

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 153647 B



(21) Patentansøgning nr.: 1215/78

(51) Int.Cl.⁴

C 09 B 67/20

(22) Indleveringsdag: 17 mar 1978

C 09 B 67/50

(41) Alm. tilgængelig: 20 sep 1978

(44) Fremlagt: 08 aug 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 mar 1977 GB 11727/77

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

(72) Opfinder: Ian Robert *Wheeler; GB, George Heddle *Robertson; GB, David *McGregor; GB

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et beta-kobberphthalocyaninpigmentpræparat

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 1000/75
FR pat. nr. 2265826

DK 153647 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et β -kobberphthalocyaninpigmentpræparat.

Det er kendt, at rått kobberphthalocyanin på grund af dets
5 store krystalstørrelse er uegnet til anvendelse som pigment, og at det kræver behandling, såsom intensiv formaling, at fremstille et pigmentmateriale. Det er endvidere kendt, at en sådan formaling af rått β -kobberphthalocyanin i f.eks. en kuglemølle fører til dannelse af
10 en blanding af α - og β -formen. En sådan blanding er uhensigtsmæssig til anvendelse som pigment i applikationssystemer, der indeholder organisk opløsningsmiddel, på grund af dens tendens til farveændring som følge af omdannelsen af α -formen til den stabile β -form ved
15 indvirkningen af sådanne organiske opløsningsmidler. Farvetoneomslagets natur vil variere med opløsningsmidlets polaritet, med temperaturen og med tilstedeværende dispergerende harpikser.

Andelen af α -formen i blandingen kan formindskes og
20 andelen af den stabile β -form herved tilsvarende forøges ved formaling af rått phthalocyanin under tilstedeværelse af små mængder af de såkaldte krystalliserende opløsningsmidler, som er organiske opløsningsmidler, der er i stand til at danne β -formen af phthalocyanin ved omdan-
25 nelse af α -formen, der dannes ved formaling, f.eks. som beskrevet i "Phthalocyanine Compounds" af Moser og Thomas, Reinhold, 1963, side 159-161. Da dette krystalliserende opløsningsmiddel skal anvendes i så store mængder i forhold til pigmentet, at der opnås en viskos dej eller en
30 flydende dispersion, fører den her anvendte mængde af et sådant opløsningsmiddel til kostbare fjernelses- og isoleringsprocesser. Det er derfor fordelagtigt at benytte en lille procentdel opløsningsmiddel til fremstilling af et tørt pulverformigt produkt, der egner sig til ethvert
35 anvendelsesformål.

Uheldigvis forårsager selv en lille procentdel af sådanne krystalliserende opløsningsmidler "sammenbagning" af møllechargen. Ved "sammenbagning" menes møllechargens
5 tendens til adhæsion til formalingsmidlerne og til møllens sider, hvilket reducerer formalings effektiviteten og fører til et dårligt formalingsudbytte.

For at overvinde problemet med sammenbagning praktiseres i udstrakt grad tilsætning af uorganiske salte som formalingshjælpemiddel. Skønt anvendelsen af salte er effektiv
10 til forbedring af formalings effektiviteten og formalingsudbyttet, har den adskillige ulemper. Eksempelvis reduceres mængden af phthalocyanin pr. charge drastisk, idet der kræves op til tre dele salt pr. del phthalocyanin,
15 formalingsomkostningerne pr. vægtenhed phthalocyanin forhøjes væsentligt, mængden af krystalliserende opløsningsmiddel, der kræves til stabilisering af β -formen, forøges, og desuden må saltet skilles fra det formalede phthalocyaninpigment ved udvaskning med vand.

