

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2008 (31.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/012245 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/057403

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2007 (18.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06117709.3 24. Juli 2006 (24.07.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REISACHER, Hans-
Ulrich** [DE/DE]; Rietburgstr.11, 67133 Maxdorf (DE).
SCHMIDT, Marco [DE/DE]; Steinmetzergasse 6, 67346
Speyer (DE). **FLICK, Dieter** [DE/DE]; Anne - Frank - Str.
44, 67459 Böhl-iggelheim (DE). **MÜLLER-HALANKE,
Michaela** [DE/DE]; Römerstr.6, 67308 Ottersheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIGMENT PREPARATIONS IN PELLET FORM

(54) Bezeichnung: PIGMENTZUBEREITUNGEN IN TABLETTENFORM

(57) Abstract: Pigment preparations in pellet form, which can be obtained by dry mixing of a solid pigment preparation (A) with a pellet disintegrating agent (B) and, if desired, one or more further auxiliaries from the group consisting of mould release agents (C), binders (D) and water-soluble surface-active additives (E) without particle comminution and subsequent compaction.

(57) Zusammenfassung: Pigmentzubereitungen in Tablettenform, erhältlich durch trockenes Mischen einer festen Pigmentzubereitung (A) mit einem Tablettensprengmittel (B) und gewünschtenfalls einem oder mehreren weiteren Hilfsmitteln aus der Gruppe der Trennmittel (C), Bindemittel (D) und wasserlöslichen oberflächenaktiven Additive (E) ohne Teilchenzerkleinerung und anschließendes Kompaktieren.

WO 2008/012245 A2

Pigmentzubereitungen in Tablettenform

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentzubereitungen in Tablettenform, erhältlich durch trockenes Mischen einer festen Pigmentzubereitung (A) mit einem Tabletten-
sprengmittel (B) und gewünschtenfalls einem oder mehreren weiteren Hilfsmittels aus
der Gruppe der Trennmittel (C), Bindemittel (D) und wasserlöslichen oberflächenakti-
ven Additive (E) ohne Teilchenzerkleinerung und anschließendes Kompaktieren.
- 10 Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung der Pigmentzubereitungen in Tablet-
tenform und ihre Anwendung zur Einfärbung von Beschichtungssystemen, die als flüs-
sige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und or-
ganischen Lösungsmitteln enthalten, und zur Masseinfärbung von Holz- und Bau-
werkstoffen.
- 15 Feste Pigmentzubereitungen in Pulver- oder Granulatform, die in flüssigen Anwen-
dungsmedien durch Einrühren oder Schütteln verteilbar sind (sog. Stir-in-Pigmente),
gewinnen aufgrund ihrer leichteren Handhabbarkeit gegenüber flüssigen Pigmentzube-
reitungen zunehmend an Interesse. Für bestimmte Anwendungen, z.B. bei der Anwen-
dung in Baustoffen, ist es vorteilhaft, wenn die festen Pigmentzubereitungen in kom-
paktierter und damit besonders einfach zu dosierender Form als Tabletten (Briketts)
vorliegen.
- 25 In der CH-A-630 401 werden Pigmenttabletten beschrieben, die ein in wäßrigem Medi-
um mit Polyacrylsäuresalzen belegtes Pigment und eine Säure/Carbonat-Gemischs als
Sprengmittel enthalten und durch feines Mahlen der trockenen Mischung aus dem be-
legten Pigment und dem Sprengmittel und anschließende Tablettierung hergestellt
werden.
- 30 Die aus der JP-A-03-221570 bekannten Pigmenttabletten werden ebenfalls durch tro-
ckenes Vermahlen des mit oberflächenaktivem Additiv belegten Pigments mit einem
Säure/Carbonat-Sprengmittel und Tablettierung des Mahlguts erhalten.
- 35 In der DE-A-197 31 698 werden Pigmenttabletten und -briketts beschrieben, die nicht
auf einer Pigmentzubereitung basieren und durch Mischen des unbelegten Pigments
mit Trenn-, Netz-, Binde- und/oder Sprengmittel und Kompaktierung hergestellt wer-
den.
- 40 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Pigmentzubereitungen in Tablettenform be-
reitzustellen, die sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere
leichte Dosierbarkeit und gleichzeitig leichte Verteilbarkeit in den Anwendungsmedien,
auszeichnen.

Demgemäß wurden Pigmentzubereitungen in Tablettenform gefunden, welche durch trockenes Mischen einer festen Pigmentzubereitung (A) mit einem Tablettensprengmittel (B) und gewünschtenfalls einem oder mehreren weiteren Hilfsmitteln aus der Gruppe der Trennmittel (C), Bindemittel (D) und wasserlöslichen oberflächenaktiven Additive (E) ohne Teilchenzerkleinerung und anschließendes Kompaktieren erhältlich sind.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich aufgrund ihrer Tablettenform durch besonders einfache Handhabbarkeit aus. Sie sind leicht und staubfrei dosierbar und zeigen überraschenderweise trotz der vorgenommenen Kompaktierung die Stir-in-Eigenschaften der zugrundeliegenden Pigmentzubereitungen.

