



(11) **EP 1 831 460 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.07.2013 Patentblatt 2013/30

(51) Int Cl.:
D21H 21/28 ^(2006.01) **B27K 5/02** ^(2006.01)
C09C 3/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05817919.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/013550

(22) Anmeldetag: **16.12.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/066808 (29.06.2006 Gazette 2006/26)

(54) **VERFAHREN ZUM KOLORIEREN VON ZELULOSEHALTIGEN SUBSTRATEN**

METHOD FOR COLOURING SUBSTRATES CONTAINING CELLULOSE

PROCEDE POUR COLORER DES SUBSTRATS CONTENANT DE LA CELLULOSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **20.12.2004 DE 102004062437**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.2007 Patentblatt 2007/37

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **KLOPP, Ingo**
67256 Weisenheim (DE)
• **KRAUS, Hans**
67125 Dannstadt-schauernheim (DE)

- **NORDMANN, Gero**
69120 Heidelberg (DE)
- **SCHÖPKE, Holger**
69151 Neckargemünd (DE)
- **WINTER, Dominik**
67061 Ludwigshafen (DE)
- **KNOBEN, Heidrun**
76547 Sinzheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 528 602 WO-A-2004/113454
WO-A-2005/037930 US-A- 2 558 302
US-A- 3 133 893 US-A- 3 338 991
US-A- 4 608 401 US-A- 4 680 200

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 145 (C-1178), 10. März 1994 (1994-03-10) & JP 05 320534 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 3. Dezember 1993 (1993-12-03)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 831 460 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kolorieren von zellulosehaltigen Substraten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zu kolorierende Substrate oder deren Vorstufen kontaktiert mit mindestens einem behandelten Pigment in partikulärer Form, das zumindest partiell mit mindestens einem kationischen Copolymer umhüllt ist hergestellt nach einem Verfahren, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Dispergieren von mindestens einem Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- b) Vermischen der so erhältlichen Dispersion von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff mit wässrigem Medium,
- c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Mischung nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche von Pigment in partikulärer Form gebildet wird,
- d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation,

mit der Maßgabe, dass Verfahren zum Bedrucken nicht umfasst sind.

[0002] An Farbmittelzubereitungen, die in moderne Verfahren der Kolorierung von zellulosehaltigen Substraten eingesetzt werden sollen, werden anspruchsvolle Anforderungen gestellt, Kolorierte Substrate sollen eine hohe Brillanz der Farben aufweisen, die Kolorierung soll dauerhaft sein, d.h. hohe Echtheiten aufweisen, wie beispielsweise Reibechtheit und Lichtechtheit. Weiterhin sollen Farbmittel dann, wenn es sich bei zellulosehaltigen Substraten um Holz handelt, während der Einarbeitung in gewissen Anteilen in das Holz eindringen und nicht lediglich auf der Oberfläche verbleiben. Im Anschluss an die Einarbeitung sollen die Farbmittel nicht mehr migrieren.

[0003] Reine Pigmente, die definitionsgemäß nicht oder nur schlecht im betreffenden Medium löslich sind, bleiben vielfach an der Oberfläche von zu kolorierendem Holz liegen.

[0004] Es gibt Versuche, Pigmente dadurch zu behandeln, dass man sie mit einem Polymer umhüllt. US 3,133,893 offenbart die Umhüllung von Pigmenten, die mit einem oberflächenaktiven Mittel behandelt wurden, mit in einem Polymerisationsschritt hergestelltem Polyacrylnitril, das in Gegenwart des Pigments synthetisiert wird. Die so umhüllten

[0005] Pigmente lassen sich in Fasern einarbeiten, aber nicht gut zum Kolorieren von zellulosehaltigen Substraten verwenden.

[0006] US 4,608,401 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von Pigmenten für Latexfarben, bei dem Pigmentpartikel mit wasserunlöslichen Monomeren und einem Detergenz unter Bedingungen, bei denen keine Scherkräfte wirken, in Wasser dispergiert werden und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Die so umhüllten Pigmente lassen sich nicht gut zum Kolorieren von zellulosehaltigen Substraten verwenden.

[0007] Die ältere Anmeldung WO 2004/113454 lehrt kationisch umhüllte Pigmente in partikulärer Form, die mittels einem zweistufigen Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von Pigment hergestellt werden, sowie ihre Verwendung zum Bedrucken von Oberflächen.

[0008] Die ältere Anmeldung WO 2005/037930 beschreibt Formulierungen enthaltend diese Pigmente in partikulärer Form und mindestens eine strahlungshärtbare Komponente zur Färbung von Leder.

[0009] US 4,680,200 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von nicht vorbehandelten Pigmenten, bei dem Pigmentpartikel mit Styrol und dem Oligomer Polywet KX-3 der Fa. Uniroyal in Wasser dispergiert werden und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen wird. Die Ergebnisse bei der Kolorierung von zellulosehaltigen Substraten sind jedoch unbefriedigend.

[0010] Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Kolorierung von zellulosehaltigen Substraten bereit zu stellen, das die Nachteile aus dem Stand der Technik vermeidet und besonders gut gefärbte oder durchgefärbte zellulosehaltige Substrate liefert. Es bestand weiterhin die Aufgabe, gefärbte zellulosehaltige Substrate bereit zu stellen.

[0011] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0012] Unter Kolorierung werden im Folgenden Verfahren zur Farbgebung verstanden, die nicht nur eine oberflächliche Farbgebung bewirken, sondern auch zumindest anteilig in gewisser Tiefe des betreffenden Substrats eine Farbgebung verursachen, die genau so intensiv oder geringfügig weniger intensiv sein kann wie die Farbgebung an der Oberfläche. Verfahren zum Bedrucken sind im Folgenden nicht umfasst.

[0013] Unter zellulosehaltigen Substraten werden im Folgenden holzhaltige und sogenannte holzfreie Papiere, Pappen, Kartonagen verstanden, weiterhin Holz in beliebigen Abmessungen, beispielsweise Holzzuschnitte wie Bretter, Stangen, Klötze, weiterhin Holzwolle, holzhaltige Verbundwerkstoffe, Holzzuschnitte, Sperrholz, Spanplatten, MDF-Platten (Mitteldichtefaserplatten), OSB-Platten (Oriented Strand Board), Materialien auf Basis von verholzten Einjahrespflanzen, Strohplatten und Fasermaterialien wie beispielsweise Flachs, Leinen, Hanf, Jute, Baumwolle, Bambusfasern, Fasern aus Papiermaulbeerbaum oder Holzzellstoff. Zellulosehaltige Substrate im Sinne der vorliegenden Erfin-

dung können beispielsweise flächig ausgestaltet sein oder als Formkörper.

[0014] Unter Vorstufen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Papiervorstufen zu verstehen, beispielsweise gebleichte und ungebleichte Zellstoffe und Holzstoffe, Papierbrei und Holzschnitzel.

[0015] Erfindungsgemäß kontaktiert man zu kolorierende Substrate oder deren Vorstufen mit mindestens einem behandelten Pigment in partikulärer Form, das zumindest partiell mit mindestens einem kationischen Copolymer umhüllt ist.

[0016] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man speziell von behandeltem Pigment aus. Unter behandeltem Pigment ist Pigment zu verstehen, das zumindest partiell mit mindestens einem kationischen Copolymer umhüllt ist. Behandeltes Pigment kann auch vollständig mit kationischen Copolymer umhüllt sein. Vorzugsweise ist behandeltes Pigment im Sinne der vorliegenden Erfindung zu mindestens 10 % bis zu 99 % mit kationischem Copolymer umhüllt, bevorzugt zu 40 bis 70 %, wobei sich die Prozentangaben durch beispielsweise mikroskopische Methoden ermitteln lassen.

[0017] Unter partiell umhüllt kann man in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verstehen, dass ein gewisser Prozentsatz der Pigmentpartikel von kationischem Copolymer umhüllt ist und der Rest der Pigmentpartikel nicht von kationischem Copolymer umhüllt ist.

[0018] Man kann unter partiell umhüllt in einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verstehen, dass alle Pigmentpartikel partiell umhüllt sind.

[0019] Die Umhüllung mit kationischem Copolymer ist üblicherweise so dünn, dass auch vollständig umhüllte Pigmentpartikel farbig wirken.

[0020] Partiiell mit kationischem Copolymer umhülltes Pigment stellt man so her, dass man das entsprechende kationische Copolymer in Gegenwart von Pigment synthetisiert. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung synthetisiert man kationisches Copolymer in Gegenwart von Pigment nach einem mindestens zweistufigen Emulsionspolymerisationsverfahren, in dem man die Zusammensetzung an Comonomeren mindestens einmal ändert, beispielsweise indem man den Comonomerzulauf ändert.