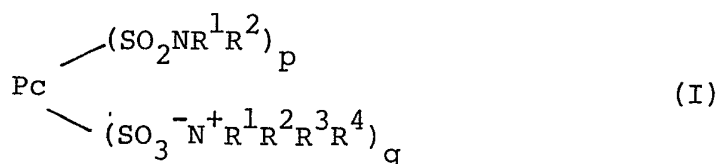
20 Det har overraskende vist sig, at der ved formaling af råt kobberphthalocyanin med en lille mængde krystalliserende opløsningsmiddel under fravær af uorganiske salte, men under tilstedeværelse af et eller flere sulfonerede phthalocyaninaminderivater, som defineret i det følgende,
25 opnås et pigmentpræparat, som frit kan udtømmes fra møllen i højt udbytte, og som overvejende er i β -form og derfor kan inkorporeres direkte i applikationsmedier, såsom sværter og malinger. Det er et karakteristisk træk ved opfindelsen, at det sulfonerede phthalocyaninaminderivat
30 forbliver i pigmentpræparatet og forbedrer de rheologiske og koloristiske egenskaber af pigmentpræparatet i applikationsmedierne. Disse resultater er især overraskende, da en simpel fysisk blanding af lignende mængder separat formale kobberphthalocyaninpigment og sulfoneret phthalocyanin

cyaninaminderivat ikke forbedrer applikationsegenskaberne.

Fra FR-patentskrift nr. 2.265.826 kendes ganske vist en vådbehandling af phthalocyaninpigmenter med
 5 krystalliserende opløsningsmidler og sulfonerede phthalocyaninaminderivater som stabiliseringsmidler. Ved denne behandling, som gennemføres efter formalingen og med et stort overskud af opløsningsmiddel (mindst den dobbelte mængde opløsningsmiddel, beregnet på pigmentet), opnås
 10 imidlertid ikke en forbedring af formalingseffektiviteten og formalingsudbyttet samt af de rheologiske egenskaber af slutproduktet, som tilfældet er ved den foreliggende opfindelse, men derimod en forøgelse af pigmentets opløsningsmiddelstabilitet.

15 Ved krystalliserende opløsningsmidler forstås ved den foreliggende opfindelse de opløsningsmidler, der let omdanner α -formen af kobberphthalocyanin til β -formen af kobberphthalocyanin, såsom aryl- og aralkylcarbonhydrider, aromatiske aminer, såsom anilin og dets N-alkylderivater,
 20 og chlorerede carbonhydrider, såsom tetrachlorethylen.

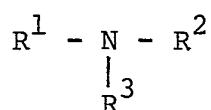
Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man tørformaler et rå kobberphthalocyaninpigment under fravær af et uorganisk salt men under tilstedeværelse af
 a) et eller flere sulfonerede phthalocyaninaminderivater
 25 med den almene formel



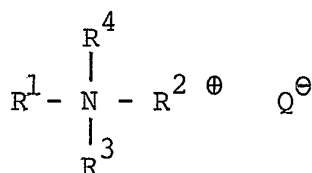
- hvor Pc betyder en metalholdig eller metalfri phthalocyanin, R^1 , R^3 og R^4 er ens eller forskellige og hver for sig betyder hydrogen eller en alkylgruppe med 1-22 carbonatomer, en hydrogeneret talggruppe, en sojaoliegruppe, dehydroabietyl eller p-cetyloxyphenyl, og R^2 er en alkylgruppe med 1-22 carbonatomer, en hydrogeneret talggruppe, en sojaoliegruppe, dehydroabietyl eller p-cetyloxyphenyl, idet mindst to af grupperne R^1 , R^2 , R^3 og R^4 har mindst 12 sammenhængende carbonatomer, og det totale antal carbonatomer i R^1 , R^2 , R^3 og R^4 tilsammen ikke er større end 66, p er 0-3, q er 1-4, og summen af p og q er 1-4, i en mængde på 1-15 vægt-%, beregnet på den samlede vægt af rått kobberphthalocyanin, og
- b) et krystalliserende opløsningsmiddel valgt blandt gruppen af aryl- eller aralkylcarbonhydrider, aromatiske aminer eller chlorerede carbonhydrider, i en mængde på højst 3 vægt-%, beregnet på mængden af rått kobberphthalocyanin og phthalocyaninaminforbindelserne.
- Derivaterne med formlen I kan dannes ved omsætning af et eller flere sulfonerede phthalocyaninfarvestoffer med formlen