Die Form und Größe der Tabletten kann an den jeweiligen Anwendungszweck angepaßt werden. Bei runden Tabletten liegen geeignete Durchmesser z.B. im Bereich von 0,2 bis 3 cm, die Höhe der Tabletten beträgt üblicherweise 0,2 bis 1 cm. Selbstverständlich können die Tabletten auch eine andere Form, beispielsweise eine brikettartige Form aufweisen. Diese Formen sollen erfindungsgemäß von dem Begriff "Tabletten" umfaßt sein.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Tablettenform enthalten als wesentliche Bestandteile feste Pigmentzubereitungen (A) sowie für Tabletten übliche Hilfsmittel.

Die festen Pigmentzubereitungen (A) weisen dabei typischerweise folgende Bestandteile auf:

- (A1) 40 bis 90 Gew.-% einer farbgebenden Komponente, die
 - (A1.1) 5 bis 100 Gew.-% eines Pigments und
 - (A1.2) 0 bis 95 Gew.-% eines keine Eigenfarbe aufweisenden Füllstoffs enthält,
- und
- (A2) 10 bis 60 Gew.-% eines wasserlöslichen oberflächenaktiven Additivs.

Die farbgebende Komponente (A1) der Pigmentzubereitungen (A) basiert auf einem Pigment (A1.1), das in Kombination mit einem keine Eigenfarbe aufweisenden Füllstoff (A1.2) vorliegen kann.

Selbstverständlich können auch Mischungen mehrerer Komponenten (A1.1) und/oder (A1.2) vorliegen. Dies gilt übrigens für alle Komponenten der festen Pigmentzubereitungen (A) wie auch der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Tablettenform

Als Pigment (A1.1) können in den Pigmentzubereitungen (A) anorganische oder organische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Pigmentzubereitungen

auch Mischungen verschiedener anorganischer oder verschiedener organischer Pigmente oder Mischungen von anorganischen und organischen Pigmenten enthalten.

Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben dementsprechend
5 üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis 5 µm.

Als anorganische Pigmente können Bunt-, Schwarz- und Weißpigmente (Farbpigmente) sowie Glanzpigmente eingesetzt werden. Typische organische Pigmente sind Bunt- und Schwarzpigmente.
10

Geeignete organische Pigmente sind z.B.:

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 und 67;
15 C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 und 251;
20 C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 und 191;
C.I. Pigment Violet 32;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 und 72;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106,
25 113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 und 188;
- Disazokondensationspigmente: C.I. Pigment Yellow 93, 95 und 128;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242 und 262;
C.I. Pigment Brown 23 und 41;
- 30 - Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;
C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108;
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49;
35 C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Diketopyrrolopyrrolpigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und 272;
- 40 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
C.I. Pigment Blue 80;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;

- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 61 und 69;
C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 5 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257;
C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 und 177;
C.I. Pigment Green 8;
- 10 - Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43;
C.I. Pigment Red 194;
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 und 224;
C.I. Pigment Violet 29;
- 15 - Phthalocyaninpigmente: 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: C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;
- 20 - Pyrazolochinazonpigmente: C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;
- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181;
C.I. Pigment Violet 38;
- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
- 25 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);
- 30 - C.I. Pigment Brown 22.

Beispiele für geeignete anorganische Pigmente sind:

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid;
35 Zinksulfid, Lithopone;
- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment
40 Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün;
Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36; C.I. Pigment Blue 72);
Ultramarinblau; Manganblau;

- 5 Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;
Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- 10 Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;
Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75);
- 15 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien

20 Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

In den Pigmentzubereitungen (A) kann das Pigment (A1.1) in Kombination mit einem keine Eigenfarbe aufweisenden, insbesondere anorganischen Füllstoff (A1.2) enthalten

25 sein.

Diese farblosen oder weißen Füllstoffe (A1.2) weisen in der Regel einen Brechungsindex $\leq 1,7$ auf. Beispielsweise beträgt der Brechungsindex von Kreide 1,55, von Baryt 1,64, von Kaolin 1,56, von Talk 1,57, von Glimmer 1,58 und von Silikaten 1,55.

30

Die Füllstoffe (A1.2) sind wie die Pigmente (A1.1) im Anwendungsmedium unlöslich und stammen insbesondere aus den folgenden chemischen Klassen, wobei sowohl Produkte natürlicher Herkunft als auch Produkte synthetischer Herkunft beispielhaft

35

- Oxide und Hydroxide:
natürlich: Aluminiumoxid und Magnesiumoxid;
synthetisch: Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid;
- Siliciumdioxid und Silikate:
40 natürlich: Quarz, Christobalit, Kieselgur, Talk, Kaolin, Kieselerde, Glimmer, Wollastonit und Feldspat;

synthetisch: pyrogene Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Alumosilikate und calcinierte Alumosilikate;

- Carbonate:

natürlich: Calcium- und Magnesiumcarbonate, wie Calcit, Kreide, Dolomit und Magnesit;

synthetisch: gefälltes Calciumcarbonat;

- Sulfate:

natürlich: Barium- und Calciumsulfate, wie Baryt und Gips;

synthetisch: gefälltes Bariumsulfat.

