) In eine Kugelmühle (Volumen: 50 l; gefüllt mit 50 kg Eisenkugeln mit 2 bis 3 cm Durchmesser) werden 4,75 kg chlorfreies Rohkupferphthalocyanin (β-Modifikation) und 0,25 kg 96%iger Schwefelsäure gefüllt und 30 Stunden bei 30 °C gemahlen.

Das Mahlgut, das 80% Kupferphthalocyanin der α-Modifikation enthält, besteht aus 0,5 bis 150 µm grossen Agglomeraten, die aus 0,01 bis 0,05 µm grossen Primärteilchen aufgebaut sind.

b) Formierung

500 g Mahlprodukt a) werden in 3500 g eines Gemisches, das 35% n-Propanol und 65% Wasser enthält, eingetragen, die Suspension unter Rühren zum Sieden erhitzt (Siedetemperatur: 88 °C) und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Propanol wird dann abdestilliert, das Pigment abfiltriert, das Filtergut neutral gewaschen und getrocknet (80 °C). Das Trockengut wird in einer Schlagbolzenmühle zu Pulver gemahlen.

c) Vergleichspigment

Es wird wie bei a) verfahren, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen und das Mahlgut wie bei b) angegeben formiert und isoliert.

Das nach b) erhaltene Pigment ist im Lack deutlich leichter dispergierbar als das Vergleichspigment c).

d) Coloristische Prüfung der Pigmente (Buchdruckfarbe)

Mit den aus b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden Färbungen hergestellt:

α) Volltonpaste

4,5 g Pigment wurden mit einem Spatel in 10,5 g eines firnisähnlichen Bindemittels (Grinding Base S 100 der Firma Lawter Chemicals) angeteigt und die Paste mit 3 Passagen bei 10 bar Anpressdruck angerieben.

β) Weissverschnitt

0,25 der Volltonpaste α) werden mit 10,0 g Weisspaste (Gehalt an Titandioxid 30%) auf einem Telleranreibegerät gemischt.

Die erhaltene Farbe wird mit einer Rakel auf Karton aufgetragen und die Färbung getrocknet.

Die so erhaltenen Färbungen (Farbtiefe: ca. 1/9 Standardfarbtiefe) wurden nach der FIAF-Methode ausgewertet («Farbe + Lack», Bd. 75, Seiten 854 bis 862 (1969).

Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1/9 Standardfarbtiefe	FÄ	T	S
Vergleichspigment c)	125,5	17,95	4,47
Pigment aus b)	100,0	17,87	4,54

FÄ = Färbeäquivalent 100 Teile Pigment b) entsprechen in der Farbstärke der angegebenen Menge des Vergleichs.

T = Farbton

S = Farbsättigung

Die Coloristik ist in CIE-Masszahlen nach DIN 6164 (Normlichtart C) angegeben. Eine Differenz von 0,04 Einheiten werden sowohl bei T wie auch bei S vom Coloristen als deutlich unterscheidbar gewertet. Bei T bedeutet im vorliegenden Fall ein grösserer Zahlenwert, dass der Farbton grüner bzw. ein kleiner Zahlenwert, dass der Farbton röter ist als der Vergleich. Bei S bedeutet ein grösserer Zahlenwert eine höhere Reinheit des Farbtons.

Beispiel 2

210 g des Mahlproduktes aus Beispiel 1a) werden in 800 g eines Gemisches aus 7,5% Äthylenglykolmonobutyläther und 92,5% Wasser eingetragen, die Suspension unter Rühren auf 95 °C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wird filtriert und durch Waschen von Butylglykol und Schwefelsäure befreit. Der Presskuchen wird bei 100 °C getrocknet und das Trockengut in einer Schlagbolzenmühle pulverfein gemahlen.

Die koloristische Prüfung nach 1d) gibt gegenüber dem Vergleichspigment nach 1c) ein ähnlich gutes Ergebnis wie bei dem nach Beispiel 1b) erhaltenen Pigment.

