



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: B 01 F 17/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

634 488

②① Gesuchsnummer: 1864/78

②② Anmeldungsdatum: 21.02.1978

③③ Priorität(en): 21.02.1977 GB 7185/77

②④ Patent erteilt: 15.02.1983

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1983

⑦③ Inhaber:
Imperial Chemical Industries Limited, London
SW1 (GB)

⑦② Erfinder:
James Frederick Stansfield, Blackley/Manchester
(GB)
James Toole, Blackley/Manchester (GB)
Arthur Topham, Blackley/Manchester (GB)

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Dispersion eines teilchenförmigen Feststoffes in einem polaren organischen Medium.**

⑤⑦ Eine Dispersion eines teilchenförmigen Feststoffes in einem polaren organischen Medium enthält ein Dispergiermittel, das ein tertiäres Amin oder ein Salz davon mit einer Mineralsäure oder einer aromatischen Carbon- oder Sulfonsäure ist, wobei das Amin mindestens eine polymere Gruppe enthält, die eine Poly-(niederalkylenoxy)-kette oder eine Poly-(carbonylniederalkylenoxy)-kette ist. Aus der Dispersion lassen sich Druckfarben und Anstrichfarben herstellen.

PATENTANSPRÜCHE

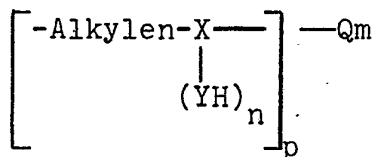
1. Dispersion eines teilchenförmigen Feststoffes in einem polaren organischen Medium, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Dispergiermittel enthält, welches ein tertiäres Amin oder ein Salz davon mit einer Mineralsäure oder einer aromatischen Carbon- oder Sulfonsäure ist, wobei das Amin mindestens eine polymere Gruppe enthält, bei der es sich um eine Poly-(niederalkylenoxy)- oder Poly-(carbonyl-niederalkylenoxy)-Kette handelt.

2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polymeren Gruppe um eine Poly-(niederalkylenoxy)-Kette handelt und dass mindestens 50% der Niederalkylengruppen Propylengruppen sind.

3. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin der Formel:



entspricht, worin die Symbole A, B und D, die gleiche oder verschiedene Bedeutung haben, für Alkyl, -YH oder



stehen, wobei die Symbole X, die gleiche oder verschiedene Bedeutung haben, Sauerstoff oder Stickstoff bedeuten, mit der Einschränkung, dass, wenn X für Sauerstoff steht, $m + n = 1$ ist und $p = 1$ ist, und wenn X für Stickstoff steht, $m + n = 2$ ist und p eine Zahl von 1 bis 30 ist, die Symbole Q, die gleiche oder verschiedene Bedeutung haben,

Alkyl oder -YH bedeuten und die Symbole Y, die gleiche oder verschiedene Bedeutung haben, Poly-(niederalkylenoxy)-Ketten mit 3 bis 50 Niederalkylenoxygruppen bedeuten, mit der Einschränkung, dass (1) mindestens eines der Symbole A, B und D eine Poly-(niederalkylenoxy)-Kette enthält und (2) nicht mehr als eine der Alkyl- oder Alkylgruppen mehr als 8 Kohlenstoffatome enthält.

4. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Poly-(niederalkylenoxy)-Kette eine Kette von Propylenoxyeinheiten enthält, die an dem Ende, das dem Stickstoffatom benachbart ist, durch eine Äthylenoxyeinheit abgeschlossen ist.

5. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin der Formel $\text{Alkyl-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-YH})_2$, $(\text{Alkyl})_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{O-YH}$ oder $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-YH})_3$ entspricht, wobei YH eine Poly-(propylenoxy)-Kette ist.

6. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Gruppe eine Poly-(carbonyl-niederalkylenoxy)-Kette ist und dass die Niederalkylengruppe eine Kette von 5 Methylengruppen zwischen dem Sauerstoffatom und der Carbonylgruppe umfasst.

7. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff ein Pigment oder ein Farbstoff ist.

8. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment anorganischer Natur ist.

9. Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment oder der Farbstoff organischer Natur ist und dass das Dispergiermittel das Salz eines freien tertiärenamins mit einer Farbstoffsäure ist.

10. Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffsäure eine Kupfer-phthalocyaninsulfonsäure ist, die im Durchschnitt 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen je Molekül enthält.

Die Erfindung bezieht sich auf Dispersionen von Feststoffen in polaren organischen Flüssigkeiten in Gegenwart eines Dispergiermittels.

Gemäss der Erfindung wird eine Dispersion eines teilchenförmigen Feststoffs in einem polaren organischen Medium vorgeschlagen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie ein Dispergiermittel enthält, welches ein tertiäres Amin oder ein Salz davon mit einer Mineralsäure oder einer aromatischen Carbon- oder Sulfonsäure ist, wobei das Amin mindestens eine polymere Gruppe enthält, bei der es sich um eine Poly-(niederalkylenoxy)- oder Poly-(carbonyl-niederalkylenoxy)-Kette handelt.

Mit dem Ausdruck «Niederalkylen» in der obigen Definition des Dispergiermittels ist eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 und vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen gemeint.

Wenn das Dispergiermittel eine oder mehrere Poly-(niederalkylenoxy)-Ketten enthält, dann ist es erwünscht, dass mindestens 50% und vorzugsweise 75 bis 100% der Niederalkylenoxygruppen Propylenoxygruppen sind, wobei der Rest vorzugsweise aus Äthylenoxygruppen besteht. Es wird jedoch weiter bevorzugt, dass die polymere Gruppe eine Poly-(propylenoxy)-Kette umfasst, die an das Stickstoffatom des tertiärenamins durch eine Äthylenoxygruppe gebunden ist.

Jede Poly-(niederalkylenoxy)-Kette trägt vorzugsweise 3 bis 50 Niederalkylenoxygruppen und insbesondere 7 bis 20 derartige Gruppen. Es wird weiterhin bevorzugt, dass die

Anzahl derartiger Poly-(niederalkylenoxy)-Ketten, die in jedem Molekül des Dispergiermittels anwesend sind, 1 bis 3 und insbesondere 1 beträgt.

Wenn das Dispergiermittel eine oder mehrere Poly-(carbonylniederalkylenoxy)-Ketten enthält, dann wird es bevorzugt, dass die Niederalkylengruppe 5 Kohlenstoffatome enthält, und zwar insbesondere als Kette von 5 Methylengruppen, die zwischen dem Sauerstoffatom und der Carbonylgruppe liegen, so dass das Dispergiermittel eine oder mehrere Poly-(ε-caprolacton)-Ketten enthält. Jede Poly-(carbonyl-niederalkylenoxy)-Kette enthält vorzugsweise 3 bis 50 Carbonyl-niederalkylenoxygruppen und ganz besonders 7 bis 20 derartige Gruppen. Es wird weiterhin bevorzugt, dass die Anzahl der Poly-(carbonyl-niederalkylenoxy)-Ketten im Dispergiermittel 1 oder 2 und insbesondere 1 ist.

Der Ausdruck «polares organisches Medium» umfasst organische Flüssigkeiten und Harze, welche dazu in der Lage sind, mässig starke oder starke Wasserstoffbindungen zu bilden, wie es in dem Artikel mit dem Titel «A three dimensional approach to solubility» von Crowley et al in «Journal of Paint Technology», Band 38, 1966, auf Seite 269 beschrieben ist. Solche organische Flüssigkeiten haben im allgemeinen eine Wasserstoffbindezahl von 5 oder mehr, wie es im oben erwähnten Artikel definiert ist.

Beispiele für solche polare organische Flüssigkeiten sind Amine, Äther, insbesondere Niederalkyläther, organische Säuren, Ester, Ketone, Glycole, Alkohole und Amide. Zahl-

reiche spezielle Beispiele für solche mässig starke und starke Wasserstoffbindungen bildende Flüssigkeiten sind in dem Buch mit dem Titel «Compatibility and Solubility» von Ibert Mellan (herausgegeben 1968 von Noyes Development Corporation) in der Tabelle 2.14 auf den Seiten 39 und 40 angegeben. Alle diese Flüssigkeiten fallen innerhalb des Bereichs des Ausdrucks «polare organische Flüssigkeiten», wie er in dieser Beschreibung verwendet wird.