[0021] Kationische Copolymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Copolymere von radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigte Verbindungen, von denen mindestens eine eine protonierbare Gruppe trägt, beispielsweise Stickstoffatome mit freiem Elektronenpaar, oder kationische Gruppen wie beispielsweise quaternäre Stickstoffatome in der Polymerkette eingebaut.

[0022] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen kationische Copolymere unter sauren Bedingungen, beispielsweise bei pH-Werten von 6 oder weniger, in zumindest partiell protonierter Form vor. Unter kationischen Copolymeren können beispielsweise solche Copolymere verstanden werden, die freie Aminogruppen, beispielsweise NH_2 -Gruppen, $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ -Gruppen oder $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ -Gruppen, tragen.

[0023] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können unter kationischen Copolymeren solche Copolymere verstanden werden, die als eines der Comonomere ein oder mehrere Amide von mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, beispielsweise (Meth)acrylamid einpolymerisiert enthalten.

[0024] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben kationische Copolymere ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 10.000 bis 10.000.000 g/mol, bevorzugt 100.000 bis 5.000.000 g/mol.

[0025] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei kationischen Copolymeren um Copolymere, die aufgebaut sind aus mindestens einem nichtionischen Comonomer, beispielsweise einer vinylaromatischen Verbindung wie z. B. Styrol oder mindestens einem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylester von mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, und mindestens einem Comonomer, das mindestens ein protonierbares oder quaternisiertes Stickstoffatom pro Molekül aufweist.

[0026] Kationische Copolymere im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch ein oder mehrere anionische Comonomere wie beispielsweise (Meth)acrylsäure oder Crotonsäure einpolymerisiert enthalten. Wenn kationische Copolymere auch mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten, so ist der molare Anteil an kationischen Comonomeren stets höher als der molare Anteil an anionischen Comonomeren, beispielsweise um 0,5 mol-%, bezogen auf gesamtes kationisches Copolymer, bevorzugt mindestens 1 mol-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 20 mol-%.

[0027] Vorzugsweise handelt es sich bei kationischem Copolymer um synthetisches kationisches Copolymer.

[0028] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man weiterhin aus aus von Pigmenten in vorzugsweise partikulärer Form. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen.

[0029] Pigmente kann man wählen aus anorganischen und vorzugsweise organischen Pigmenten.

[0030] Beispielhaft ausgewählte anorganische Pigmente sind

Zinkoxid, Zinksulfid, Lithopone, Bleiweiß, Bleisulfat, Kreide, Titandioxid, Calciumcarbonat, Kaolin;
Eisenoxidgegelb, Cadmiumgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Chromgelb, Bleichromat, Bismutvanadat, Neapelgelb oder Zinkgelb
Ultramarinblau, Kobaltblau, Manganblau, Eisenblau,
Ultramarin grün, Kobaltgrün, Chromoxid (Chromoxidgrün);

Ultramarinviolett, Kobaltviolett, Manganviolett;
 Ultramarinrot, Molybdatrot, Chromrot, Cadmiumrot;
 Eisenoxidbraun, Chromeisenbraun, Zinkeisenbraun, Mangantitanbraun;
 Eisenoxidschwarz, Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz, Ruß;
 orangefarbene Spinelle und Korunde, Cadmiumorange, Chromorange, Bleimolybdat; Aluminium oder Cu/Zn-Legierung.

[0031] Bevorzugt sind Ruß, Ruß, Calciumcarbonat, Kaolin, Eisenoxidpigmente wie beispielsweise Eisenoxidgelb, Eisenoxidbraun und Eisenoxidschwarz, Zinkoxid und Titandioxid.

[0032] Als Ruße seien insbesondere solche genannt, die nach dem Gasruß-Verfahren, dem Flammruß-Verfahren oder dem Furnaceruß-Verfahren hergestellt sind.

[0033] Die Oberfläche nach BET von erfindungsgemäß eingesetztem Ruß kann beispielsweise im Bereich von 20 bis 2000 m²/g liegen, bestimmt nach DIN 66131/2 oder ISO 4652.

[0034] Erfindungsgemäß eingesetzter Ruß kann oberflächenmodifiziert sein, beispielsweise durch Oxidation. Erfindungsgemäß eingesetzter Ruß kann saure und/oder basische Gruppen aufweisen, beispielsweise Carboxylgruppen, Lactolgruppen, Phenolgruppen, Chinongruppen, basische Oxide mit beispielsweise pyronähnlichen Strukturen.

[0035] Beispielhaft ausgewählte organische Pigmente, zu denen im Folgenden auch Küpenfarbstoffe gezählt werden, sind

[0036] Monoazopigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Brown 25;

C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183; Disazopigmente wie beispielsweise C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

Anthranthronpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Red 168 und C.I. Vat Orange 3; Anthrachinonpigmente wie beispielsweise C.I. Pigment Yellow 147 und 177;

C.I. Pigment Violet 31;

Anthrapyrimidinpigmente wie beispielsweise C.I. Pigment Yellow 108,

C.I. Vat Yellow 20;

Chinacridonpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Red 122, 202 und 206;

C.I. Pigment Violet 19;

Chinophthalonpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Yellow 138;

Diketopyrrolopyrrolpigmente wie beispielsweise C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;

C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und 272,

Dioxazinpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Violet 23 und 37;

Flavanthronpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Yellow 24, C.I. Vat Yellow 1;

Indanthronpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Blue 60 und 64, C.I. Vat Blue 4 und 6;

Isoindolinpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;

Isoindolinonpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Orange 61;

C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;

Isoviolanthronpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Violet 31 und C.I. Vat Violet 1; Metallkomplexpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153;

C.I. Pigment Green 8;

Perinonpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Orange 43, C.I. Vat Orange 7,

C.I. Pigment Red 194, C.I. Vat Red 15;

Perylenpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, C.I. Vat Red 23, 190, 29 und 224; C.I. Pigment Violet 29;

Phthalocyaninpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;

Pyranthronpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Orange 51;

C.I. Pigment Red 216 und C.I. Vat Orange 4;

Thioindigopigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Red 88 und 181, C.I. Vat Red 1;

C.I. Pigment Violet 38 und C.I. Vat Violet 3;

Triarylcarboniumpigmente, wie beispielsweise C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;

C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);

C.I. Pigment Brown 22.

[0037] Beispiele für besonders bevorzugte organische Pigmente sind: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

[0038] Man kann erfindungsgemäß auch von Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Pigmenten ausgehen.

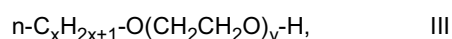
[0039] Man geht aus von Pigmenten, die in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Man kann beispielsweise von sogenannten Rohpigmenten ausgehen, das sind unbehandelte Pigmente, wie sie nach der Pigmentsynthese anfallen. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen. Man kann dazu Schritt (a) so durchführen, dass eine Nasszerkleinerung stattfindet.

[0040] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man von vorgemahlenem Pigment aus.

[0041] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man von vorgemahlenem Pigment aus, dass man mit mindestens einem Pigmentderivat belegt hat, beispielsweise einer Pigmentsulfonsäure, einer Pigmentamidosulfonsäure oder einem Methylenamin-derivat eines Pigments.

[0042] Das oder die Pigmente in partikulärer Form werden in Schritt a) mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff dispergiert.

[0043] Beispiele für geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C₃-C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈-C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol[®]-Marken der BASF AG oder die Triton[®]-Marken der Union Carbide. Besonders bevorzugt sind ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III



wobei x ganze Zahlen im Bereich von 10 bis 24, bevorzugt im Bereich von 12 bis 20 sind. Die Variable y steht vorzugsweise für ganze Zahlen im Bereich von 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 40.

[0044] Ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III liegen üblicherweise als Gemisch verschiedener ethoxylierter Fettalkohole mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad vor. Die Variable y steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für den Mittelwert (Zahlenmittel).

[0045] Das Dispergieren von Pigment in partikulärer Form und mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff erfolgt in zum Dispergieren geeigneten Geräten, vorzugsweise in Mühlen wie beispielsweise Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Besonders geeignet ist die Kugelmühle Drais Superflow DCP SF 12.

[0046] Als geeignete Zeitdauer für das Dispergieren haben sich beispielsweise ½ Stunde bis 48 Stunden erwiesen, obwohl auch eine längere Zeitdauer denkbar ist. Bevorzugt ist eine Zeitdauer für das Dispergieren von 5 bis 24 Stunden.

[0047] Druck- und Temperaturbedingungen beim Dispergieren sind im Allgemeinen unkritisch, so hat sich beispielsweise Normaldruck als geeignet erwiesen. Als Temperaturen haben sich beispielsweise Temperaturen im Bereich von 10°C bis 100°C als geeignet erwiesen.