Beispiele 3 bis 6

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch werden beim Mahlen anstelle von Schwefelsäure folgende Sulfonsäuren verwendet:

Beispiel	Rohkupferphthalocyanin [kg]	Sulfonsäure	Menge [kg]
3	4,75	Methansulfonsäure	0,25
4	4,6	n-Hexan(1)sulfonsäure	0,4
5	4,6	tert.-Butylnaphthalinsulfonsäure	0,4
6	4,5	Dodecylbenzolsulfonsäure	0,5

Das Mahlgut wird wie in Beispiel 1b) angegeben formiert. Die erhaltenen Pigmente haben die gleichen guten coloristischen Eigenschaften, insbesondere die gleiche gute Dispergierbarkeit wie das nach Beispiel 1b) erhaltene Pigment.

Beispiel 7

a) 285 g Rohkupferphthalocyanin, das im Mittel 0,5 Chlor je Molekül enthält, werden in einer Kugelmühle (Volumen 5 l; Füllung 3 kg Stahlkugeln vom Durchmesser 2 bis 3 cm) mit 15 g 96%iger Schwefelsäure 25 Stunden gemahlen. Das Mahlgut ist ein verdichtetes metallisch glänzendes Pulver und besteht aus 1 bis 200 µm grossen Agglomeraten, die aus 0,01 bis 0,1 µm grossen Primärteilchen aufgebaut sind.

b) Formierung

In einen Glaskolben werden 150 g des Mahlprodukts a) in eine Mischung aus 450 g Xylol und 450 g Wasser unter Rühren eingetragen. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt und 4 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten. Anschliessend wird das Xylol unter Ergänzung des abdestillierten Wassers durch Destillation entfernt. Die wässrige Dispersion wird filtriert und der Presskuchen bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

c) Vergleichspigment

Es wird wie bei a) verfahren, jedoch wird ohne Zusatz an Schwefelsäure gemahlen und das Mahlgut wie bei b) angegeben formiert und aufgearbeitet.

Das nach b) erhaltene Pigment gibt deutlich farbstärkere und reinere Färbungen als das Vergleichspigment c).

d) Coloristischer Vergleich (Einbrennlack)

Mit den aus b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden Einbrennlacke hergestellt und die mit den Lacken erhaltenen Färbungen nach dem Einbrennen farbmetrisch ausgewertet und verglichen (s. Beispiel 1d):

α) Volltonlack

5 Teile Pigment aus b), bzw. aus c), 95 Teile Lack auf der Basis Alkyd-Melaminharz (farblos) werden in einem Kunststoffbecher nach der Zugabe von 300 cm^3 Glasperlen (Durchmesser 2 mm) auf einem Schüttelgerät (®RED DEVIL) dispergiert. Nach 6 Minuten Schüttelzeit wird eine Probe gezogen (Probe 1). Der Rest wird weitere 54 Minuten geschüttelt (= insgesamt 60 Minuten) und der Lack von den Glaskugeln abgetrennt (Probe 2).

β) Weissverschnitt

Je 2 g der Proben 1) und 2) von α) werden mit je 10 g Weisslack (30% Titandioxid) gemischt und mit Hilfe einer Rakel auf Karton aufgebracht.

Der Farbstärkeunterschied zwischen den mit der Probe 1) und der Probe 2) erhaltenen Färbungen gilt als Mass für die Dispergierbarkeit (Dispergierhärte) des Pigments, wobei die Probe 2 als Endfarbstärke angenommen wird.

Die Dispergierbarkeit DH wird nach der Formel

$$\left(DH = \frac{F_2}{F_1} - 1 \cdot 100 \text{ berechnet.}\right)$$

F_1 = Farbstärke Weissverschnitt mit dem Volltonlack der Probe 1

F_2 = Farbstärke Weissverschnitt mit dem Volltonlack der Probe 2.

Die Dispergierbarkeit ist um so besser je kleiner DH ist. Die Werte für die Dispergierbarkeit des nach b) erhaltenen Pigments und des Vergleichspigments c) sind in der folgenden Tabelle angegeben.

In der Tabelle sind ausserdem das Färbeäquivalent, der Farbton und die Farbsättigung der Weissverschnitte angegeben. Die Weissverschnitte wurden mit den nach b) und c) hergestellten Pigmenten und 1-stündiger Dispergierung im Schüttelgerät nach α) und Mischen mit Weiss nach β) hergestellt.