Bevorzugte polare organische Flüssigkeiten sind Dialkylketone, Alkylester von Alkancarbonsäuren, Alkanole und insbesondere solche mit bis zu insgesamt 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für bevorzugte und besondere bevorzugte Flüssigkeiten sind Dialkylketone, wie z.B. Aceton, Methyläthylketon (MEK), Diäthylketon, Diisopropylketon, Methylisobutylketon und Diisobutylketon; Alkylester, wie z.B. Methylacetat, Äthylacetat, Isopropylacetat, Äthylformiat, Methylpropionat und Äthylbutyrat, und Alkanole, wie z.B. Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Isobutanol.

Bevorzugte Harze sind filmbildende Harze, wie z.B. solche, die sich für die Verwendung bei der Herstellung von Druckfarben, Anstrichfarben und Pigmentchips zur Verwendung in Druckfarben und Anstrichfarben eignen. Beispiele für solche polare Harze sind Polyester, wie z.B. Nitrocellulose, Celluloseacetat/Propionat (cap) und Acryle, Polyamide, wie z.B. Versamid (Warenzeichen) und Wolfamid (Warenzeichen), sowie Celluloseäther, wie z.B. Äthylcellulose und Äthylhydroxyäthylcellulose.

Es wird bevorzugt, dass der teilchenförmige Feststoff ein Pigment oder ein Farbstoff ist. Wenn der Feststoff ein anorganisches Pigment ist, dann wird es bevorzugt, dass das Dispergiermittel ein freies tertiäres Amin gemäss obiger Definition oder das Salz davon mit einer Mineralsäure oder mit einer aromatischen Carbon- oder Sulfonsäure ist und dass die polare organische Flüssigkeit ein niederes Alkanol ist. Wenn der Feststoff ein organisches Pigment oder ein Farbstoff ist, dann wird es bevorzugt, dass das Dispergiermittel das Salz eines tertiären Amins gemäss obiger Definition mit einer aromatischen Säure mit mindestens zwei Benzolringen und insbesondere mit einer gefärbten Säure ist. Mit dem Ausdruck «Farbstoffsäure» ist ein organisches Pigment oder ein Farbstoff gemeint, das bzw. der eine oder mehrere saure Gruppen, vorzugsweise Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen, enthält. Es wird weiterhin bevorzugt, dass die gefärbte Säure eine Säure des gleichen organischen Pigments oder Farbstoffs ist, das oder der den teilchenförmigen Feststoff bildet. Eine besonders bevorzugte gefärbte Säure ist eine Kupfer-phthalocyanin-sulfonsäure und insbesondere eine solche, die im Durchchnitt 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen enthält, sofern sie bei der Herstellung eines Dispergiermittels für die Dispergierung eines Kupfer-phthalocyanin-Pigments verwendet wird.

Beispiele für anorganische Pigmente sind Titandioxid, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Eisenoxide, Vermillion, Ultramarin und Chrompigmente, einschliesslich der Chromate von Blei, Zink, Barium und Calcium, der verschiedenen Gemische und Modifizierungen davon, wie sie beispielsweise im Handel als grünlich-gelbe bis rote Pigmente unter den Namen Schlüsselblumen-, Zitronen-, Mittel-, Orange-, Scharlach- und Rotchrom erhältlich sind, und ganz besonders Preussisch-Blau.

Beispiele für organische Pigmente sind die Pigmente der Azo-, Thioindigo-, Anthrachinon-, Anthanton-, Isobenzanthron- oder Triphenyldioxazinreihe, Küpenfarbstoffpigmente, Phthalocyaninpigmente, wie z.B. Kupfer-phthalocyanin, und die im Kern halogenierten Derivate davon, und Kupfertetraphenyl- und Octaphenyl-phthalocyanine, Chinacridonpigmente und Laken von sauren, basischen und Beizenfarb-

stoffen, und insbesondere Kupfer-phthalocyanine der α - und β -Form und Russ, welcher für Dispersionszwecke eigentlich besser als organisches Pigment klassifiziert wird.