- hvor X er halogen, fortrinsvis chlor, Y er hydrogen eller et alkalimetall, m er 0-3, n er 1-4, idet summen af m og n er 1-4, med en tilstrækkelig mængde af en eller flere primære, sekundære eller tertiære aminer eller kvaternære ammoniumsalte med formlerne



og

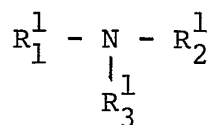


hvor R^1 , R^2 , R^3 og R^4 har de ovenfor anførte betydninger, $\text{Q}^\ominus$ er halogenid, acetat eller hydroxid, og summen af carbonatomer i grupperne R^1 til R^4 er højst 66, til tilnærmelsesvis at neutralisere sulfonsyregrupperne og, såfremt der forekommer primære og sekundære aminer, at reagere med sulfonylhalogenidgrupperne. I farvestoffet med formlen II kan m og n være identiske med p og q i derivatet med formlen I, men de kan også være forskellige, når metoden til fremstilling af derivatet med formlen I kan føre til delvis hydrolyse af sulfonylhalogenid, som vil resultere i $p < m$ og $q > n$.

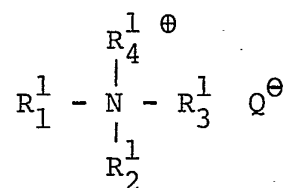
Særligt egnede krystalliserende opløsningsmidler er f.eks. toluen, xylen, cumen, mesitylen, octylbenzen, dodecylbenzen, anilin, N,N-dimethylanilin, N,N-diethylanilin eller tetrachlorethylen.

Mængden af det krystalliserende opløsningsmiddel er fortrinsvis fra 1 til 2,5 vægt-%. Den optimale mængde er den, der fremkalder en fuldstændig udtømning fra formalingsmøllen med et β -form-indhold på over 90%.

Foretrukne aminer til omsætning med det sulfonerede phthalocyaninaminfarvestof er dem, der både giver en let udtømning fra formalingen og optimerer applikations-egenskaberne. Eksempler er primære alkylaminer med 1-22 carbonatomer, dehydroabietylamin eller p-cetyloxyanilin, tertiære aminer med formlen



eller kvaternære ammoniumsalte med formlen



- 5 hvori R_1^1 , R_2^1 , R_3^1 , og R_4^1 hver for sig har de ovenfor for henholdsvis R^1 , R^2 , R^3 og R^4 anførte betydninger, idet det totale antal carbonatomer i den tertiære amin eller det kvaternære ammoniumsalt er 20-60, og idet mindst én eller flere fortrinsvis to af grupperne R_1^1 , R_2^1 , R_3^1 og R_4^1
- 10 har mindst 12 sammenhængende carbonatomer.

De foretrukne aminer indeholder for det meste forskellige carbonhydridgrupper fra naturligt forekommende olier og fedtstoffer.

- Mængden af det sulfonerede phthalocyaninaminderivat, der
- 15 anvendes i formalingen, fortrinsvis fra 6-12 vægt-% beregnet på den totale vægt af rått phthalocyanin og derivatet med formlen I.

Formalingstiden er sædvanligvis fra 2-16 timer, fortrinsvis fra 3-6 timer.

- 20 Phthalocyaninfarvestoffet med formlen II kan være metal-

frit, eller det kan være et zink-, kobber-, cobalt-, nikkel- eller andet overgangsgruppemetal-phthalocyanin, og det kan indeholde halogen, især chlor, i phthalocyanin-
5 molekylet. Kobberphthalocyaninfarvestoffer er foretrukne.

Dette phthalocyaninfarvestof kan fremstilles ved enhver af de almindeligt anvendte fremgangsmåder, f.eks. ved at omsætte phthalocyaninet med chlorsulfonsyre eller koncentreret svovlsyre ved forhøjet temperatur i adskillige
10 timer, sætte blandingen til en vandig opløsning af natriumchlorid og isolere produktet som en pressekage ved filtrering.

De sulfonerede phthalocyaninaminderivater med formlen I kan fremstilles i vandig opløsning, undtagen hvis aminen
15 er ude af stand til at danne en opløsning i vandige mineralsyrer eller organiske syrer. Alternativt kan de fremstilles i et egnet opløsningsmiddel og udvindes ved fældning, f.eks. med vand, eller ved fjernelse af opløsningsmidlet ved destillation, eventuelt under tilsætning
20 af vand. En sådan fremstilling i opløsningsmiddel er særlig nyttig for aminer, som ikke let danner opløsninger i vandige syrer. Blandt egnede opløsningsmidler kan nævntes acetone, ethylmethyleketon, ethanol og methanol, men 2-propanol foretrækkes især. En blanding af
25 phthalocyaninsulfonsyre og -sulfonylhalogenider med formlen II omsættes let med amin i opløsningsmiddel, eventuelt under tilstedeværelse af en svag base, såsom natriumcarbonat.