Vergleichspigmente c)	116,3	17,67	4,16	45
Pigment aus b)	100,0	17,72	4,22	17

Erläuterungen zu FÄ, T und S vgl. Beispiel 1d).

Beispiele 8 bis 10

Es wurde wie in Beispiel 7a) verfahren, jedoch wurden anstelle von Schwefelsäure folgende Sulfonsäuren verwendet.

Beispiel	Rohpigment [g]	Sulfonsäure	Menge [g]
8	285	Methansulfonsäure	18,2
9	280	tert. Butylphenolsulfonsäure	24
10	280	Dodecylbenzolsulfonsäure	24

Das Mahlgut wurde wie im Beispiel 7b) angegeben formiert und die Pigmente isoliert. Die erhaltenen Pigmente haben praktisch die gleichen coloristischen Eigenschaften wie das nach Beispiel 7b) erhältliche Pigment.

Mit den nach den Beispielen 8 bis 10 erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weissverschnitte hergestellt und diese farbmetrisch ausgewertet.

Pigment-Beispiel	FÄ	T	S	DH
8	98,0	17,70	4,23	15
9	102,0	17,72	4,20	10
10	101,0	17,69	4,21	20
Vergl.-Beispiel 7c)	116,3	17,67	4,16	45

Beispiel 11

a) 285 g Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-N,N'-dimethylimid (Rohpigment) und 15 g 96%ige Schwefelsäure werden wie in Beispiel 7a) angegeben gemahlen. Die Mahldauer: 30 Stunden.

b) Formierung

150 g Mahlprodukt a) werden in eine Mischung aus 180 g n-Butylamin und 720 g Wasser eingetragen und das Gemisch 4 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Das Butylamin wird dann abdestilliert, wobei das Volumen in der Suspension durch Zugeben von Wasser konstant gehalten wird. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

c) Vergleichspigment

Rohes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-N,N'-dimethylimid wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie bei b) angegeben zum Pigment formiert und isoliert.

d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weissverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet.

	FÄ	T	S	Farbton im Vollton
Vergleichspigment c)	169	9,48	2,02	–
Pigment b)	100	9,47	2,32	dunkler und lasierender als c)

Das Pigment b) ist bei praktisch gleichem Farbton wesentlich farbstärker und im Farbton wesentlich reiner.

Beispiel 12

a) 285 g rohes 6,14-Dichlorpyranthron werden entsprechend den Angaben in Beispiel 7a) mit 5 g 96%iger Schwefelsäure 30 Stunden gemahlen.

b) Formierung

300 g Mahlprodukt a) werden in 900 g Wasser und 30 g o-Nitrophenol gegeben und die Mischung 4 Stunden unter Rühren auf Rückflusstemperatur gehalten. Das o-Nitrophenol wird dann durch Zugabe von 19 g 50%iger Natronlauge gelöst und die Farbstoffsuspension filtriert. Das Filtergut wird neutral gewaschen und getrocknet.

c) Vergleichspigment

Das rohe 6,14-Dichlorpyranthron wurde gemäss a) jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen und das Mahlgut wie bei b) angegeben formiert.

d) Coloristischer Vergleich: Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Volltonlacke und Weissverschnitte hergestellt. Der Vergleich der erhaltenen Färbungen ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	Coloristik[+)]			
	FÄ	T	S	Vollton
Pigment c)	150	4,47	3,93	–
Pigment nach b)	100	4,45	4,17	dunkler, deckender als c)

[+)] Pigmente wurden 60 Minuten auf dem Schüttelgerät im Bindemittel dispergiert.

Das nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltene Pigment b) ist wesentlich farbstärker und im Farbton deutlich reiner als das nach c) erhaltene Pigment.