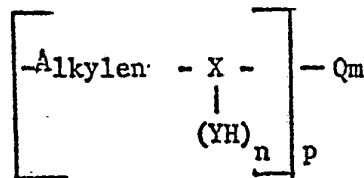
Solche Pigmente sind beispielsweise im Band 2 der 2. Auflage des Colour Index, herausgegeben im Jahre 1956, unter der Überschrift «Pigmente» und in den nachfolgenden autorisierten Ergänzungen hierzu beschrieben.

Beispiele für Farbstoffe sind Farbstoffe der Azoreihe, einschliesslich der Nonoazo- und Diazofarbstoffe, und metallisierten Derivaten davon, sowie der Anthrachinon-, Nitro-, Phthalocyanin-, Methin-, Styryl-, Naphthoperinon-, Chinphthalon-, Diarylmethan-, Triarylmethan-, Xanthin-, Azin-, Oxazin- und Thiazinreihe. Solche Farbstoffe sind vorzugsweise disperse Farbstoffe, es können aber auch wasserlösliche Farbstoffe sein, wie z.B. basische, saure oder Direktfarbstoffe. Gegebenenfalls können die Farbstoffe auch reaktive Gruppen enthalten, d.h. also Gruppen, die zur Ausbildung kovalenter Bindungen mit Textilmaterialien fähig sind, so dass die Farbstoffe chemisch an die Textilmaterialien gebunden werden. Beispiele für solche Klassen von Farbstoffen sind in den entsprechenden Abschnitten der Bände 1 und 2 der 2. Auflage des Colour Index und in den nachfolgenden autorisierten Ergänzungen hierzu angegeben.

Eine bevorzugte Form eines tertiären Amins, welches als Dispergiermittel entweder direkt oder in Form eines substituierten Ammoniumsalzes mit einer Mineralsäure oder einer aromatischen Sulfon- oder Carbonsäure verwendet werden kann, besitzt die allgemeine Formel:



worin jedes der Symbole A, B und D unabhängig voneinander für Alkyl-, -YH oder



steht, wobei

jedes X unabhängig ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom bedeutet, mit der Einschränkung, dass, wenn X für Sauerstoff steht, $m + n = 1$ ist und $p = 1$ ist, und wenn X für Stickstoff steht, $m + n = 2$ ist und p von 1 bis 30 ist,

jedes Q unabhängig Alkyl oder -YH bedeutet und jedes Y unabhängig eine Poly-(niederalkylenoxy)-Kette mit 3 bis 50 Niederalkylenoxygruppen bedeutet, mit der Einschränkung, dass (1) mindestens eines der Symbole A, B und D eine Poly-(niederalkylenoxy)-Kette enthält und (2) nicht mehr als eine der Alkyl- oder Alkylgruppen mehr als 8 Kohlenstoffatome enthält.

In der obigen Formel können die Alkyl- und Alkylgruppen, von denen vorzugsweise keine mehr als 8 Kohlenstoffatome enthält, substituiert sein, vorausgesetzt, dass die Substituenten keine aktiven oder ionisierbaren Wasserstoffatome enthalten. Es wird jedoch bevorzugt, dass sie unsubstituiert sind. Beispiele für geeignete Substituenten sind Chlor-, Brom- und Cyanosubstituenten.

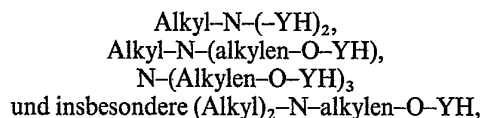
Jede durch Y dargestellte Poly-(niederalkylenoxy)-Kette enthält vorzugsweise Propylenoxygruppen, Äthylenoxygruppen oder ein Gemisch aus diesen beiden Gruppen. Es wird jedoch weiter bevorzugt, dass jede Poly-(niederalkylenoxy)-Kette nicht mehr als eine Äthylenoxygruppe enthält, und es ist ausserdem bevorzugt, dass sie direkt an das N-

Atom des Amins gebunden ist, wobei die restlichen Gruppen aus Propylenoxygruppen bestehen. Der bevorzugte Wert für p ist 1, und es wird weiter bevorzugt, dass X für Sauerstoff steht.