Forbindelser med formlen I er beskrevet i de britiske
30 patentskrifter nr. 1.501.184 og 1.541.599.

Skønt pigmentpræparaterne, når de fremstilles ved den omhandlede fremgangsmåde, kan inkorporeres direkte i applikationsmedier, kan de, om ønsket, underkastes yder-

ligere behandlinger inden inkorporering, f.eks.

a) vask med vandig syre for at fjerne jernkontamination som følge af nedbrydning af stålformalingsmidlerne.

5 Dette vil også fjerne krystalliserende opløsningsmidler af den aromatiske amintype og syreopløselige urenheder,

b) rosinering med vand eller opløsningsmiddel ved enhver af de kendte metoder.

10 De ved den omhandlede fremgangsmåde fremstillede pigmentpræparater er særligt egnede til inkorporering i olie-svarte og -malingsapplikationsmedier.

GB-patentskrift nr. 1.575.561 beskriver sådanne præparater opnået på anden måde.

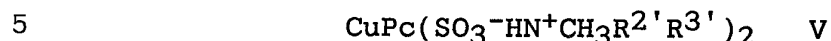
15 Den omhandlede fremgangsmåde belyses af de følgende eksempler 1-23, hvori dele er vægtdele og procent vægtprocent.

Eksempel 1.

20 dele af forbindelsen med formlen $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_n^-$, hvori
20 CuPc står for kobberphthalocyanin, og n er 2, i pressekageform, omrørtes i 200 dele 2-propanol, og temperaturen hævedes til tilbagesvaling. 29,2 dele af aminen med formlen III, hvori R_1^1 er en methylgruppe, og R_2^1 og R_3^1 er hydrogenerede talgrester, opløses i 200 dele
25 varmt 2-propanol og tilsattes i løbet af 5 minutter. Efter yderligere 30 minutter under tilbagesvaling tilsattes 400 dele vand i løbet af 60 minutter, og 2-propanolet afdestilleredes samtidigt med samme hastighed, omrøringen standsedes, og det blågrønne reaktionsprodukt isoleredes
30 ved filtrering fra den klare væske, vaskedes med varmt

vand og tørredes ved 60°C, hvilket gav et udbytte på 48,1 dele.

10 dele af denne forbindelse med formlen



fyldtes i en 1 liters stålmølle indeholdende 2600 dele stålformalingsmidler, 2 dele diethylanilin (D.E.A.) og 90 dele rått kobberphthalocyanin udvundet ved omsætning af phthalsyreanhydrid, urinstof, cuprichlorid og molybdioxid
10 som katalysator i nitrobenzen som opløsningsmiddel.

Møllen lukkedes og omrystedes i 4 timer på en "Tema" laboratorievibrationsmølle. Møllens indhold udtømtes på en 60 mesh sigte, hvilket gav 100 dele blått pulverpigment-præparat med blødt konsistens. Mængden af α -modifikationen
15 af kobberphthalocyanin i præparatet bestemtes ved røntgendiffraktionsmålinger.

En phenol-toluen-trykssvætte fremstilledes af præparatet ved i en kuglemølle at komme afvejede mængder af følgende:
phenolfernis (en 50/50 vægt/vægt-blanding af
20 "Alsynol" RL30 phenolharpiks i toluen) 48 dele
toluen 40 dele
pigmentpræparat 12 dele
steatitkugler (100 mm i diameter) 250 dele

idet der omrørtes kort efter hver tilsætning. Møllen
25 lukkedes, og indholder formalede ved stuetemperatur i 16 timer. Mølleudtømningen bestemtes først uden omrystning indtil påbegyndt drypning. Derefter rystedes møllen, indtil der ikke fremkom mere formalede basisprodukt (endeligt udbytte). Det formalede basisprodukts viskositet
30 målt ved at notere den tid, det tog at passere gennem et

nr. 3 Zahn-bæger, og finheden af formalingen (F.O.G.) bestemtes på et Hegman-mål.