[0048] Das Mengenverhältnis von Pigment zu nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff kann in weiten Bereichen gewählt werden und beispielsweise im Bereich von 10:1 bis 2:1 liegen.

[0049] Während der Durchführung von Schritt a) kann man Wasser zusetzen. Auch kann man übliche nicht-ionische Mahlhilfsmittel zusetzen.

[0050] Der mittlere Durchmesser (Zahlenmittel) der Pigmente liegt nach Schritt a) üblicherweise im Bereich von 10 nm bis 5 µm, bevorzugt im Bereich von 50 nm bis 3 µm.

[0051] Wenn es sich bei Pigment um Ruß handelt, so kann der mittlere Durchmesser (Zahlenmittel) der Primärteilchen beispielsweise im Bereich von 5 bis 200 nm liegen.

[0052] Zur Bestimmung des mittleren Durchmessers sind gängige Methoden geeignet, beispielsweise Elektronenmikroskopie.

[0053] In Schritt b) vermischt man die nach Schritt a) erhältliche Dispersion von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff mit wässrigem Medium. Zur Dispergierung kann man beliebige Vorrichtungen verwenden, beispielsweise gerührte Kessel oder gerührte Kolben.

[0054] Unter wässrigen Medien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche flüssigen Medien verstanden, die Wasser als wichtige Komponente enthalten, beispielsweise mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 55 Gew.-%.

[0055] In Schritt b) liegt das Gewichtsverhältnis Dispersion aus Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff zu wässrigem Medium im Allgemeinen im Bereich von 1:1,5 bis 1:15, bevorzugt 1:2,5 bis 1:9.

[0056] Druck und Temperaturbedingungen für Schritt b) sind im Allgemeinen unkritisch, so sind beispielsweise Temperaturen im Bereich von 5 bis 100°C geeignet, bevorzugt 20 bis 85°C und Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

[0057] Durch das Vermischen nach Schritt b) erhält man eine Mischung.

[0058] In Schritt c) polymerisiert man mindestens ein erstes Monomer oder copolymerisiert eine erste Mischung von Comonomer in Gegenwart einer Mischung, erhältlich nach b), wobei wasserunlösliches Polymer bzw. Copolymer an

der Oberfläche von Pigment in partikulärer Form gebildet wird.

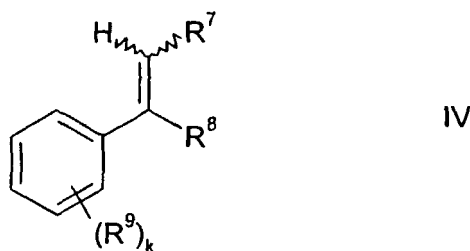
[0059] Zur Durchführung von Schritt c) gibt man mindestens ein Monomer oder mindestens eine Mischung von Comonomeren zu einer nach b) erhältlichen Mischung. Die Zugabe kann beispielsweise in einer Portion, in mehreren Portionen oder auch kontinuierlich erfolgen. Wenn man mindestens verschiedene Monomere miteinander copolymerisieren möchte, kann man zunächst ein Comonomer zugeben und danach das zweite und gegebenenfalls weitere Comonomere. In einer anderen Ausführungsform gibt man alle Comonomere in einer Portion zu.

[0060] Monomer bzw. Comonomere kann man in Substanz oder in wässriger Dispersion zugeben.

[0061] Als Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) wählt man solche Monomere bzw. Comonomere, die in Wasser schlecht löslich sind. Unter schlecht in Wasser löslichen Monomeren bzw. Comonomeren werden dabei solche Monomeren bzw. Comonomeren verstanden, deren Löslichkeit in Wasser bei 50°C 1×10^{-1} mol/l oder weniger beträgt.

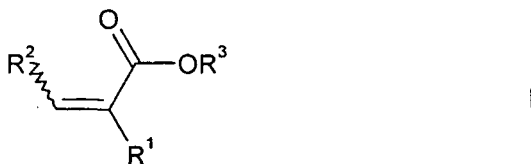
[0062] Bevorzugte Beispiele für Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) sind vinylaromatische Verbindungen und schlecht in Wasser lösliche α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate.

[0063] Vorzugsweise wird als vinylaromatische Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel IV gewählt,



in der R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, R^9 Methyl oder Ethyl bedeutet und k eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; ganz besonders bevorzugt sind R^7 und R^8 jeweils Wasserstoff, und ganz besonders bevorzugt gilt $k = 0$.

[0064] Vorzugsweise wird als schlecht in Wasserlösliches α,β -ungesättigtes Carbonsäurederivat eine Verbindung der allgemeinen Formel I gewählt,



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder Wasserstoff,
- ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R^2 gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

R^3 gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C_4 - C_{10} -Alkyl, wie n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,

iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; ganz besonders n-Butyl und 2-Ethylhexyl.

[0065] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von Pigment zu Menge an Monomer bzw. Comonomeren in Schritt c) im Bereich von 3:1 bis 1:2, bevorzugt im Bereich 2:1 bis 1:1,5.

[0066] Man kann im Schritt c) Gemische der vorgenannten Monomere einsetzen. Beispielsweise sind Mischungen aus Styrol und Acrylsäure-n-butylester sehr gut geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

[0067] Vorzugsweise polymerisiert man unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Dabei kommen ganz besonders bevorzugt sogenannte "starved conditions" in Frage, d.h. man setzt nur wenig oder vorzugsweise kein Netzmittel zu. So erhält man keine messbaren Anteile an stabilisierten Tröpfchen von erstem Monomer bzw. erstem Gemisch an Comonomeren, und der Anteil an Netzmittel dient zum Netzen der Pigmentoberfläche und zum Transport von erstem Monomer bzw. erstem Gemisch an Comonomeren durch die kontinuierliche wässrige Phase. Als Netzmittel sind beispielsweise organische Schwefelverbindungen geeignet, beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylarylethersulfate, Sulfosuccinate wie Sulfobernsteinsäurehalbester und Sulfobernsteinsäurediester; weiterhin sind organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise Alkyletherphosphate geeignet.

[0068] Üblicherweise polymerisiert man unter Verwendung mindestens eines Initiators. Mindestens ein Initiator kann ein Peroxid sein. Beispiele für geeignete Peroxide sind Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyryl, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat. Geeignet sind auch Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid.

[0069] Redoxinitiatoren sind ebenfalls geeignet, beispielsweise aus Peroxiden und oxidierbarer Schwefelverbindung. Ganz besonders bevorzugt sind Systeme aus Acetonbisulfit und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH, Na₂S₂O₅ (Natriumdisulfit) und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH oder von einer Kombination Alkalisalz von HO-CH₂SO₂H und organischem Peroxid wie tert.-C₄H₉-OOH. Auch sind Systeme wie beispielsweise Ascorbinsäure/H₂O₂ besonders bevorzugt.

[0070] Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

[0071] Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

[0072] Als Zeitdauer für Schritt c) haben sich beispielsweise 1 bis 30 Minuten als geeignet erwiesen, bevorzugt 2 bis 20 Minuten und besonders bevorzugt 3 bis 15 Minuten.

[0073] Natürlich kann man der Reaktionsmischung weitere Zusatzstoffe beifügen, die in der Emulsionspolymerisation üblich sind, beispielsweise Glykole, Polyethylenglykole, Schutzkolloide, Puffer/pH-Wert-Regulatoren, Molekulargewichtsregler und Kettenübertragungsinhibitoren.

Man erhält nach Schritt c) mit Polymer bzw. Copolymer umhülltes Pigment in partikulärer Form, das in Form isolierter Partikel anfällt. Man beobachtet keine messbaren oder nur äußerst geringe Anteile an Agglomeraten, beispielsweise weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%.

[0074] Das in Schritt c) an der Oberfläche des Pigments in partikulärer Form gebildete Polymer bzw. Copolymer ist wasserunlöslich.

[0075] Man kann in einem weiteren Schritt die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmente in partikulärer Form durch Reinigungsoperationen, beispielsweise Filtrieren, Dekantieren oder Waschen isolieren und zur Ausübung von Schritt d) redispergieren. Vorzugsweise verarbeitet man jedoch die nach c) erhältlichen vermischten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmente in partikulärer Form *in situ* weiter.

[0076] In Schritt d) fügt man mindestens ein zweites Monomer oder eine zweite Mischung von Comonomeren zu der Dispersion aus Schritt c) oder den aufgearbeiteten und redispergierten umhüllten Pigmente in partikulärer Form und polymerisiert bzw. copolymerisiert. Dabei ist das zweite Monomer oder mindestens ein Comonomer der zweiten Mischung von Comonomeren kationisch.