Die Füllstoffe (A1.2) können die unterschiedlichsten Teilchenformen aufweisen. Beispielsweise kann es sich um Kugeln, Würfel, Plättchen oder Fasern handeln. Füllstoffe auf natürlicher Basis haben üblicherweise Teilchengrößen im Bereich von etwa 1 bis 300 μm . So weisen Handelsprodukte auf Basis natürlicher Kreide z.B. einen d_{50} -Wert von in der Regel 1 bis 160 μm auf. Teilchengrößen unter 1 μm liegen in der Regel nur bei synthetisch insbesondere durch Fällverfahren hergestellten Füllstoffen vor.

Bevorzugte Füllstoffe (A1.2) sind Carbonate und Sulfate, wobei natürliche und gefällte Kreide sowie Bariumsulfat besonders bevorzugt sind. Diese Produkte sind im Handel z.B. unter den Namen Omyacarb[®] und Omyalite[®] (Fa. Omya) und Blanc fixe (Fa. Sachtleben) erhältlich.

Die farbgebende Komponente (A1) der Pigmentzubereitungen (A) enthält 5 bis 100 Gew.-% Pigment (A1.1) und 0 bis 95 Gew.-% Füllstoff (A1.2).

Als Komponente (A2) enthalten die Pigmentzubereitungen (A) mindestens ein wasserlösliches oberflächenaktives Additiv.

Inbesondere eignen sich hier nichtionische und/oder anionische wasserlösliche oberflächenaktive Additive.

Besonders geeignete nichtionische Additive (A2) basieren auf Polyethern (Additive (A2.1)).

Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, bevorzugt C₂-C₄-Alkylenoxiden und phenylsubstituierten C₂-C₄-Alkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden, Polypropylenoxiden und Poly(phenylethylenoxiden), sind hier vor allem Blockcopolymerisate, insbesondere Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke oder Poly(phenylethylenoxid)- und Polyethylenoxidblöcke aufweisende Polymerisate, und auch statistische Copolymerisate dieser Alkylenoxide geeignet.

Diese Polyalkylenoxide können durch Polyaddition der Alkylenoxide an Startermoleküle, wie gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole, gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Amine, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren und Carbonsäureamide sowie aromatische Carbonsäureamide und Sulfonsäureamide, hergestellt werden. Die aromatischen Startermoleküle können dabei durch C₁-C₂₀-Alkyl oder C₇-C₃₀-Aralkyl substituiert sein. Üblicherweise werden 1 bis 300 mol, bevorzugt 3 bis 150 mol, Alkylenoxid je mol Startermolekül eingesetzt, im Fall aromatischer Startermoleküle liegen die Alkylenoxidmengen vor allem bei 2 bis 100 mol, vorzugsweise bei 5 bis 50 mol und insbesondere bei 10 bis 30 mol.

Die Polyadditionsprodukte können eine terminale OH-Gruppe aufweisen oder endgruppenverschlossen sein, z.B. als C₁-C₆-Alkylether vorliegen.

Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome, und können unverzweigt, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein. Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol (Cetylalkohol), 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol (Stearylalkohol), 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole, wie C₈/C₁₀-, C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole, und Cyclopentanol und Cyclohexanol genannt. Von besonderem Interesse sind die gesättigten und ungesättigten Fettalkohole, die durch Fettspaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 200 bis 5 000 auf.

Als Beispiele für die obengenannten aromatischen Alkohole seien neben unsubstituiertem Phenol und α- und β-Naphthol auch die alkylsubstituierten Produkte, die insbesondere durch C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₄-C₁₂- bzw. C₁-C₄-Alkyl, substituiert sind, und die aralkylsubstituierten Produkte, insbesondere C₇-C₃₀-aralkylsubstituiertes Phenol, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol, sowie Bisphenol A und seine Umsetzungsprodukte mit Styrol, vor allem in den ortho-Positionen zu beiden OH-Gruppen durch insgesamt 4 Phenyl-1-ethylreste substituiertes Bisphenol A, genannt.

Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen. Besondere Bedeutung haben auch hier die gesättigten und ungesättigten Fettamine, die vorzugsweise 14 bis 20 C-Atome aufweisen. Als aromatische Amine seien beispielsweise Anilin und seine Derivate genannt.

Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich insbesondere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, die bevorzugt 14 bis 20 C-Atome enthalten, und hydrierte, teilhydrierte und

unhydrierte Harzsäuren sowie auch mehrwertige Carbonsäuren, z.B. Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure.

Geeignete Carbonsäureamide leiten sich von diesen Carbonsäuren ab.

5

Neben den Alkylenoxidaddukten an die einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

- 10 Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel $H_2N-(R^1-NR^2)_n-H$ (R^1 : C_2 - C_6 -Alkylen; R^2 : Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl; n : 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethyldiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-aminopropylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethyldiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.