Beispiel 13 bis 16

Es wurde wie in Beispiel 12a) verfahren, anstelle von Schwefelsäure wurden folgende Säuren vor dem Mahlen zugegeben:

Beispiel	Rohpigment [g]	Säure	Menge [g]
13	280	p-tert. Butylphenolsulfonsäure	14
14	285	Dodecylbenzolsulfonsäure	20
15	275	Naphthalinsulfonsäure	19,4
16	280	n-Octansulfonsäure	14

Die Mahlgüter wurden wie in Beispiel 12b) angegeben formiert. Man erhält Pigmente, welche praktisch die gleichen Eigenschaften wie das nach dem nach Beispiel 12b) erhaltene aufweisen.

Beispiel 17

a) 270 g rohes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-N,N'-bis(p-äthoxyphenyl)imid werden, wie im Beispiel 7a) angegeben, mit 30 g 96%iger Schwefelsäure 30 Stunden gemahlen.

b) Formierung

200 g Mahlprodukt a) werden in 1000 g Wasser und 40 g Äthylenglykolmonobutyläther angeschlämmt. Durch Zusatz von Natronlauge wird die im Mahlprodukt enthaltene Schwefelsäure neutralisiert. Der Suspension werden dann eine Lösung von 20 g eines Kolophoniumharzes in 4 g 50%iger Natronlauge in 96 g Wasser zugesetzt und das Gemisch 1/2 Stunde bei 60 bis 70 °C gerührt. Durch Zugabe von Schwefelsäure wird das Harz auf das Pigment gefällt. Die Pigmentdispersion wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

c) Vergleichspigment: Es wurde wie bei a) jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen und das Mahlgut wie unter b) angegeben formiert.

d) Coloristischer Vergleich: Mit den Pigmenten aus b) und c) wurden Volltonlacke und Weissverschnitte nach den Angaben des Beispiels 7d) hergestellt. Der Vergleich der erhaltenen Färbungen ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	Coloristik[+)]			
	FÄ	T	S	Vollton
Pigment c)	148	9,00	2,97	
Pigment aus b)	100	9,22	3,03	dunkler, lasierender als c)

[+)] Pigmente wurden 60 Minuten im Schüttelgerät im Bindemittel angerieben.

Der Farbton des mit b) erhaltenen Weissverschnitts ist reiner als der der mit c) erhaltenen Färbung.

Beispiel 18

a) 270 g rohes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid und 30 g 96%ige Schwefelsäure werden, wie im Beispiel 7a) angegeben, gemahlen. Mahldauer: 30 Stunden.

b) Formierung

150 g Mahlprodukt a) werden in eine Mischung aus 300 g n-Butylamin und 150 g Wasser eingetragen und das Gemisch 15 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Das Butylamin wird dann abdestilliert, wobei das Volumen in der Suspension durch Zugeben von Wasser konstant gehalten wird.

Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

c) Vergleichspigment

Rohes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure, gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie unter b) angegeben zum Pigment formiert und isoliert.

d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weissverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet:

	FÄ	T	S	Farbton im Vollton
Vergleichspigment c)	116	11,17	1,79	
Pigment b)	100	11,10	1,90	deutlich dunkler und lasierender als c)

Das nach b) erhaltene Pigment liefert einen deutlich farbstärkeren und im Farbton reineren Weissverschnitt als das Vergleichspigment c).

Beispiel 19

a) 285 g rohes Indanthron werden, wie im Beispiel 7a) angegeben, mit 15 g 96%iger Schwefelsäure gemahlen.

b) Formierung

150 g Mahlprodukt a) werden in 450 g Methyläthylketon gegeben und das Gemisch 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Das Methyläthylketon wird unter Zulauf von Wasser abdestilliert. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

c) Vergleichspigment

Rohres Indanthron wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie unter b) angegeben zum Pigment formiert und isoliert.

d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weissverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet.

	FÄ	T	S	Farbton im Vollton
Vergleichspigment c)	110	16,93	3,10	
Pigment b)	100	17,00	3,16	dunkler, lasierender als c)

Bei etwas grünerem Farbton ist der nach b) erhaltene Weissverschnitt im Farbton etwas reiner und farbstärker als der Weissverschnitt von Vergleichspigment c).