[0077] Dabei spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einer zweiten Mischung von Comonomeren in Schritt d), wenn man in Schritt c) ein Monomer eingesetzt hat und in Schritt d) ein Gemisch aus zwei Comonomeren zusetzt. Gleichfalls spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einem zweiten Monomer in Schritt d), wenn man in Schritt c) eine Mischung von Comonomeren eingesetzt hat und in Schritt d) ein Monomer zusetzt.

[0078] Wünscht man ein zweites Gemisch von Comonomeren zuzufügen, so fügt man mindestens ein Comonomer zu, das von dem Monomer oder den Comonomeren aus Schritt c) verschieden ist.

[0079] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man im Schritt c) eine vinylaromatische Verbindung als Monomer und im Schritt d) mindestens ein Monomer oder Comonomer, welches Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) anquellen kann. Unter Anquellen wird verstanden, dass unter Normalbedingungen mindestens 5 Gew.-% Monomer bzw. Comonomer in das Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) physikalisch eingelagert werden können.

[0080] Ganz besonders bevorzugt fügt man mindestens ein Comonomer der allgemeinen Formel II zu,



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R^4 gewählt aus

-unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; -oder Wasserstoff;

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R^5 gewählt aus

-unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; -oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

R^6 wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

[0081] Wünscht man in Schritt d) eine Mischung von Comonomeren zuzufügen, so ist es ausreichend, wenn mindestens ein Comonomer von dem Monomer bzw. Comonomer aus Schritt c) verschieden ist. So ist es beispielsweise möglich, in Schritt c) Styrol einzusetzen und in Schritt d) eine Mischung aus Methacrylamid und Styrol.

[0082] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von zweitem Monomer bzw. zweiten Mischung an Comonomeren aus Schritt d) zu Pigment aus Schritt a) im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt 0,5 : 1 bis 7 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 5 : 1.

[0083] Insgesamt wählt man die Menge an Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt c) und d) so, dass das Verhältnis Polymer bzw. Copolymer zu Pigment im Bereich von 1 : 2 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 4 : 1 liegt.

[0084] In Schritt d) polymerisiert bzw. copolymerisiert man vorzugsweise unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Man verwendet üblicherweise mindestens einen Initiator, wobei der oder die Initiatoren gewählt werden können aus den vorstehend genannten.

[0085] Man kann mindestens einen Emulgator einsetzen, der kationisch oder nicht-ionisch sein kann.

[0086] Geeignete nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4 - C_{12}) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 80; Alkylrest: C_8 - C_{36}). Beispiele sind die Lutensol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft und die Triton®-Marken der Union Carbide.

[0087] Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C_6 - C_{18} -Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielfhaft genannt seien Do-

decylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, *N*-Cetylpyridiniumchlorid, *N*-Laurylpyridiniumsulfat sowie *N*-Cetyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid, *N*-Dodecyl-*N,N,N*-tri-methylammoniumbromid, *N,N*-Distearyl-*N,N*-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid *N,N'*-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents. MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

[0088] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen zweitem Monomer bzw. zweiter Mischung von Comonomeren einerseits und Emulgator andererseits größer als 1 ist, bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 15.

[0089] Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner aus Schritt d) ist an sich unkritisch.

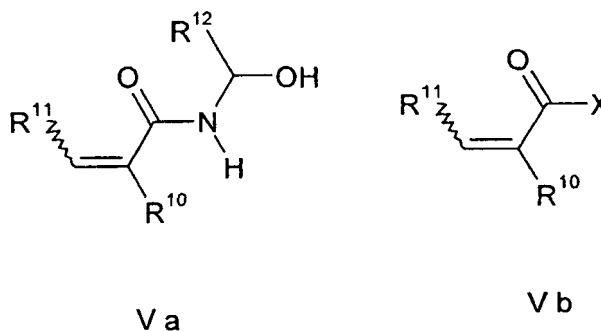
[0090] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man den Initiator zu, wenn man durch beispielsweise Rühren eine milchig aussehende Emulsion erzeugt hat.

[0091] Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

[09092] Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

[0093] Als Zeitdauer für die Polymerisation bzw. Copolymerisation in Schritt d) kann man eine Zeitdauer im Bereich von 30 Minuten bis 12 Stunden wählen, bevorzugt sind 2 bis 3 Stunden.

[0094] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man in Schritt d) als Comonomer bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Monomere bzw. Comonomere aus Schritt d), mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V a bis V b



zusetzen, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

 R^{10} gewählt aus

-unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Hep-tyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
-oder Wasserstoff;

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R^{11} gewählt aus

-unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Hep-tyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
-oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

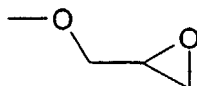
R¹² wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

-oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

X gewählt aus

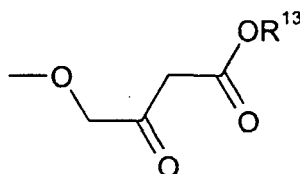
-Wasserstoff,

-Glycidyl



-Gruppen mit tertiären Aminogruppen, beispielsweise $\text{NH}(\text{CH}_2)_b\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, wobei b eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist,

-enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, beispielsweise Acetoacetyl



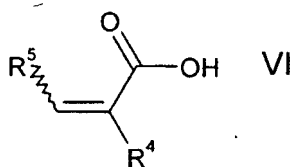
wobei

R^{13} wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

[0095] Ganz besonders bevorzugt ist in Formel V a bzw. V b R^{10} gewählt aus Wasserstoff und Methyl und R^{11} und R^{12} sind jeweils Wasserstoff.

[0096] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) als Comonomere verwendet werden: jeweils 1 bis 20, bevorzugt bis 5 Gew.-% (Meth)-acrylnitril, (Meth)acryl-amid, Ureido(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, Acrylamidopropansulfonsäure, verzweigt oder unverzweigt, Alkalimetallsalz und insbesondere Natriumsalz der Vinylsulfonsäure.

[0097] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man die zweite Mischung an Comonomeren so, dass sie im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment in partikulärer Form, einer oder mehrerer ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI



enthält, wobei in Formel VI die Variablen wie oben stehend definiert sind.

[0098] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man das zweite Monomer bzw. die zweite Mischung von Comonomeren so, dass man in Schritt d) ein Polymer oder Copolymer mit einer Glas temperatur T_g von -30°C herstellt.

[0099] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man behandeltes Pigment im Gemisch mit Polymer oder Copolymer ein, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet. Das von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) abgeleitete Polymer bzw. Copolymer fällt vorzugsweise in Form sphärischer Partikel an. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch Pigmentfreie Polymerpartikel genannt.

[0100] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis (A) zu Pigment-freie Polymerpartikel im Bereich von 10 : 0,1 bis 10 : 20, bevorzugt von 10 : 0,5 bis 10:4.

[0101] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die mittleren Radien $r(\text{Pigment-freier Polymerpartikel})$ kleiner als die mittleren Radien $r(A)$, jeweils bezogen auf das Zahlenmittel. Das Radienverhältnis

$$\frac{r(A)}{r(\text{Pigment-freie Polymerpartikel})}$$

$r(\text{Pigment-freie Polymerpartikel})$

kann beispielsweise im Bereich von 1,2 bis 10 liegen, bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 5.

[0102] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Kolorieren von zellulosehaltigen Substraten lässt sich nach an sich bekannten Methoden durchführen. Wünscht man beispielsweise Papier, Pappe oder Kartonagen zu kolorieren, so lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren so durchführen, dass man eine nicht-wässrige oder vorzugsweise wässrige Formulierung, enthaltend mindestens ein behandeltes Pigment in partikulärer Form, mit Papier, Pappe oder Kartontage kontaktiert, beispielsweise durch Streichen, Sprühen, Tauchen oder Tränken.

[0103] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man mindestens ein behandeltes Pigment in partikulärer Form einer Papiervorstufe zu, beispielsweise dem Papierbrei.

[0104] Papierbrei kann beispielsweise 2 bis 10 Gew.-% vorzugsweise gebleichten Zellstoff und 90 bis 98 Gew.-% Wasser enthalten und vorzugsweise keine weiteren Hilfsmittel.

[0105] Man kann behandeltes Pigment dem Papierbrei zusetzen, beispielsweise in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf gesamten Papierbrei, und anschließend nach an sich bekannten Verfahren zu Papier verarbeiten.