- 20 Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymerisate an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymerisate auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1 000 bis 40 000, vorzugsweise 1 500 bis 30 000, auf.

25

- Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C_2 - C_6 -Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

30

- Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymerisate an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

35

- Die Blockcopolymerisate auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1 000 bis 20 000, vorzugsweise 1 000 bis 15 000, auf.

40

Derartige Alkylenoxiddblockcopolymerisate sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic[®], Pluronic[®] und Pluriol[®] (BASF), Atlas[®] (Uniquema), Emulgator WN und 386 (Lanxess) sowie Soprophor[®] (Rhodia) erhältlich.

- 5 Als Beispiele für die als Komponente (A2) besonders geeigneten wasserlöslichen anionischen oberflächenaktiven Mittel seien Additive auf Basis von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren (A2.2), Additive auf Basis von Polyurethanen (A2.3), Additive auf Basis von sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureestern der oben genannten Polyether (A2.4) und Additive auf
- 10 Basis von Polykondensationsprodukten von aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd (A2.5) genannt.

- Selbstverständlich können auch Mischungen mehrerer Additive (A2) verwendet werden, also sowohl Mischungen verschiedener nichtionischer Additive als auch Mischungen verschiedener anionischer Additive sowie Mischungen von nichtionischen und anionischen Additiven.
- 15

- Als anionische wasserlösliche oberflächenaktive Additive auf der Basis von Polymerisaten ungesättigter Carbonsäuren (A2.2) eignen sich insbesondere Additive aus der
- 20 Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die keine Säurefunktion enthaltende Vinylmonomere zusätzlich einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte.

- 25 Als Beispiele für die carboxylgruppenhaltigen Monomere und die Vinylmonomere seien genannt:

- Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure;
- 30 - Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuremonoester, Maleinsäuremonoamide, Umsetzungsprodukte von Maleinsäure mit Diaminen, die zu aminoxidgruppenhaltigen Derivaten oxidiert sein können, und Fumarsäure, wobei Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäuremonoamide bevorzugt sind;
- 35 - Vinylaromaten, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol; Ethylen, Propylen, Isobuten, Diisobuten und Butadien; Vinylether, wie Polyethylenglykolmonovinylether;

- Vinylester linearer oder verzweigter Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat und Vinylpropionat; Alkylester und Arylester ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Lauryl- und Hydroxyethyl-
- 40

(meth)acrylat sowie Phenyl-, Naphthyl- und Benzyl(meth)acrylat; Dialkylester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-, Dibutyl-, Dipentyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Dinonyl-, Dilauryl- und Di-2-hydroxyethylmaleinat und -fumarat; Vinylpyrrolidon; Acrylnitril und Methacrylnitril, wobei Styrol, Isobuten, Diisobuten, Acrylsäureester und Polyethylenglykolmonovinylether bevorzugt sind.

Als Beispiele für bevorzugte Homopolymerisate dieser Monomere sind insbesondere Polyacrylsäuren zu nennen.

10

Die Copolymerisate der genannten Monomere können aus zwei oder mehreren, insbesondere drei verschiedenen Monomeren aufgebaut sein. Es können statistische Copolymerisate, alternierende Copolymerisate, Blockcopolymerisate und Pfropfcopolymerisate vorliegen. Als bevorzugte Copolymerisate seien Styrol/Acrylsäure-, Acrylsäure-/Maleinsäure-, Acrylsäure/Methacrylsäure-, Butadien/Acrylsäure-, Isobuten/Maleinsäure-, Diisobuten/Maleinsäure- und Styrol/Maleinsäure-Copolymerisate, die jeweils als zusätzliche Monomerbestandteile Acrylsäureester und/oder Maleinsäureester enthalten können, genannt.

Vorzugsweise liegen die Carboxylgruppen der nicht alkoxylierten Homo- und Copolymerisate zumindest teilweise in Salzform vor, um Wasserlöslichkeit zu gewährleisten. Geeignet sind beispielsweise die Alkalimetallsalze, wie Natrium- und Kaliumsalze, und die Ammoniumsalze.

Üblicherweise weisen die nicht alkoxylierten polymeren Additive (A2.2) mittlere Molekulargewichte M_w von 900 bis 250 000 auf. Die für die einzelnen Polymerisate besonders geeigneten Molekulargewichtsbereiche hängen naturgemäß von deren Zusammensetzung ab. Im folgenden werden für verschiedene Polymerisate beispielhaft Molekulargewichtsangaben gemacht: Polyacrylsäuren: M_w von 900 bis 250 000; Styrol/Acrylsäure-Copolymerisate: M_w von 1 000 bis 50 000; Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymerisate: M_w von 1 000 bis 250 000; Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisate: M_w von 2 000 bis 70 000.

Neben diesen Homo- und Copolymerisaten selbst sind auch ihre Alkoxylierungsprodukte als Additive (A2.2) von besonderem Interesse.

Hierbei handelt es sich vor allem um die teilweise bis (soweit dies möglich ist) vollständig mit Polyetheralkoholen veresterten Polymerisate. In der Regel beträgt der Veresterungsgrad dieser Polymerisate 30 bis 80 mol-%.