En 6%-pigmenteret sværte fremstilledes af det formalede basisprodukt ved successiv omrøring i en glasflaske af 36 dele phenolfernis, 14 dele toluen og 50 dele af det formalede basisprodukt. Sværten omrystedes godt og tegnedes derefter på krideret papir under anvendelse af en nr. 0 K-stang. På denne måde kunne sværterne, der var fremstillet af andre produkter fremstillet ved den omhandlede fremgangsmåde, sammenlignes i farvestyrke og -tone. Disse applikationstestresultater er vist i tabel I.

I det væsentlige tilsvarende styrke- og fluiditetsresultater opnås, hvis det formalede produkt fra dette eksempel vaskes med syre ved den i eksempel 2-6 beskrevne fremgangsmåde inden inkorporering i applikationsmediet. Der er imidlertid en mærkbar forøgelse af renheden af sværtefilmen.

Sammenligningseksempel 1A.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentages, men under fravær af forbindelsen med formlen V. Applikationstestresultaterne er vist i tabel I, og det ses klart, at der opnås dårligere mølleudbytter og applikationsegenskaber under fravær af et farvestof-amin-derivat af kobberphthalocyanin i formalingsoperationen.

Eksempel 2-6.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentoges under anvendelse af 2,5, 5, 12,5, 15 henholdsvis 20 dele af farvestof-aminpræparatet. I hvert enkelt tilfælde indstilledes mængden

af råt kobberphthalocyanin, således at det gav en total charge på 102 dele.

Hvert enkelt formålet pigmentpræparat opslæmmedes i 500
5 dele vand indeholdende 25 dele koncentreret saltsyre. Efter omrøring af blandingen i 1 time ved 90°C udvandt det rensede materiale ved filtrering, vaskedes til neutral pH med varmt vand og tørredes ved 50-60°C. Phenol-toluen-sværter fremstilledes ved fremgangsmåden ifølge
10 eksempel 1.

Virkningerne af additivkoncentrationen på mølleudbyttet og applikationsegenskaberne er vist i tabel I, som viser, at det optimale mølleudbytte og de optimale applikationsegenskaber opnås med præparatet, der indeholder 10% af
15 additivet med formelen V (eksempel 1).

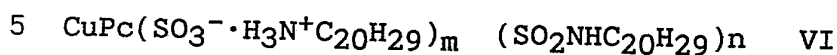
I det væsentlige tilsvarende styrke- og fluiditetsresultater opnås, hvis rensningstrinnet, hvor der vaskes med syre, udelades, skønt renheden af svartefilmen reduceres.

20 Eksempel 7 og 8.

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentoges under anvendelse af 1 del henholdsvis 3 dele D.E.A., hvilket gav totale charger på 101 henholdsvis 103 dele. Virkningen af denne variation af det krystalliserende opløsningsmiddel på
25 mølleudbyttet og applikationsegenskaberne er vist i tabel I, hvor det kan ses, at optimalt mølleudbytte kombineret med gode applikationsegenskaber opnås ved anvendelse af 2 dele D.E.A. (eksempel 1).

Eksempel 9-12.

91 dele rådt kobberphthalocyanin, 2 dele D.E.A. og 9 dele af en forbindelse med formlen



hvor $\text{C}_{20}\text{H}_{29}$ står for en dehydroabietylrest, og $m + n = 2,5$, og n er ca. 1, hvis fremstilling er beskrevet nedenfor, formalede i 4, 6, 8 henholdsvis 10 timer og vaskedes med syre ved den i eksempel 2-6 beskrevne fremgangsmåde. Mølleudbyttet og applikationsegenskaberne er angivet i tabel II, som viser, at der ikke opnås nogen væsentlig fordel ved formaling i længere tid.

Forbindelsen med formlen VI fremstilledes ved at behandle rådt CuPc med chlorsulfonsyre ved 110-113°C i 5 1/2 time og derefter komme det i en is/salt/vand-blanding. Den filtrerede, vaskede pressekeg genopslæmmedes i mere is/salt/vand, pH indstilledes til 5,0, og rosinamin-D-acetat-opløsning tilsattes dråbevis. Efter 1 time ved 80-85°C tilsattes tilstrækkeligt HCl til at forhindre blå udblødning, og opslæmningen filtreredes, vaskedes saltfri og tørredes ved 60°C.