Bevorzugte Amine der allgemeinen Formel:

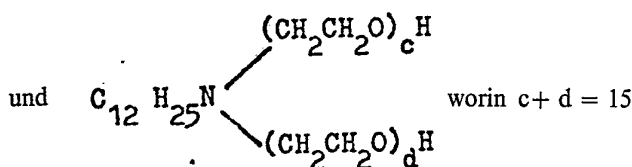
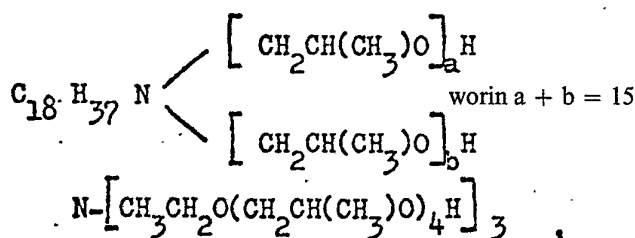
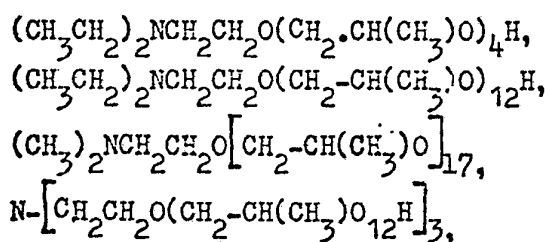


sind



worin Y die oben angegebene Bedeutung besitzt, und insbesondere, worin das Alkylen aus Äthylen besteht und YH aus einer Poly-(propylenoxy)-Kette besteht.

Spezielle Beispiele für geeignete Amine sind:



Die erfindungsgemässen Dispersionen enthalten vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% des Feststoffs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, je nach der Dichte des Feststoffs. Die Menge des in diesen Dispersionen enthaltenen Dispergiemittels liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Feststoffs.

Die erfindungsgemässen Dispersionen sind besonders brauchbar bei der Herstellung von Druckfarben auf der Basis von polaren Lösungsmitteln, insbesondere von Druckfarben für die Verwendung bei der Bedruckung von Verpackungen. Sie sind jedoch auch von Nutzen in stationären Druckfarben und Anstrichfarben, die auf polaren Lösungsmitteln basieren. Wenn das Lösungsmittel in einem Kunststoffmaterial, beispielsweise einem Weichmacher, verträglich ist, dann kann die Dispersion dazu verwendet werden, den Feststoff, insbesondere wenn der Feststoff ein Pigment ist, in das Kunststoffmaterial einzuführen.

Gemäss der Erfindung wird weiterhin eine Druckfarbe vorgeschlagen, welche eine der oben erwähnten Dispersionen enthält.

Die Druckfarben, die aus den obigen Dispersionen hergestellt werden, besitzen einen verbesserten Glanz und eine verbesserte Transparenz, Leuchtkraft und Farbtiefe im Vergleich mit solchen Zusammensetzungen, welche diese Komponenten nicht enthalten oder aus herkömmlichen Pigmentchips angefertigt sind, welche teuer und schwierig herzustellen sind.

Die erfindungsgemässen Dispersionen können durch irgendwelche der herkömmlichen und bekannten Verfahren zur Herstellung von Dispersionen erhalten werden. So können beispielsweise der Feststoff, das Dispergiemittel und das polare organische Medium, vorzugsweise in einer flüssigen Form, in beliebiger Reihenfolge gemischt werden, worauf das Gemisch dann einer mechanischen Behandlung unterworfen wird, um die Teilchengrösse des Feststoffs zu verringern, beispielsweise in einer Kugelmühle, Perlmühle oder Kieselmühle, bis eine Dispersion entstanden ist, in welcher der mittlere Durchmesser der Feststoffteilchen in erwünschter Weise weniger als 10 µm und vorzugsweise weniger als 1 µm beträgt.