[0106] Wünscht man beispielsweise Holz oder holzhaltige Substrate zu kolorieren, so kann man bei Normaldruck, bei erhöhtem Druck, beispielsweise bei 1,1 bis 20 bar, bevorzugt bis 10 bar, oder bei vermindertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 50 bis 800 mbar, bevorzugt 100 bis 650 mbar, oder bei Kombinationen von verschiedenen Druckbedingungen. Beispiele für geeignete Normaldruckverfahren sind Tauch- und Tränkverfahren wie beispielsweise das Trogsaugverfahren, das Trog-Druck-Saugverfahren, die Trogränkung, das Heiß-Kalt-Tränkverfahren und das Einstellverfahren. Beispiele für Verfahren bei erhöhtem Druck sind das Kesseldruckverfahren. Beispiele für Verfahren bei vermindertem Druck sind das Vakuumverfahren, das Doppelvakuumverfahren und das Boucherie-Verfahren. Beispiele für das Arbeiten bei Kombinationen von verschiedenen Druckbedingungen sind das Wechseldruckverfahren, das Rüping-Verfahren und das Kesseldruck-Saugverfahren. Wenn man bei Kombinationen von erhöhtem Druck und vermindertem Druck arbeiten möchte, so kann man unter oszillierenden Bedingungen arbeiten, darunter seien im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung mehrfache Druckwechsel von vermindertem Druck in den vorstehend genannten Bereichen zu erhöhtem Druck in den vorstehend genannten Bereichen verstanden. Die Zahl der Druckwechsel ist an sich unkritisch, beispielsweise kann man zwei mal bis zu 500 mal die Druckbedingungen wechseln.

[0107] Als Temperatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Kolorierung von Holz sind beispielsweise 10 bis 20°C und bevorzugt Zimmertemperatur geeignet.

[0108] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bringt man etwa 0,1 bis 50 kg behandeltes Pigment /m³, bevorzugt bis 30 kg behandeltes Pigment /m³ Holz auf. Diese Ausführungsform ist bevorzugt, wenn man beispielsweise nach Druckverfahren arbeiten möchte.

[0109] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bringt man 0,01 bis 20 g behandeltes Pigment/m² Holzoberfläche auf. Diese Ausführungsform ist bevorzugt, wenn man beispielsweise nach Tauchverfahren arbeiten möchte.

[0110] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bringt man behandeltes Pigment in partikulärer Form, das zumindest partiell mit mindestens einem kationischen Copolymer umhüllt ist, zusammen mit einem oder mehreren Holzschutzmitteln auf. Geeignet sind beispielsweise Holzschutzmittel, wie sie in EP-A 0 316 602 offenbart sind. Man kann 200 bis 600 g Holzschutzmittel pro m² Holzoberfläche oberflächlich beispielsweise in Form eines Tauchverfahrens auftragen. In den Verfahren, in denen mit Druck gearbeitet wird, wie im Vakuum-Druck-Verfahren, kann man beispielsweise 1500 bis 7000 kg Holzschutzmittel pro m³ Holz einsetzen.

[0111] Als Zeitdauer für das Kontaktieren kann man beispielsweise 10 Sekunden bis 48 Stunden wählen, bevorzugt 20 Sekunden bis 24 Stunden.

[0112] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kolorierte zellulosehaltige Substrate, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie zeichnen sich durch besondere Brillanz der Farben, geringe Tendenz zum Ausbluten sowie im Falle von erfindungsgemäß koloriertem Holz durch gute Lichtechtheit und Witterungsbeständigkeit aus.

[0113] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Allgemeine Vorbemerkungen:

[0114] Bei $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{-OH}$ handelt es sich um mit Ethylenoxid ethoxyliertes n-Octadecanol, hergestellt nach der folgenden Vorschrift:

242 g n-Octadecanol und 0,1 mol KOH-Schuppen wurden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 1 mbar in einer Zeit von 2 Stunden im Autoklaven entwässert, mit Stickstoff anschließend entspannt und 3 mal mit Stickstoff gespült und anschließend auf 130°C im Autoklaven erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden innerhalb von 3 h 20 min 1100 g Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert bei einem Druck von bis zu 6,1 bar. Nach vollständiger Zugabe ließ man abreagieren, bis Druckkonstanz erreicht war. Anschließend wurde auf 100°C abgekühlt und im Autoklaven bei 1 mbar 60 min entgast und das Reaktionsprodukt bei 70°C ausgefüllt. Die Ausbeute betrug 1337 g.

[0115] Die Glastemperatur wurde mit Hilfe eines DSC-Geräts DSC822 (Serie TA8200) der Firma Mettler-Toledo mit einem Autosampler TSO 801RO bestimmt. Das DSC-Gerät war mit einem Temperaturfühler FSR5 ausgerüstet. Es wurde nach DIN 53765 gearbeitet.

I. Behandlung von Pigment in partikulärer Form

I a) Dispergieren von Pigment mit nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff

I: 1a) Dispergieren eines blauen Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff

[0116] In einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

1800 g	Pigment Blau 15:3
450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
24 g	Glutardialdehyd
30 g	Tetramethylolacetyldiharnstoff
3696 g	destilliertes Wasser

[0117] Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 130 nm aufwiesen.

[0118] Man erhielt Dispersion I 1a) von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

I. 2a) Dispergieren eines gelben Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff

[0119] In einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

1800 g	Pigment Gelb 138
450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
24 g	Glutardialdehyd
30 g	Tetramethylolacetyldiharnstoff
3696 g	destilliertes Wasser

[0120] Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 130 nm aufwiesen.

[0121] Man erhielt Dispersion I 2a) von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

I. 3a) Dispergieren eines schwarzen Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff

[0122] In einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

Schwarzes Pigment

[0123]

1800g	Pigment Black 7
-------	-----------------

EP 1 831 460 B1

(fortgesetzt)

450g n-C₁₈H₃₇O(CH₂CH₂O)₂₅H
3696 g destilliertes Wasser

5

[0124] Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 150 nm aufwiesen (Zahlenmittel). Man erhielt Dispersion I 3a) von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

10

I b) Vermischen mit Wasser

I. 1 b) Vermischen von I 1a) mit Wasser

15

[0125] In einem 1-l-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden 213,3g der Dispersion aus I. 1a) mit 262,2g vollentsalztem Wasser unter Rühren vermischt. Man gab 5,8 g 40 Gew.-% wässrige Lösung von ethoxyliertem (im Mittel 5 Ethylenoxideinheiten pro Molekül) Methyl-quaternisiertem Oleylammoniumsulfat und 32 g Styrol zu und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 4 ein.

[0126] Man erhielt Mischung I. 1 b) von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium.

20

I. 2b) Vermischen von I 2a) mit Wasser

25

[0127] In einem 1-l-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden 213,3 g der Dispersion aus I. 2a) mit 262,2 g vollentsalztem Wasser unter Rühren vermischt. Man gab 5,8 g 40 Gew.-% wässrige Lösung von ethoxyliertem (im Mittel 5 Ethylenoxideinheiten pro Molekül) Methyl-quaternisiertem Oleylammoniumsulfat und 32 g Styrol zu und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 3, 1 ein.

[0128] Man erhielt Mischung I 2b) von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium

I. 3b) Vermischen von I 3a) mit Wasser

30

[0129] In einem 1-l-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden 213,3 g der Dispersion aus I. 3a) mit 262,2g vollentsalztem Wasser unter Rühren vermischt. Man gab 5,8 g 40 Gew.-% wässrige Lösung von ethoxyliertem (im Mittel 5 Ethylenoxideinheiten pro Molekül) Methyl-quaternisiertem Oleylammoniumsulfat und 32 g Styrol zu und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 4 ein.

[0130] Man erhielt Mischung I 3b) von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium

35

I c) Polymerisation

I. 1c) Polymerisation von I 1b)

40

[0131] Durch die Mischung aus Schritt I. 1b) wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde Stickstoff geleitet. Anschließend wurde auf 85°C erwärmt. Danach wurde 1,6 g tert.-Butylhydroperoxid (10 Gew.-% in Wasser) und 1,6 g HOCH₂SO₂Na zugegeben.

[0132] Man beobachtet die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf dem blauen Pigment in partikulärer Form.

45

I. 2c) Polymerisation von I 2b)

[0133] Durch die Mischung aus Schritt I. 2b) wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde Stickstoff geleitet. Anschließend wurde auf 85°C erwärmt. Danach wurde 1,6 g tert.-Butylhydroperoxid (10 Gew.-% in Wasser) und 1,6 g HOCH₂SO₂Na zugegeben.

50

[0134] Man beobachtet die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf dem gelben Pigment in partikulärer Form.

I. 3c) Polymerisation von I 3b)

55

[0135] Durch die Mischung aus Schritt I. 3b) wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde Stickstoff geleitet. Anschließend wurde auf 85°C erwärmt. Danach wurde 1,6 g tert.-Butylhydroperoxid (10 Gew.-% in Wasser) und 1,6 g HOCH₂SO₂Na zugegeben.