Eksempel 13-21.

Rådt kobberphthalocyanin, krystalliserende opløsningsmiddel og additiver, som defineret i tabel III, formalede ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1 i de mængder og under de betingelser, der er beskrevet i tabel IV. Egenskaberne af de phenol-toluen-sværter, der afledes af disse pigment-præparater ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1, er også angivet i tabel IV, der således belyser et udvalg af additivtyper, som egner sig til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel 22.

92 dele rådt kobberphthalocyanin, 2 dele trichlorethylen og 8 dele af en forbindelse med formlen



hvor R er en blanding af forgrenede C₂₀₋₂₂-carbonhydrid-grupper, $m + n = 2,5$, og n er ca. 1, hvilken forbindelse fremstilledes som beskrevet nedenfor, formalede i 4 timer. Pigmentpræparatet, der udvandt fra møllen i et
 10 udbytte på 91%, vaskedes med syre ifølge den i eksempel 2-6 beskrevne fremgangsmåde. Det formalede phenol-toluen-tryksværtbasisprodukt, der fremstilledes af produktet fra dette eksempel ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1, udtømtes fra møllen i et endeligt udbytte på 92% på 11
 15 sekunder. Den 6%-pigmenterede sværte, der opnåedes af dette formalede basisprodukt, var 15-20% stærkere og lidt mere grøn og havde en meget overlegen glans i sammenligning med en tilsvarende sværte afledt af et saltformalet, opløsningsmiddelbehandlet β -kobber-
 20 phthalocyaninpigment.

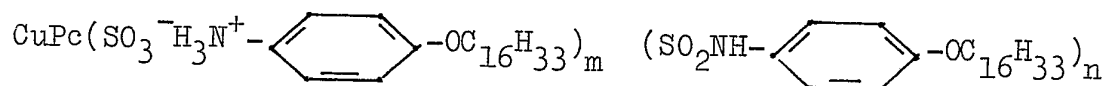
Fremstilling af forbindelsen med formlen XIII.

98 dele rådt kobberphthalocyanin og 750 dele chlorsulfonsyre omrørtes i 30 minutter ved stuetemperatur, opvarmedes derefter til 110-113°C og holdtes ved denne
 25 temperatur i 5 1/2 time. Reaktionsprodukterne hældtes i en omrystet blanding af 800 dele vand, 2000 dele is og 180 dele natriumchlorid med en sådan hastighed, at temperaturen ikke oversteg 10°C. Den resulterende opslæmning filtreredes og vaskedes med en opløsning af 460
 30 dele natriumchlorid i 3600 dele koldt vand. Pressekagen resuspenderedes i 800 dele vand indeholdende 40 dele

natriumchlorid, og en 0,5 M "Primene-JM-T"-acetatopløsning (fremstilles ved samlet opvarmning af 116 dele "Primene-JM-T", 700 dele vand og 23 dele iseddikesyre) 5 tilsattes jævnt i løbet af 30 minutter. pH-Værdien hævedes til 8,5 med fortyndet natriumhydroxidopløsning, og blandingen omrørtes i 1 time ved 85°C. Der tilsattes derefter tilstrækkeligt koncentreret saltsyre til at fjerne enhver blå udblødning, og produktet filtreredes, 10 vaskedes saltfrit med vand og tørredes ved 50-60°C, hvilket gav 234 dele af et blågrønt pulver.

Eksempel 23.

Et additiv fremstilledes ved den for additiverne VI og XIII beskrevne fremgangsmåde under anvendelse af 15 p-cetyloxy-anilin som amin, hvilket gav en forbindelse med formlen



hvor m og n har den ovenfor angivne betydning.

11 dele af denne forbindelse, 2 dele D.E.A. og 89 dele råt 20 kobberphthalocyanin formalede i 4 timer. Mølleudbyttet og applikationsegenskaberne af det resulterende pigment-præparat svarede til dem ifølge eksempel 22.