40

Für die Veresterung geeignet sind insbesondere die Polyetheralkohole selbst, vorzugsweise Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, sowie deren einseitig end-

gruppenverschlossene Derivate, vor allem die entsprechenden Monoether, wie Mono-
arylether, z.B. Monophenylether, und insbesondere Mono-C₁-C₂₆-alkylether, z.B. mit
Fettalkoholen veretherte Ethylen- und Propylenglykole, und die Polyetheramine, die
z.B. durch Umwandlung einer terminalen OH-Gruppe der entsprechenden Polyetheral-
kohole oder durch Polyaddition von Alkylenoxiden an vorzugsweise primäre aliphati-
sche Amine herstellbar sind. Bevorzugt sind dabei Polyethylenglykole, Polyethylengly-
kolmonoether und Polyetheramine. Die mittleren Molekulargewichte M_n der verwen-
deten Polyetheralkohole und ihrer Derivate liegen üblicherweise bei 200 bis 10 000.

10 Durch Steuerung des Verhältnisses von polaren zu unpolaren Gruppen können die
oberflächenaktiven Eigenschaften der Additive (A2.2) gezielt eingestellt werden.

Derartige anionische oberflächenaktive Additive (A2.2) sind ebenfalls bekannt und im
Handel z.B. unter den Namen Sokalan[®] (BASF), Joncryl[®] (Johnson Polymer),
15 Alcosperse[®] (Alco), Geropon[®] (Rhodia), Good-Rite[®] (Goodrich), Neoresin[®] (Avecia),
Orotan[®] und Morez[®] (Rohm & Haas), Disperbyk[®] (Byk) sowie Tegospers[®] (Gold-
schmidt) erhältlich.

Als anionische oberflächenaktive Additive können diese Pigmentzubereitungen weiter-
20 hin Additive auf Polyurethanbasis (A2.3) enthalten.

Der Begriff Polyurethan umfaßt dabei nicht nur die reinen Umsetzungsprodukte von
mehrwertigen Isocyanaten (A2.3a) mit isocyanatreaktive Hydroxygruppen enthaltenden
organischen Verbindungen (A2.3b), sondern auch solche Umsetzungsprodukte, die
25 durch den Zusatz von weiteren isocyanatreaktiven Verbindungen, z.B. von primäre
oder sekundäre Aminogruppen tragenden Carbonsäuren, zusätzlich funktionalisiert
sind.

Diese Additive zeichnen sich gegenüber anderen oberflächenaktiven Additiven durch
30 ihre geringe Ionenleitfähigkeit und ihren neutralen pH-Wert aus.

Als mehrwertige Isocyanate (A2.3a) für die Herstellung der Additive (A2.3) eignen sich
insbesondere Diisocyanate, es können aber auch Verbindungen mit drei oder vier Iso-
cyanatgruppen eingesetzt werden. Es können sowohl aromatische als auch aliphati-
sche Isocyanate verwendet werden.

Als Beispiele für bevorzugte Di- und Triisocyanate seien aufgeführt: 2,4-Toluylendiiso-
cyanat (2,4-TDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), para-Xylylendiisocyanat,
1,4-Diisocyanatobenzol, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 2,4'-Diphenylmethan-
diisocyanat (2,4'-MDI) und Triisocyanatotoluol sowie Isophorondiisocyanat (IPDI),
40 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendi-
isocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 2,2-Bis(4-isocyanatocyclohexyl)propan, Tri-

methylnhexandiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- und 2,2,4-Trimethylnhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat, cis-Cyclohexan-1,4-diisocyanat, trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

5

Selbstverständlich können auch Mischungen von Isocyanaten (A2.3a) verwendet werden. Beispielhaft seien hier genannt: Mischungen von Strukturisomeren von 2,4-Toluylendiisocyanat und Triisocyanatotoluol, z.B. Mischungen aus 80 mol-% 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 mol-% 2,6-Toluylendiisocyanat; Mischungen aus cis- und trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat; Mischungen von 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat mit aliphatischen Diisocyanaten, wie Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

10

Als isocyanatreaktive organische Verbindungen (A2.3b) eignen sich bevorzugt Verbindungen mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Hydroxygruppen pro Molekül. Geeignet als Verbindung (A2.3b) sind jedoch auch Verbindungen, die nur eine isocyanatreaktive Hydroxygruppe pro Molekül aufweisen. Diese monofunktionalisierten Verbindungen können die mindestens zwei isocyanatreaktiven Hydroxygruppen pro Molekül enthaltenden Verbindungen bei der Umsetzung mit dem Polyisocyanat (A2.3a) teilweise oder auch ganz ersetzen.

15

20

Im folgenden werden Beispiele für besonders bevorzugte isocyanatreaktive Verbindungen (A2.3b) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Hydroxygruppen pro Molekül aufgeführt.