[0136] Man beobachtet die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf dem schwarzen Pigment in partikulärer Form.

I d) Hinzufügen einer Emulsion von Comonomeren und weitere Copolymerisation

I. 1d) Hinzufügen einer Emulsion von Comonomeren und weitere Copolymerisation zu I. 1c)

5 **[0137]** 15 Minuten nach Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ gemäß Schritt I. 1c) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten eine Mischung zugegeben, die wie folgt zusammengesetzt war:

224 g vollentsalztes Wasser
12 g wässrige Lösung von ethoxyliertem (im Mittel 5 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül) Methyl-quaternisiertem
10 Oleylammoniumsulfat (40 Gew.-%)
3,2 g Acrylsäure
14,4 g Dimethylaminopropylmethacrylamid
24 g n-Butylacrylat
44,8 g Ethylacrylat
15 73,6 g Methylmethacrylat

Gleichzeitig wurde mit der Zugabe einer Lösung von 3,2g 2,2'-Azobis (2-amidinopropan)dihydrochlorid in 133,3 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde über einen Zeitraum von 105 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

20 **[0138]** Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur Desodorierung simultan eine Lösung von 5,5 g tert.-Butylhydroperoxid (70% in Wasser) in 18 g vollentsalztem Wasser und eine Lösung von 3,5 g $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ in 20 g vollentsalztem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt.

25 **[0139]** Anschließend wurde die so erhaltene wässrige Dispersion über ein 125-µm-Netz filtriert. Man erhielt Dispersion D.1.1. Der Feststoffgehalt der Dispersion D.1.1 betrug 25%. Die Teilchendurchmesserverteilung wurde mit Hilfe eines Geräts Autosizer IIC der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt und ergab Maxima bei 133 und 120 nm. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde zu 17°C bestimmt.

30 I. 2d) Hinzufügen einer Emulsion von Comonomeren und weitere Copolymerisation zu I. 2c)

[0140] 15 Minuten nach Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ gemäß Schritt I. 2c) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten eine Mischung zugegeben, die wie folgt zusammengesetzt war:

35 224 g vollentsalztes Wasser
12 g wässrige Lösung von ethoxyliertem (im Mittel 5 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül) Methyl-quaternisiertem Oleylammoniumsulfat (40 Gew.-%)
3,2 g Acrylsäure
40 14,4 g Dimethylaminopropylmethacrylamid
24 g n-Butylacrylat
44,8 g Ethylacrylat
73,6 g Methylmethacrylat.

45 **[0141]** Gleichzeitig wurde mit der Zugabe einer Lösung von 3,2 g 2,2'-Azobis (2-amidinopropan)dihydrochlorid in 133,3 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde über einen Zeitraum von 105 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

50 **[0142]** Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur Desodorierung simultan eine Lösung von 5,5 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) in 18 g vollentsalztem Wasser und eine Lösung von 3,5 g $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ in 20g vollentsalztem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt.

55 **[0143]** Anschließend wurde die so erhaltene wässrige Dispersion über ein 125-µm-Netz filtriert. Man erhielt Dispersion D.2.1. Der Feststoffgehalt der Dispersion D.2.1 betrug 25,6 %. Die Teilchendurchmesserverteilung wurde mit Hilfe eines Geräts Autosizer IIC der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt und ergab Maxima bei 147 und 128 nm. Die Glasübergangstemperatur wurde zu 17°C bestimmt.

I. 3d) Hinzufügen einer Emulsion von Comonomeren und weitere Copolymerisation zu I. 3c)

[0144] 15 Minuten nach Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ gemäß Schritt I. 3c) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten eine Mischung zugegeben, die wie folgt zusammengesetzt war:

224 g vollentsalztes Wasser
 12 g wässrige Lösung von ethoxyliertem (im Mittel 5 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül) Methyl-quaternisiertem Oleylammoniumsulfat (40 Gew.-%)
 3,2 g Acrylsäure
 14,4 g Dimethylaminopropylmethacrylamid
 24 g n-Butylacrylat
 44,8 g Ethylacrylat
 73,6 g Methylmethacrylat.

[0145] Gleichzeitig wurde mit der Zugabe einer Lösung von 3,2 g 2,2'-Azobis (2-amidinopropan)dihydrochlorid in 133,3 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde über einen Zeitraum von 105 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

[0146] Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur Desodorierung simultan eine Lösung von 5,5 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) in 18 g vollentsalztem Wasser und eine Lösung von 3,5 g $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ in 20g vollentsalztem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt.

[0147] Anschließend wurde die so erhaltene wässrige Dispersion über ein 125- μm -Netz filtriert.

Man erhielt Dispersion D.3.1. Der Feststoffgehalt der Dispersion D.3.1 betrug 25,6 %. Die Teilchendurchmesserverteilung wurde mit Hilfe eines Geräts Autosizer IIC der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt und ergab Maxima bei 143 und 382 nm. Die Glasübergangstemperatur wurde zu 13°C bestimmt.

II. Herstellung von koloriertem Holz

II.1 Herstellung einer Formulierung

[0148] Man stellte eine Formulierung her, indem man in einem Gefäß vermischte:

50 g n-Dodecyldimethylamin
 10 g 2-Ethylhexansäure
 15 g Phosphonsäure
 25 g Propylenglykol

[0149] Man erhielt Formulierung F-1.

II.2 Herstellung von Tränklösungen

II.2.1 Herstellung einer blauen Tränklösung

[0150] Man stellte eine wässrige Tränklösung T-1 her, indem man 30 l Wasser mit 303 g Dispersion D.1.1 und 303 g F-1 vermischte.

II.2.2 Herstellung einer gelben Tränklösung

[0151] Man stellte eine wässrige Tränklösung T-2 her, indem man 30 l Wasser mit 303 g Dispersion D.2.1 und 303 g F-1 vermischte.

II.2.3 Herstellung einer schwarzen Tränklösung

[0152] Man stellte eine wässrige Tränklösung T-3 her, indem man 30 l Wasser mit 303 g Dispersion D.3.1 und 303 g F-1 vermischte.

II.2.4 Herstellung von Vergleichstränklösungen

[0153] Man vermischte in einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 500 g Pigment Green 36 200 g einer 90 Gew.-% Lösung von mit im Mittel 10 Äquivalenten Ethylenoxid ethoxyliertem Isotridecanol

100 g Propylenglykol

200 g Wasser.

Man vermischte 90 g der so erhältlichen Pigmentdispersion mit 303 g F-1 und 30 l Wasser. Man erhielt Vergleichstränklösung V-T-4.

II.3 Kolorierung von Kiefernholz, allgemeine Vorschrift am Beispiel einer blauen Kolorierung

[0154] 0,02 m³ Holz (Kiefer, lattenförmig, gehobelt, Länge/Breite/Dicke 50 cm/20 cm 3 cm) wurde mit 30 l von Tränklösung T-1 im Kesseldruckverfahren bei Zimmertemperatur nach den folgenden Parametern getränkt:

eine Stunde Vorvakuum (200 mbar),
zwei Stunden Druck (8 bar)

Anschließend entspannte man, spülte mit Wasser und trocknete zwei Tage bei Zimmertemperatur. Man erhielt erfindungsgemäßes koloriertes Holz H-T-1.

[0155] Untersucht wurden die Verträglichkeit mit der Holzschutzmittel-Lösung, die Anfärbung des Holzes, die Eindringung der Tränklösung ins Holz, das Verhalten der Kolorierung bei bereits vorhandenen Farbstoffen, Stabilität der Tränklösung bei Kolorierung (Imprägnierung) und die Abnahme der Anfärbung bei Bewitterung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0156] Zur Untersuchung der Abnahme der Anfärbung bei Bewitterung lagerte man erfindungsgemäßes koloriertes Holz bzw. Vergleichsholz im Freien mit einem Anstellwinkel von 45°, gerichtet nach Südwesten, einen Sommermonat lang (Juli).

[0157] In weiteren Experimenten wurde analog vorgegangen, jedoch Tränklösung T-1 durch T-2, T-3 bzw. V-T-4 ersetzt. Man erhielt erfindungsgemäßes koloriertes Holz H-T-2 (gelb), H-T-3 (schwarz) bzw. Vergleichsholz V-H-T-4.