Tabel I

Eks. nr.	Beskrivelse	Vask med sy- re	Udbytte	%α- form	Phenol/toluen-trykssvæerte		
					Formalet basisprodukt		Færdig sværte
					Udtømming	Fluiditet (Zahn- bæger nr. 3)	F.O.G. Styrke
1	90 dele rått CuPc 10 dele V 2 dele D.E.A.	nej	100 dele	8	drypning-68 dele, 50s, en- delig-85 dele	20s	8:7, 5:7 10% stærkt meget/ svagt grøn og ren
1A	100 dele rått CuPc 2 dele D.E.A.	nej	85 dele	5	drypning-36 dele, 30s, en- delig-85 dele	for thixotrop	8:7:5 kontrol
2	97,5 dele rått CuPc 2,5 dele V 2 dele D.E.A.	ja	83 dele	6	drypning-74 dele, 35s, en- delig-87 dele	18s	8:8:7 5% stærkt, ren lignende farve
3	95 dele rått CuPc 5 dele V 2 dele D.E.A.	ja	95 dele	6	drypning-30 dele, 17s, en- delig-84 dele	for thixotrop	8:7:7 5-10% stærkt, ren
4	87,5 dele rått CuPc 12,5 dele V 2 dele D.E.A.	ja	83 dele	9	drypning-84 dele, 30s, en- delig-84 dele	18s	8:8:7 15% stærkt, ren
5	85 dele rått CuPc 15 dele V 2 dele D.E.A.	ja	64 dele	12	drypning-89 dele, 27s, en- delig-89 dele	12s	8:8:7 15% stærkt, ren svagt grøn
6	80 dele rått CuPc 20 dele V 2 dele D.E.A.	ja	21 dele	45	drypning-80 dele, 40s, en- delig-88 dele	25s	8:7:7 15% stærkt, ren svagt grøn

Tabel I fortsat.

7	90 dele rått CuPc 10 dele V 1 del D.E.A.	ja	90 dele	10	drypning-72 dele, 35s, en- delig-81 dele	20s	8:8:7	10-15% stærk, ren
8	90 dele rått CuPc 10 dele V 3 dele D.E.A.	ja	53 dele	6	drypning-26 dele, 35s, en- delig 84 dele	for thixotrop	8:8:7	10-15% stærk, svagt grøn, ren

Tabel II

Eks. nr.	Beskrivelse	Forma- lings- tid (timer)	Udbytte (dele)	%α- form	Phenol/toluen-trykssvæerte			Færdig sværte
					Formalet basisprodukt		F.O.G.	
					Udtømning	Fluiditet		
9	91 dele rått CuPc 9 dele VI 2 dele D.E.A.	4	95	54	drypning-22 dele, 30s, en- delig-83 dele	for thixotrop	8:7:7	20% stærk, meget/ svagt grøn, ren
10	91 dele rått CuPc 9 dele VI 2 dele D.E.A.	6	96,5	54	drypning-13 dele, 12s, en- delig-85 dele	for thixotrop	8:7:7	15-20% stærk, me- get/svagt grøn, ren
11	91 dele rått CuPc 9 dele VI 2 dele D.E.A.	8	98,5	75	drypning-19 dele, 15s, en- delig-85 dele	for thixotrop	8:7:7	15% stærk, meget/ svagt grøn, ren
12	91 dele rått CuPc 9 dele VI 2 dele D.E.A.	10	96	90	drypning-14 dele, 13s, en- delig-87 dele	for thixotrop	8:7:7	10% stærk, meget/ svagt grøn, ren

Tabel III.

De følgende additiver fremstilledes analogt med de ovenfor beskrevne fremgangsmåder og anvendtes i forsøgene ifølge 5 eksemplerne 13 til 21.

Type additiv	Formel eller struktur
VII	$\text{CuPc}(\text{SO}_3^-\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2)_2$
VIII	$\text{CuPc}(\text{SO}_3^-\text{CH}_3\text{N}^+\text{HR}_2)_2$ R = eicosanyl- eller docosanylgruppe
IX	$\text{CuPc}(\text{SO}_3^-(\text{CH}_3)\text{N}^+\text{HR})_2$ R = sojaolie-carbonhydridkæderest
X	$\text{CuPc}(\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{R})_2$ R = C_{18} - C_{22} tertiær alkylgruppe
XI	$\text{CuPc}(\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{R})_2$ R = eicosanyl- eller docosanylgruppe
XII	$\text{CuPc}(\text{SO}_3^-\text{H}_2\text{N}^+(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)_2$