Beispiel 20

a) 285 g rohes Flavanthron werden, wie im Beispiel 7a) angegeben, mit 15 g 96%iger Schwefelsäure gemahlen. Mahldauer: 20 Stunden.

b) Formierung

150 g Mahlprodukt a) werden in eine Mischung aus 150 g Methyläthylketon und 300 g Wasser eingetragen und das Gemisch 5 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Danach wird das Methyläthylketon unter Zugeben von Wasser abdestilliert. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

c) Vergleichspigment

Rohes Flavanthron wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie bei b) angegeben, formiert und isoliert.

d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmente wurden entsprechend Beispiel 7d) Weissverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet!

1/9 Standardfarbtiefe	FÄ	T	S	Farbton im Vollton
Vergleichspigment c)	112	2,28	4,50	
Pigment b)	100	2,22	4,56	wenig dunkler, lasierender als c)

Der mit b) erhaltene Weissverschnitt ist deutlich farbstärker und reiner als der Weissverschnitt des Vergleichspigmentes c).

Beispiel 21

a) 285 g rohes Cinacridon werden wie in Beispiel 7a), jedoch mit 15 g Phenolsulfonsäure gemahlen.

Mahldauer: 25 Stunden.

b) Formierung

15 g Mahlprodukt a) werden in ein Gemisch aus 40 g Äthylenglykolmonobutyläther und 360 g Wasser eingerührt. Die Suspension wird 4,5 Stunden bei Kochtemperatur gerührt. Anschliessend wird das Pigment abfiltriert und durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure und Butylglykol befreit. Nach Trocknen bei 80 °C wird das Trockengut mit einer Stiftmühle gemahlen.

c) Vergleichspigment

Rohes Chinacridon wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Phenolsulfonsäure gemahlen. Das Mahlgut wird anschliessend wie bei b) beschrieben, formiert.

d) Die Pigmente nach b) und c) werden wie in Beispiel 7d) beschrieben, geprüft.

1/9 Standardfarbtiefe	FÄ	T	S	Farbton im Vollton
Vergleichspigment c)	116	11,10	3,70	
Pigment b)	100	11,04	3,79	dunkler, lasierender als c)

Das erfindungsgemässe Pigment ist deutlich farbstärker und im Farbton reiner.

Beispiel 22

a) In einer Kugelmühle (Volumen 5 l; Füllung 3 kg, Stahlkugeln von Durchmesser 2–3 cm) wird ein Gemisch aus 285 g Rohkupferphthalocyanin (chlorfrei; β-Modifikation) und 15 g 100%iger Essigsäure 30 Stunden gemahlen.

b) Formierung

105 g des Mahlproduktes a) werden in einem Gemisch aus 405 g n-Propanol und 495 g Wasser unter Rühren gegeben. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt und 4 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Anschliessend wird das n-Propanol durch Destillation abgetrennt, wobei der abdestillierte Teil der Flüssigkeit durch Wasser ersetzt wird. Die Pigmentsuspension wird filtriert und das Filtergut bei 80 °C getrocknet.

c) Vergleichspigment

Es wird wie bei a) verfahren, jedoch in Abwesenheit von Essigsäure gemahlen und dieses Mahlgut wie bei b) beschrieben formiert und isoliert.

d) Coloristische Prüfung

Die Prüfung wurde wie in Beispiel 1d) beschrieben durchgeführt. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1/9 Standardfarbtiefe	FÄ	T	S
Vergleichspigment c)	115	17,95	4,24
Pigment aus b)	100	17,90	4,30

Das erfindungsgemässe Pigment ist farbstärker und im Farbton reiner als das Vergleichspigment.

Beispiel 23 bis 26

Es wird wie in Beispiel 22 verfahren, jedoch werden anstelle von Essigsäure folgende Säuren verwendet:

Beispiel	Rohkupferphthalocyanin [g]	Säure	Menge [g]
23	275	Maleinsäure	25
24	285	Trichloressigsäure	15
25	285	konz. Phosphorsäure	15
26	280	Propionsäure	20

Aus den Mahlgütern erhält man durch die Formierung nach Beispiel 22b) Pigmente, die die gleichen guten koloristischen Eigenschaften und insbesondere die gleichgute Dispergierbarkeit besitzen wie das nach Beispiel 22b) erhaltene Pigment.