25

Dabei handelt es sich um Polyetherdiole, Polyesterdiole, Polyesterdiole auf Lactonbasis, Diole und Triole mit bis zu 12 C-Atomen, Dihydroxycarbonsäuren, Dihydroxysulfonsäuren, Dihydroxyphosphonsäuren, Polycarbonatdiole, Polyhydroxyolefine und Polysiloxane mit im Mittel mindestens zwei Hydroxygruppen pro Molekül.

30

Geeignete Polyetherdiole (A2.3b) sind beispielsweise Homo- und Copolymerisate von C₂-C₄-Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid und/oder Epichlorhydrin, die in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, z.B. Bortrifluorid, erhältlich sind. Weiterhin geeignete Polyetherdiole sind durch (Co)Polymerisation dieser Verbindungen in Gegenwart eines Starters mit mindestens zwei aciden Wasserstoffatomen, z.B. von Wasser, Ethylenglykol, Thioglykol, Mercaptoethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Ethylendi-

35

amin, Anilin oder 1,2-Di-(4-Hydroxyphenyl)propan, zu erhalten.

Beispiele für besonders geeignete Polyetherdiole (A2.3b) sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und Polytetrahydrofuran sowie Copolymerisate davon.

40

Das Molekulargewicht M_n der Polyetherdiole beträgt bevorzugt 250 bis 5 000, besonders bevorzugt 500 bis 2 500.

- 5 Als isocyanatreaktive Verbindung (A2.3b) geeignete Polyesterdiole (Hydroxypolyester) sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Polyesterdiole (A2.3b) sind die Umsetzungsprodukte von Diolen mit Dicarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, z.B. Anhydriden oder Dimethylestern.

- 10 Als Dicarbonsäuren eignen sich gesättigte und ungesättigte aliphatische sowie aromatische Dicarbonsäuren, die zusätzliche Substituenten, wie Halogen, tragen können. Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäuren sind gesättigte unverzweigte α,ω -Dicarbonsäuren, die 3 bis 22, vor allem 4 bis 12 C-Atome enthalten.

- 15 Beispiele für besonders geeignete Dicarbonsäuren sind: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Terephthalsäure, Terephthalsäuredimethylester und Isophthalsäuredimethylester.
- 20

- Als Diole eignen sich insbesondere gesättigte und ungesättigte aliphatische und cycloaliphatische Diole. Die besonders bevorzugten aliphatischen α,ω -Diole sind unverzweigt und weisen 2 bis 12, insbesondere 2 bis 8, vor allem 2 bis 4 C-Atome auf. Bevorzugte cycloaliphatische Diole leiten sich von Cyclohexan ab.
- 25

- Beispiele für besonders geeignete Diole sind: Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propan diol, 1,4-Butandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, cis- und trans-But-2-en-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol und cis- und trans-1,4-Di(hydroxymethyl)cyclohexan.
- 30

Das Molekulargewicht M_n der Polyesterdiole liegt bevorzugt bei 300 bis 5 000.

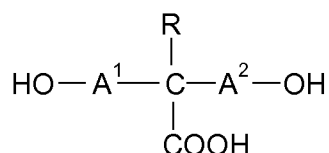
- 35 Als isocyanatreaktive Verbindung (A2.3b) geeignete Polyesterdiole auf Lactonbasis basieren insbesondere auf aliphatischen gesättigten unverzweigten ω -Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 22, bevorzugt 4 bis 8 C-Atomen. Es eignen sich auch verzweigte ω -Hydroxycarbonsäuren, bei denen ein oder mehrere $-\text{CH}_2$ -Gruppen in der Alkylenkette durch $-\text{CH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})-$ ersetzt sind.

- 40 Beispiele für bevorzugte ω -Hydroxycarbonsäuren sind γ -Hydroxybuttersäure und δ -Hydroxyvaleriansäure.

Selbstverständlich eignen sich auch die oben genannten Diole als isocyanatreaktive Verbindungen (A2.3b), wobei dieselben Bevorzugungen wie oben gelten.

- 5 Ebenfalls als isocyanatreaktive Verbindungen (A2.3b) geeignet sind Triole, die insbesondere 3 bis 12, vor allem 3 bis 8 C-Atome aufweisen. Beispiel für ein besonders geeignetes Triol ist Trimethylolpropan.

- 10 Als isocyanatreaktive Verbindungen (A2.3b) geeignete Dihydroxycarbonsäuren sind insbesondere aliphatische gesättigte Dihydroxycarbonsäuren, die vorzugsweise 4 bis 14 C-Atome enthalten, besonders geeignet. Ganz besonders geeignet sind Dihydroxycarbonsäuren der Formel



- 15 in A¹ und A² gleiche oder verschiedene C₁-C₄-Alkylreste bedeuten und R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

- 20 Besonders bevorzugtes Beispiel für diese Dihydroxycarbonsäuren ist Dimethylolpropionsäure (DMPA).

- Weiterhin eignen sich als isocyanatreaktive Verbindungen (A2.3b) die entsprechenden Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren, wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

- 25 Der Begriff Dihydroxycarbonsäure soll dabei auch Verbindungen umfassen, die mehr als eine Carboxylfunktion (bzw. Anhydrid- oder Esterfunktion) enthalten. Solche Verbindungen sind durch Umsetzung von Dihydroxyverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden, wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid, im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich und
30 weisen vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 10 000 auf.