Tabelle 1: Ergebnisse der Kolorierungsexperimente (mit Kommentaren des optischen Eindrucks)

	H-T-1	V-H-T-4
Verträglichkeit, Lagerstabilität [Note]	5 (praktisch kein Absetzen der Pigmentpartikel)	4 (leichtes Absetzen der Pigmentpartikel)
Holzanfärbung [Note]	5 (einheitlich deckend)	3 (leicht wolkig, nicht einheitlich deckend)
Eindringverhalten [Note]	4 (sichtbar)	2 (Pigment liegt auf und verstopft die Poren)
Stabilität bei Kolorierung [Note]	4 (Tränklösung bleibt stabil)	3-4 (Tränklösung bleibt fast stabil)
Abnahme der Anfärbung bei Bewitterung	4 (gute Farbabdeckung)	2 (uneinheitliche Farbabdeckung, an weniger deckenden Stellen schimmert Holz grau durch)
Noten: 5 (sehr gut), 4 (gut), 3 (ausreichend), 2 (mangelhaft), 1 (ungenügend)		

III. Herstellung von koloriertem Papier

[0158] Die Herstellung von gefärbtem Papier wurde nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift (am Beispiel von D. 1.1) durchgeführt:

Ein Gemisch aus 70 Gew.-% gebleichtem Kiefersulfatzellstoff und 30 Gew.-% gebleichtem Birkensulfatzellstoff wurde in einem Laborrefiner auf einen Mahlgrad von 22° nach Schopper-Riegler gemahlen. Man erhielt ein gemahlenes Zellstoffgemisch mit einem Trockengehalt von 10,3 Gew.-%, ermittelt durch Ofentrocknung.

[0159] In einem Becherglas wurden 48,5 g gemahlenes Zellstoffgemisch (entsprechend 5 g Trockenmasse) vorgelegt und in insgesamt 250 ml Trinkwasser suspendiert. Zur so erhältlichen Zellstoffsuspension wurden 0,5 g Dispersion D1.1

zugegeben. Man rührte 5 Minuten und verdünnte mit Trinkwasser auf insgesamt 3 l. Danach stellte man mit einem Blattbildner der Fa. Rapid-Köthen ein Blatt Papier her (Grammatur: 150 g/m²). Das Blatt wurde abgepresst und zwischen zwei Filterpapieren bei 85°C auf einem Stahlzylinder getrocknet. Die erhaltene Färbung wurde visuell beurteilt und nach CIE-LAB ausgewertet. Das Filtrat wurde aufgefangen und visuell beurteilt. Man erhielt erfindungsgemäßes koloriertes Papier P1.

[0160] In weiteren Experimenten wurde analog vorgegangen, jedoch Dispersion D.1.1 durch D.2.1, D.3.1 bzw. einer Vergleichsdispersion V-D4 ersetzt. Man erhielt erfindungsgemäßes koloriertes Papier P2 (gelb), P3 (schwarz) bzw. Vergleichspapier V-P4.

[0161] Zur Durchführung des Vergleichsversuchs zur Papierkolorierung wurde statt einer erfindungsgemäß eingesetzten Dispersion von behandeltem Pigment 0,05 g einer Vergleichsdispersion V-D4 eingesetzt, die man wie folgt erhalten hatte:

Man vermischte in einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 400 g Pigment Blau 15:1
80 g n-C₁₈H₃₇O(CH₂CH₂O)₂₅H
70 g Diethylenglykol
450 g vollentsalztes Wasser

[0162] Man ging vor wie oben beschrieben, jedoch ersetzte man D.1.1 durch Vergleichsdispersion V-D4. Man beobachtete, dass trotz der geringeren Menge Farbmittel im Vergleichsversuch das Filtrat intensiv gefärbt war. Höhere Mengen an Farbmittel führten nicht zu einer erhöhten Aufnahme von Farbmittel.

Tabelle 2: Beurteilung erfindungsgemäßer Papiere und der Effizienz des Färbens

Farbmittel	L	a*	b*	Färbung Filtrat
P1	62,1	-21,3	36,0	Schwach
P2	92,8	-10,7	66,4	Schwach
P3	47,6	0,7	2,4	Schwach
V-P4	59,7	-21,0	-27,6	Sehr stark

[0163] Die Färbungen zeichnen sich durch ihre Brillanz, hohe Ausblutechtheiten und hohe Lichtecktheiten aus.

[0164] Die Dispersionen D.1.1, D.2.1 bzw. D.3.1 sind untereinander problemlos mischbar. So lassen sich beispielsweise durch Mischung von Gelb und Blau intensive, brillante Grüntöne erzeugen.

Die Dispersionen D.1.1, D.2.1 bzw. D.3.1 sind beispielsweise über einen Zeitraum von 10 Wochen bei Temperaturen wie beispielsweise 4°C und 50 °C stabil.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Kolorieren von zellulosehaltigen Substraten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zu kolorierende Substrate oder deren Vorstufen kontaktiert mit mindestens einem behandelten Pigment in partikulärer Form, das zumindest partiell mit mindestens einem kationischen Copolymer umhüllt ist, hergestellt nach einem Verfahren, umfassend die folgenden Schritte:

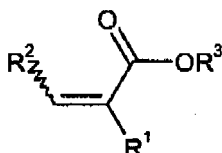
- Dispergieren von mindestens einem Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- Vermischen der so erhältlichen Dispersion von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff mit wässrigem Medium,
- Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Mischung nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche von Pigment in partikulärer Form gebildet wird,
- Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation,

mit der Maßgabe, dass Verfahren zum Bedrucken nicht umfasst sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei kationischen Copolymeren um Copolymere

handelt, die aufgebaut sind aus mindestens einem nichtionischen Comonomer und mindestens einem Comonomer, das mindestens ein protonierbares Stickstoffatom pro Molekül aufweist.

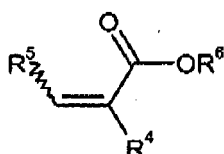
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) ein Polymer oder Copolymer mit einer Glastemperatur T_g von -30°C oder höher hergestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Pigmente in partikulärer Form wählt aus Ruß, Calciumcarbonat, Kaolin und organischen Pigmenten.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem ersten Monomer in Schritt c) um eine vinylaromatische Verbindung oder um eine Verbindung der allgemeinen Formel I



handelt, wobei in Formel I die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl,
 R^2 gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl,
 R^3 gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C_4 - C_{10} -Alkyl.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der ersten Mischung von Comonomeren um eine Mischung aus mindestens einer vinylaromatischen Verbindung und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I handelt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer Verbindung der allgemeinen Formel I R^1 und R^2 gleich Wasserstoff gewählt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als zweites Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel II zugesetzt wird,

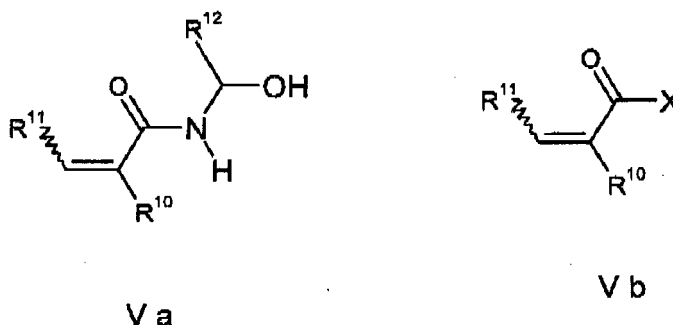


wobei die Variablen in Formel II wie folgt definiert sind:

R^4 gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl,
 R^5 gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl,
 R^6 gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Mischung von Comonomeren mindestens ein Monomer der allgemeinen Formel II enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer Verbindung der allgemeinen Formel II R^4 gleich Wasserstoff oder Methyl und R^5 gleich Wasserstoff gewählt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der zweiten Mischung aus Comonomeren mindestens ein Comonomer, ausgewählt aus vinylaromatischer Verbindung und einer Verbindung der allgemeinen Formel I, enthalten ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die zweite Mischung von Comonomeren, mindestens einer Verbindung der Formel V a oder V b



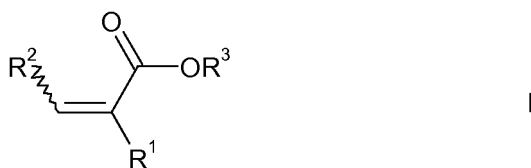
enthalten sind, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- R¹⁰ bis R¹² gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und unverzweigtem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl,
 X gewählt aus Wasserstoff, Glycidyl, protonierbaren Gruppen mit tertiären Aminogruppen und enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei zellulosehaltigen Substraten um Holz handelt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bei zellulosehaltigen Substraten um holzhaltiges oder sogenanntes holzfreies Papier handelt und bei der Papiervorstufe um Papierbrei.
15. Kolorierte zellulosehaltige Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 1 bis 12.