Wenn das Dispergiemittel im polaren organischen Medium löslich ist, dann kann der Feststoff behandelt werden, um seine Teilchengrösse unabhängig vom Dispergiemittel zu verringern, worauf dieses dann zugesetzt wird und worauf dann die Dispersion durch Rühren oder anderweitiges Bewegen des Gemisches erhalten werden kann.

Die Dispergiemittel können einem Gemisch aus einem Pigment oder Farbstoff und einem Harz, wie z. B. Nitrocellulose, zugegeben werden, um Pigmentzusammensetzungen herzustellen, wie z. B. Chips und ähnliche Zusammensetzungen, beispielsweise durch ein heisses Mahlverfahren. Solche Zusammensetzungen können anschliessend in einem polaren organischen Lösungsmittel aufgelöst werden, um eine flüssige Pigmentdispersion oder eine Druckfarbe herzustellen.

Alternativ können die Dispergiemittel zu herkömmlichen Mahlgrundlagen zugegeben werden, das sind Dispersionen von Pigmenten in Lösungsmittel/Harz-Lösungen, und zwar entweder vor, während oder nach dem Mahlen, um Verbesserungen in den daraus hergestellten Druckfarben zu erzielen.

Gemäss der Erfindung werden weiterhin Pigment/Harz-Chips und Mahlgrundlagen gemäss obiger Definition, welche die oben definierten Dispergiemittel enthalten, und auch Druckfarben, die aus solchen Chips und Mahlgrundlagen hergestellt worden sind, vorgeschlagen.

Wenn das Dispergiemittel das Salz eines tertiären Amins mit einer Säure ist, dann wird es bevorzugt, das Dispergiemittel in situ dadurch herzustellen, dass man das Amin, die Säure und das polare organische Medium miteinander vermischt, worauf das Amin und die Säure miteinander reagieren, so dass das Aminsalt gebildet wird, welches das Dispergiemittel darstellt. Der Feststoff wird dann zugegeben und die Dispersion wird, wie oben beschrieben, hergestellt.

Zwar kann das Dispergiemittel in einem gewissen Ausmass im polaren organischen Medium löslich sein, aber es ist nicht wesentlich, dass es mehr als nur schwach löslich ist. In der Tat ergibt sich ein Vorteil mit schwach löslichen Dispergiemitteln, da diese eine geringere Neigung besitzen, während der Anwendung der Dispersionen und der daraus hergestellten Druckfarben auszubluten.

Die Dispergiemittel, welche eine Poly-(niederalkylenoxy)-Kette enthalten und die zur Herstellung der erfindungsgemässen Dispersionen verwendet werden, können dadurch hergestellt werden, dass man das entsprechende Niederalkylenoxid oder ein Gemisch von solchen Oxiden mit einem Amin, das aktive Wasserstoffatome enthält, wie sie beispielsweise in Amino- und Hydroxylgruppen vorliegen, umsetzt,

so dass jedes aktive Wasserstoffatom durch eine Poly-(niederalkylenoxy)-Kette in bekannter Weise ersetzt wird.

Die Dispergiermittel, welche eine Poly-(carbonyl-niederalkylenoxy)-Kette enthalten und die zur Herstellung der erfindungsgemässen Dispersionen verwendet werden, können dadurch hergestellt werden, dass man das entsprechende Niederalkylenlacton mit einem tertiären Amin, das mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe enthält, in bekannter Weise umsetzt, so dass jede dieser Gruppen durch eine Poly-(carbonyl-niederalkylenoxy)-Kette substituiert wird.

Die weiter unten mit A bis I bezeichneten Mittel werden entweder als solche oder nach Neutralisation mit einer Säure als Dispergiermittel zur Herstellung der Dispersionen verwendet, die in den folgenden Beispielen beschrieben sind, welche für die weitere Erläuterung der Erfindung dienen.

Mittel A:

8 Teile Kalium werden in 450 Teilen 2-Diäthylamino-äthanol aufgelöst und Propylenoxid wird bei 150 °C unter erhöhtem Druck zugegeben, bis das Äquivalent durch Titration mit Säure 420 erreicht.