- Als Beispiele für geeignete Polycarbonatdiole (A2.3b) sind die Umsetzungsprodukte von Phosgen mit einem Überschuß an Diolen, insbesondere unverzweigten gesättigten aliphatischen α,ω-Diolen mit 2 bis 12, insbesondere 2 bis 8, vor allem 2 bis 4 C-
35 Atomen zu nennen.

Als isocyanatreaktive Verbindung (A2.3b) geeignete Polyhydroxyolefine sind vor allem α,ω-Dihydroxyolefine, wobei α,ω-Dihydroxybutadiene bevorzugt sind.

Die weiterhin als isocyanatreaktive Verbindung (A2.3b) geeigneten Polysiloxane enthalten im Mittel mindestens zwei Hydroxygruppen pro Molekül. Besonders geeignete Polysiloxane weisen im Mittel 5 bis 200 Si-Atome (Zahlenmittel) auf und sind vor allem mit C₁-C₁₂-Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen, substituiert.

5

Als Beispiele für isocyanatreaktive Verbindungen (A2.3b), die nur eine isocyanatreaktive Hydroxygruppe aufweisen, seien insbesondere aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Monohydroxycarbonsäuren und -sulfonsäuren genannt.

- 10 Die Additive auf Polyurethanbasis (A2.3) werden durch Umsetzung der Verbindungen (A2.3a) und (A2.3b) hergestellt, wobei das Molverhältnis von (A2.3a) zu (A2.3b) in der Regel 2 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 1,2 : 1 bis 1 : 1,2, beträgt.

- 15 Dabei ist es möglich, neben den vorstehend genannten isocyanatreaktiven Verbindungen (A2.3b) weitere Verbindungen mit isocyanatreaktiven Gruppen zuzusetzen, beispielsweise Dithiole, Thioalkohole, wie Thioethanol, Aminoalkohole, wie Ethanolamin und N-Methylethanolamin, oder Diamine, wie Ethylendiamin, und dadurch Polyurethane herzustellen, die neben den Urethangruppen noch Isocyanuratgruppen, Allophanatgruppen, Harnstoffgruppen, Biuretgruppen, Uretidiongruppen oder Carbodiimidgruppen tragen. Weitere Beispiele für solche isocyanatreaktiven Verbindungen sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren, die mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

- 25 Selbstverständlich können auch entsprechende nur eine isocyanatreaktive Gruppe aufweisende Verbindungen, beispielsweise Monoalkohole, primäre und sekundäre Monoamine, Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren und Mercaptane, zugesetzt werden. Übliche Einsatzmengen liegen bei bis zu 10 mol-%, bezogen auf (A2.3a).

- 30 Vorzugsweise liegen die Carboxylgruppen der Umsetzungsprodukte (A2.3) zumindest teilweise in Salzform vor, um Wasserlöslichkeit zu gewährleisten. Geeignet sind beispielsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- und Kaliumsalze, und Ammoniumsalze.

- Üblicherweise weisen die Additive (A2.3) mittlere Molekulargewichte M_w von 500 bis 250 000 auf.

35

Durch Steuerung des Verhältnisses von polaren zu unpolaren Gruppen können die oberflächenaktiven Eigenschaften der Additive (A2.3) gezielt eingestellt werden.

- 40 Derartige anionische oberflächenaktive Additive (A2.3) sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Borch[®] GEN SN95 (Borchers) erhältlich.

Wasserlösliche anionische oberflächenaktive Additive auf der Basis von sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureestern von Polyethern (A2.4) basieren insbesondere auf den Umsetzungsprodukten der oben aufgeführten Polyether (A2.1) mit Phosphorsäure, Phosphorpentoxid und Phosphonsäure bzw. Schwefelsäure und Sulfonsäure. Hierbei werden die Polyether in die entsprechenden Phosphorsäuremono- oder -diester und Phosphonsäureester bzw. die Schwefelsäuremonoester und Sulfonsäureester überführt. Diese sauren Ester liegen bevorzugt in Form wasserlöslicher Salze, insbesondere als Alkalimetallsalze, vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze vor, sie können jedoch auch in Form der freien Säuren eingesetzt werden.

Bevorzugte Phosphate und Phosphonate leiten sich vor allem von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten, Fett- und Oxoalkoholen, Alkylphenolen, Fettaminen, Fettsäuren und Harzsäuren ab, bevorzugte Sulfate und Sulfonate basieren insbesondere auf alkoxylierten, vor allem ethoxylierten, Fettalkoholen, Alkylphenolen und Aminen, auch mehrwertigen Aminen, wie Hexamethyldiamin.

Derartige anionische oberflächenaktive Additive (A2.4) sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Nokal[®] (BASF), Tamol[®] (BASF), Crodafos[®] (Croda), Rhodafac[®] (Rhodia), Maphos[®] (BASF), Texapon[®] (Cognis), Empicol[®] (Albright & Wilson), Matexil[®] (ICI), Soprophor[®] (Rhodia) und Lutensit[®] (BASF) erhältlich.