Claims

1. A process for colouring cellulosic substrates, which comprises substrates to be coloured, or precursors thereof, being contacted with at least one treated pigment in particulate form that is at least partially enveloped by at least one cationic copolymer, prepared according to a process comprising the steps of:
- a) dispersing at least one pigment in particulate form with at least one nonionic surface-active material,
 - b) mixing the thus obtainable dispersion of pigment in particulate form and nonionic surface-active material with aqueous medium,
 - c) addition polymerizing at least one first monomer or addition copolymerization of a first mixture of comonomers in the presence of a mixture according to b) to form water-insoluble polymer or copolymer on the surface of pigment in particulate form,
 - d) adding at least one second monomer or a second mixture of comonomers and addition polymerization or copolymerization,
- with the proviso that processes for printing are not comprised.
2. The process according to Claim 1 wherein cationic copolymers comprise copolymers constructed of at least one nonionic comonomer and at least one comonomer having at least one protonatable nitrogen atom per molecule.
3. The process according to Claim 1 or 2 wherein step d) produces a polymer or copolymer having a glass transition temperature T_g of -30°C or higher.
4. The process according to any one of Claims 1 to 3 wherein pigments in particulate form are selected from carbon black, calcium carbonate, kaolin and organic pigments.
5. The process according to any one of Claims 1 to 4 wherein the first monomer in step c) comprises a vinylaromatic

compound or a compound of the general formula I



where

R¹ is selected from hydrogen, branched C₁-C₁₀-alkyl or unbranched C₁-C₁₀-alkyl,
 R² is selected from hydrogen, branched C₁-C₁₀-alkyl or unbranched C₁-C₁₀-alkyl,
 R³ is selected from branched C₄-C₁₀-alkyl or unbranched C₄-C₁₀-alkyl.

6. The process according to any one of Claims 1 to 5 wherein the first mixture of comonomers comprises a mixture of at least one vinylaromatic compound and at least one compound of the general formula I.

7. The process according to any one of Claims 1 to 6 wherein R¹ and R² are both hydrogen in one compound of the general formula I.

8. The process according to any one of Claims 1 to 7 wherein the second monomer added is a monomer of the general formula II



where

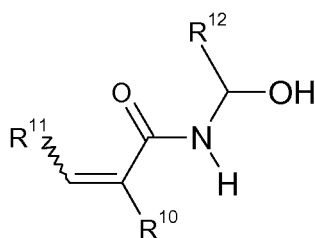
R⁴ is selected from hydrogen, branched C₁-C₁₀-alkyl or unbranched C₁-C₁₀-alkyl,
 R⁵ is selected from hydrogen, branched C₁-C₁₀-alkyl or unbranched C₁-C₁₀-alkyl,
 R⁶ is selected from branched C₁-C₁₀-alkyl or unbranched C₁-C₁₀-alkyl.

9. The process according to any one of Claims 1 to 8 wherein the second mixture of comonomers comprises at least one monomer of the general formula II.

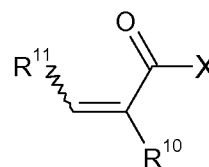
10. The process according to any one of Claims 1 to 9 wherein R⁴ is hydrogen or methyl and R⁵ is hydrogen in one compound of the general formula II.

11. The process according to any one of Claims 1 to 10 wherein the second mixture of comonomers comprises at least one comonomer selected from vinylaromatic compound and a compound of the general formula I.

12. The process according to any one of Claims 1 to 11 wherein step d) comprises up to 20% by weight, based on the second mixture of comonomers, of at least one compound of the formula V a or V b



V a



V b

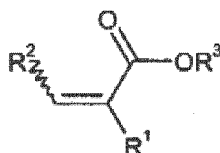
where

R^{10} to R^{12} are the same or different and are each selected from hydrogen, branched C_1 - C_{10} -alkyl and unbranched C_1 - C_{10} -alkyl,
 X is selected from hydrogen, glycidyl, protonatable groups having tertiary amino groups and enolizable groups having 1 to 20 carbon atoms.

13. The process according to any one of Claims 1 to 12 wherein cellulosic substrates comprise wood.
14. The process according to any one of Claims 1 to 12 wherein cellulosic substrates comprise woody or so-called wood-free paper and the paper precursor comprises paper stock.
15. Coloured cellulosic substrates obtainable by a process according to Claim 1 to 12.

Revendications

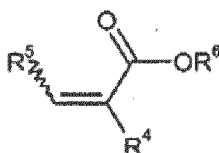
1. Procédé de coloration de substrats cellulosiques, **caractérisé en ce que** des substrats à colorer ou leurs précurseurs sont mis en contact avec au moins un pigment traité sous forme particulaire, qui est enrobé au moins en partie avec au moins un copolymère cationique, fabriqué par un procédé comprenant les étapes suivantes :
 - a) la dispersion d'au moins un pigment sous forme particulaire avec au moins une substance tensioactive non ionique,
 - b) le mélange de la dispersion du pigment sous forme particulaire et de la substance tensioactive non ionique pouvant ainsi être obtenue avec un milieu aqueux,
 - c) la polymérisation d'au moins un premier monomère ou la copolymérisation d'un premier mélange de comonomères en présence d'un mélange selon b), un polymère ou copolymère insoluble dans l'eau étant formé à la surface du pigment sous forme particulaire,
 - d) l'ajout d'au moins un second monomère ou d'un second mélange de comonomères et la polymérisation ou la copolymérisation,
 à condition que les procédés d'impression ne soient pas inclus.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les copolymères cationiques sont des copolymères formés à partir d'au moins un comonomère non ionique et d'au moins un comonomère comprenant au moins un atome d'azote protonable par molécule.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**un polymère ou copolymère ayant une température de transition vitreuse T_g de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou plus est fabriqué à l'étape d).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les pigments sous forme particulaire sont choisis parmi le noir de carbone, le carbonate de calcium, le kaolin et les pigments organiques.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le premier monomère à l'étape c) est un composé aromatique de vinyle ou un composé de formule générale I



les variables dans la Formule I étant définies de la manière suivante :

R¹ est choisi parmi hydrogène, alkyle en C₁-C₁₀ non ramifié ou ramifié,
 R² est choisi parmi hydrogène, alkyle en C₁-C₁₀ non ramifié ou ramifié,
 R³ est choisi parmi alkyle en C₄-C₁₀ non ramifié ou ramifié.

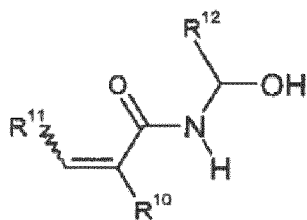
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le premier mélange de comonomères est un mélange d'au moins un composé aromatique de vinyle et d'au moins un composé de formule générale I.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**, dans un composé de formule générale I, R¹ et R² sont choisis pour représenter l'hydrogène.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'**un monomère de formule générale II est ajouté en tant que second monomère



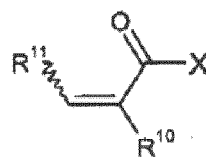
les variables dans la Formule II étant définies de la manière suivante :

R⁴ est choisi parmi hydrogène, alkyle en C₁-C₁₀ non ramifié ou ramifié,
 R⁵ est choisi parmi hydrogène, alkyle en C₁-C₁₀ non ramifié ou ramifié,
 R⁶ est choisi parmi alkyle en C₁-C₁₀ non ramifié ou ramifié.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le second mélange de comonomères contient au moins un monomère de formule générale II.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que**, dans un composé de formule générale II, R⁴ est choisi pour représenter hydrogène ou méthyle et R⁵ est choisi pour représenter hydrogène.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'**au moins un comonomère choisi parmi un composé aromatique de vinyle et un composé de formule générale I est contenu dans le second mélange de comonomères.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'**à l'étape d), jusqu'à 20 % en poids, par rapport au second mélange de comonomères, d'au moins un composé de formule V a ou V b



V a



V b

est contenu, les variables étant définies de la manière suivante :

- R¹⁰ à R¹² sont identiques ou différents et choisis parmi hydrogène et alkyle en C₁-C₁₀ non ramifié ou ramifié, X est choisi parmi hydrogène, glycidyle, groupes protonables contenant des groupes amino tertiaires et groupes énolisables contenant 1 à 20 atomes C.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les substrats cellulosiques sont du bois.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les substrats cellulosiques consistent en du papier contenant du bois ou du papier dit sans bois, et les précurseurs de papier consistent en de la pâte à papier.
15. Substrats cellulosiques colorés, pouvant être obtenus par un procédé selon les revendications 1 à 12.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3133893 A [0004]
- US 4608401 A [0006]
- WO 2004113454 A [0007]
- WO 2005037930 A [0008]
- US 4680200 A [0009]
- EP 0316602 A [0110]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **H. STACHE.** Tensid-Taschenbuch. Carl-Hanser-Verlag, 1981 [0087]
- **MCCUTCHEON'S.** Emulsifiers & Detergents. MC Publishing Company, 1989 [0087]