Die folgenden werden in ähnlicher Weise aus Hydroxyaminen und Propylenoxid hergestellt:

Mittel	Hydroxyamin	Äquivalent
B	2-Diäthylaminoäthanol	806
C	Triäthanolamin	875
D	Triäthanolamin	2130
E	2-Dimethylaminoäthanol	1095

Mittel F:

Ein Gemisch aus 71,3 Teilen ε-Caprolacton, 8,1 Teilen 3-Dimethylaminopropylamin und 0,1 Teil Tetrabutyl-titanat wird 1,5 h unter Stickstoff bei 160 bis 165 °C gerührt. Beim Abkühlen bildet sich ein hartes Wachs mit einem Äquivalent von 1016.

Mittel G:

Dieses wird in ähnlicher Weise hergestellt, wobei jedoch 150,6 Teile Caprolacton verwendet werden. Das Wachs besitzt ein Äquivalent von 2050.

Mittel H:

Dieses ist ein Addukt, das aus einem molekularen Anteil 2-Diäthylaminoäthanol und einem Gemisch aus 9 molekularen

Anteilen Äthylenoxid und 9 molekularen Anteilen Propylenoxid hergestellt wird.

Mittel I:

30 Teile Polyäthylenimin mit einem Molekulargewicht von 1200 (verkauft als PEI-12 von der Dow Corp.) werden bei 40 bis 50 °C gerührt, währenddessen 81,8 Teile Propylenoxid allmählich während 11 h zugegeben werden. Nach Entfernung von unverändertem Propylenoxid bei 100 °C/18 mm wiegt das Produkt 74,3 Teile. Eine Lösung von 1,55 Teilen Kaliumhydroxid in 2,65 Teilen Wasser wird zugegeben, und das Wasser wird bei 100 °C/18 mm entfernt. Das Gemisch wird bei 100 bis 110 °C gerührt, währenddessen 204 Teile Propylenoxid während 30 h zugegeben werden. Nach Entfernung von unverändertem Propylenoxid bei 100 °C/18 mm beträgt die Ausbeute 275 Teile einer blass-bernsteinfarbenen viskosen Flüssigkeit.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 0,53 Teilen Mittel B, 0,37 Teilen einer Kupfer-phthalocyanin-sulfonsäure mit einem durchschnittlichen Sulfonierungsgrad von 1,3 und 6,1 Teilen Äthanol wird 2 h in einer Kugelmühle gemahlen, so dass das Salz gebildet wird. Hierauf werden 3 Teile Kupfer-phthalocyanin der β-Form zugegeben, worauf das Mahlen während 16 h fortgesetzt wird, so dass eine fließfähige Dispersion des Pigments entsteht, die sich für die Verwendung in einer Druckfarbe eignet, beispielsweise für Gravure- oder flexographisches Drucken.

In der folgenden Tabelle sind weitere Beispiele von erfindungsgemässen flüssigen Dispersionen angegeben, die dadurch erhalten werden, dass man in der oben beschriebenen Weise (ausser dass, wenn die Kupfer-phthalocyanin-sulfonsäure weggelassen wird, das anfängliche 2stündige Mahlen ohne Pigment unnötig ist) das in Spalte 2 der Tabelle genannte Pigment in der angegebenen Anzahl von Teilen, die in den Spalten 3 und 4 der Tabelle genannten Mittel in der angegebenen Anzahl von Teilen und die in Spalte 5 der Tabelle genannten organischen Flüssigkeiten in einer solchen Menge, dass das Gesamtgewicht auf 10 Teile gebracht wird, miteinander vermischt. In der Tabelle steht CPC für Kupfer-phthalocyanin. Propomeen HT/25 ist ein Addukt aus rohem Octadecylamin und 15 molekularen Anteilen Propylenoxid (Propomeen ist ein eingetragenes Warenzeichen der Armour-Hess).