Tabel IV

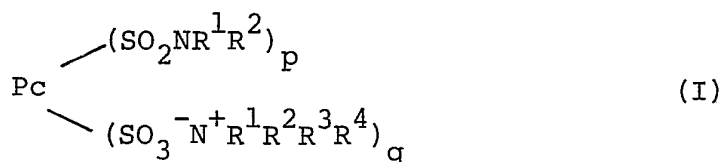
Eks.	Råt CuPc	Type addi- tiv	Addi- tiv (dele)	Type af krystal- liserende opløsnings- middel	Kry- stal- liseren- de opløs- ningsmid- del (dele)	Forma- lings- tid (timer)	Ud- byt- te (dele)	Vask med syre	Phenol/toluen-trykssværite			
									Formalet basisprodukt			Færdig sværite
									Udtøm- ning	Fluidi- tet	F.O.G	
13	88	X	12	D.E.A.	2	4	96	ja	drypning- 25 dele, 45s, ende- lig-86 de- le	for thixo- trop	8:7:7	15% stærk, moderat grøn, ren
14	90	V	10	dodecyl- benzen	1	4	100	ja	drypning- 86 dele, 40s, ende- lig-86 de- le	21s	8:8:7	10-15% stærk, svagt grøn, ren
15	90	V	10	dodecyl- benzen	2	4	93	ja	drypning- 84 dele, 30s, ende- lig-84 de- le	19s	8:8:7	10-15% stærk, svagt grøn, ren
16	90	V	10	dodecyl- benzen	3	4	82	ja	drypning- 68 dele, 40s, ende- lig-88 de- le	25s	8:8:7	0-5% stærk, svagt grøn, ren
17	90	VII	10	D.E.A.	1,5	4	100	ja	drypning- 91 dele, 14s, ende- lig-91 de- le	9s	8:8:7	10-15% stærk, samme renhed

Tabel IV fortsat.

18	93	VIII	7	D.E.A.	1,5	5	95	nej	drypning- 11 dele, 10s, ende- lig-85 de- le	for thixo- trop	8:8:7	10-15% stærk, svagt grøn, ren
19	95	IX	5	D.E.A.	2	4	79	nej	drypning- 56 dele, 36s, ende- lig-89 de- le	25s	8:8:7	5% stærk meget svagt grøn
20	88	XI	12	D.E.A.	2	6	85	nej	drypning- 92 dele, 13s, ende- lig-92 de- le	9s	8:8:7	10-15% stærk, samme renhed
21	85	XII	15	D.E.A.	2,5	3	87	nej	drypning- 90 dele, 22s, ende- lig-90 de- le	10s	8:8:7	5% stærk

P A T E N T K R A V.

Fremgangsmåde til fremstilling af et β -kobberphthalocyaninpigmentpræparat, kendetegnet ved, at man tørformaler
 5 et rått kobberphthalocyaninpigment under fravær af et uorganisk salt, men under tilstedeværelse af
 a) et eller flere sulfonerede phthalocyaninaminderivater med den almene formel



- 10 hvori Pc betyder en metalholdig eller metalfri phthalocyanin, R^1 , R^3 og R^4 er ens eller forskellige og hver for sig betyder hydrogen eller en alkylgruppe med 1-22 carbonatomer, en hydrogeneret talggruppe, en sojaoliegruppe, dehydroabietyl eller p-cetyloxyphenyl, og
 15 R^2 er en alkylgruppe med 1-22 carbonatomer, en hydrogeneret talggruppe, en sojaoliegruppe, dehydroabietyl eller p-cetyloxyphenyl, idet mindst to af grupperne R^1 , R^2 , R^3 og R^4 har mindst 12 sammenhængende carbonatomer, og det totale antal carbonatomer i R^1 , R^2 , R^3 og R^4 tilsammen
 20 ikke er større end 66, p er 0-3, q er 1-4, og summen af p og q er 1-4, i en mængde på 1-15 vægt-%, beregnet på den samlede vægt af rått kobberphthalocyanin, og
 b) et krystalliserende opløsningsmiddel valgt blandt gruppen af aryl- eller aralkylcarbonhydrider, aromatiske
 25 aminer eller chlorerede carbonhydrider, i en mængde på højst 3 vægt-%, beregnet på mængden af rått kobberphthalocyanin og phthalocyaninaminforbindelserne.