Beispiel	Pigment und Teile	Mittel und Teile	Kupfer-phthalocyanin-sulfonsäure und Teile	organische Flüssigkeit
2	3 Teile CPC in β-Form	0,38 Teile Mittel A	0,52 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
3	3 Teile CPC in β-Form	0,51 Teile Mittel B	0,31 Teile CPC-Monosulfonsäure	Äthanol
4	3 Teile CPC in β-Form	0,54 Teile Mittel C	0,36 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
5	3 Teile CPC in β-Form	0,71 Teile Mittel D	0,19 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
6	3 Teile CPC in β-Form	0,59 Teile Mittel E	0,31 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
7	3 Teile CPC in β-Form	0,42 Teile Mittel B	0,18 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
8	3 Teile Polychloro-CPC	0,53 Teile Mittel B	0,37 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
9	3 Teile Russ	0,53 Teile Mittel B	0,37 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
10	3 Teile Indanthron	0,53 Teile Mittel B	0,37 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
11	3 Teile teilweise chloriertes CPC in α-Form	0,53 Teile Mittel B	0,37 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
12	3 Teile CPC in β-Form	0,53 Teile Mittel B	0,37 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Isopropanol
13	3 Teile CPC in β-Form	0,6 Teile Propomeen HT/25	0,3 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Isopropanol
14	3 Teile CPC in β-Form	0,58 Teile Mittel F	0,32 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Methyläthylketon
15	3 Teile CPC in β-Form	0,7 Teile Mittel G	0,2 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Methyläthylketon
16	3 Teile CPC in β-Form	0,7 Teile Mittel G	0,2 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthylacetat

Beispiel	Pigment und Teile	Mittel und Teile	Kupfer-phthalocyanin-sulfon- säure und Teile	organische Flüssig- keit
17	3 Teile CPC in β -Form	0,53 Teile Mittel B	0,37 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Butanol
18	3 Teile Preussisch-Blau	0,9 Teile Mittel A	—	Äthanol
19	3 Teile Preussisch-Blau	0,1 Teile Mittel B	—	Äthanol
20	3 Teile Preussisch-Blau	0,5 Teile Propomeen HT/25	—	Äthanol
21	7 Teile Bleisulfochromat	0,35 Teile Mittel B	—	Äthanol
22	5 Teile Chromoxid	0,5 Teile Mittel B	—	Äthanol
23	5 Teile Titandioxid	0,5 Teile Mittel B	—	Äthanol
24	7 Teile Eisenoxid	0,7 Teile Mittel B	—	Äthanol
25	5 Teile Preussisch-Blau	0,5 Teile Propomeen HT/25	—	Isopropanol
26	5 Teile Preussisch-Blau	0,5 Teile Hydrochlorid des Mittels B	—	Äthanol
27	5 Teile Preussisch-Blau	0,5 Teile Sulfat des Mittels B	—	Äthanol
28	5 Teile Preussisch-Blau	0,5 Teile Acetat des Mittels B	—	Äthanol
29	5 Teile Preussisch-Blau	0,5 Teile Benzoat des Mittels B	—	Äthanol
30	5 Teile Preussisch-Blau	0,5 Teile p-Toluol-sulfonat des Mittels B	—	Äthanol
31	3 Teile CPC in β -Form	0,61 Teile Mittel H	9,29 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol
32	3 Teile CPC in β -Form	0,53 Teile Mittel I	0,37 Teile CPC-(SO ₃ H) _{1,3}	Äthanol

Beispiel 33

20 Teile β -Kupfer-phthalocyanin werden mit 80 Teilen eines Lackmediums gemischt, das aus 15 Teilen Nitrocellulose, 17 Teilen Isopropyl-acetat, 58 Teilen Äthanol 74 O.P., 4,8 Teilen Mittel B und 3,2 Teilen CPC-(SO₃H)_{1,3} besteht. Das Gemisch wird 18 h in einer Kugelmühle gemahlen und dann mit 100 Teilen eines Lackmediums gemischt, das aus

15 Teilen Nitrocellulose, 17 Teilen Isopropyl-acetat und 68 Teilen Äthanol 74 O.P. besteht. Diese Mahlgrundlage eignet sich zum Mischen mit weiterem Lösungsmittel, Lack oder anderen herkömmlichen Zusätzen für die Verwendung in Druckfarben oder anderen Oberflächenbeschichtungs-
zusammensetzungen.