Wasserlösliche anionische Additive auf Basis von aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd (A2.5) basieren insbesondere auf Naphthalinsulfonsäure und werden ebenfalls vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Natriumsalz, eingesetzt. Ihr mittleres Molekulargewicht Mw liegt üblicherweise bei 4 000 bis 15 000.

Die Additive (A2.5) sind ebenfalls bekannt und z.B. im Handel unter dem Namen Tamol[®] (BASF) erhältlich.

Bevorzugte Pigmentzubereitungen (A) enthalten 45 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-%, der farbgebenden Komponente (A1) und 10 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, wasserlösliches oberflächenaktives Additiv als Komponente (A2).

Die festen Pigmentzubereitungen (A) werden typischerweise hergestellt, indem man das Pigment (A1.1) zunächst in wässriger, zumindest einen Teil des Additivs (A2) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft, gewünschtenfalls einen Füllstoff (A1.2) vor oder nach der Naßzerkleinerung des Pigments (A1.1) der Suspension zusetzt und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (A2), trocknet.

Das Pigment (A1.1) kann hierbei als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden.

5 Bei dem eingesetzten Pigment (A1.1) handelt es sich vorzugsweise um ein gefinishtes Produkt, d.h. die Primärkorngröße des Pigments ist bereits auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish empfiehlt sich insbesondere bei organischen Pigmenten, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware in der Regel nicht direkt für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmenten, z.B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die Einstellung der Primärkorngröße
10 auch bei der Pigmentsynthese erfolgen, so daß die anfallenden Pigmentsuspensionen direkt beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

Da das gefinishte Pigment (A1.1) bei der Trocknung bzw. auf dem Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es in wäßriger Suspension einer Naßzerkleinerung, z.B. einer Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.
15

Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des in der fertigen Pigmentzubereitung (A) enthaltenen Additivs (A2) anwesend sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (A2) vor der Naßzerkleinerung zu.
20

Um eine möglichst homogene Verteilung des eventuell ebenfalls einen Bestandteil der Pigmentzubereitungen bildenden Oxidationsschutzmittels (A3) zu erreichen, wird dieses zweckmäßigerweise auch vor der Naßzerkleinerung zugegeben.

25 Kommt ein Füllstoff (A1.2) zum Einsatz, so kann er vor oder nach der Naßzerkleinerung zugesetzt werden. Wenn er bereits die gewünschte Korngrößenverteilung aufweist, wird er vorzugsweise erst nach der Naßzerkleinerung des Pigments (A1.1) in der Pigmentsuspension dispergiert. Dies gilt insbesondere für Füllstoffe mit einer geringen Härte, wie Kreide, die bei der Mahlung des Pigments unerwünscht mitzerkleinert würden. Umgekehrt kann die noch erforderliche Zerkleinerung eines zu grobteiligen Füllstoffs vorteilhaft mit der Zerkleinerung des Pigments kombiniert werden.
30

Die als Basis für die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Tablettenform dienenden festen Pigmentzubereitungen (A) können abhängig von der jeweils gewählte Trocknungsart - Sprühgranulierung und Wirbelschichttrocknung, Sprühtrocknung, Trocknung im Schaufeltrockner, Eindampfen und anschließende Zerkleinerung - granulär bis pulverförmig sein.
35

Grobteilige Granulate mit mittleren Korngrößen von 50 bis 5 000 µm, insbesondere 100 bis 1 000 µm, ergeben sich bei Sprüh- und Wirbelschichtgranulierung, durch Sprühtrocknung werden üblicherweise Granulate mit mittleren Korngrößen < 20 µm erhalten.
40

Feinteilige Zubereitungen sind durch Trocknung im Schaufeltrockner und durch Eindampfen mit anschließender Mahlung erhältlich.

5 Die Sprühgranulierung wird vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durchgeführt. Die Suspension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Die Additive schmelzen bei den Trocknungstemperaturen auf und führen so zur Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit besonders glatter Oberfläche (BET-Werte von in der Regel $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

10 Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

15 Die Restfeuchte des hierbei erhaltenen Pigmentgranulats liegt bevorzugt bei < 5 Gew.-%.

Die festen Pigmentzubereitungen (A) sind z.B. in den älteren deutschen Patentanmeldungen 102005005975.9 sowie der dort zitierten Literatur beschrieben. Geeignete Pigmentzubereitungen (A) sind im Markt auch unter den Handelsnamen Xfast® und
20 Pigmosol® (BASF) sowie Leanyl® Gran und Levanox® Gran (Lanxess) erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Tablettenform enthalten in der Regel 10 bis 80 Gew.-% einer festen Pigmentzubereitung (A).

25 Weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Tablettenform ist ein Tablettensprengmittel (B).

Hierbei kann es sich um ein desintegrierendes, Wasser stark adsorbierendes Sprengmittel (B1) oder um ein gasbildendes Sprengmittel (B2) handeln, wobei die desintegrierenden Sprengmittel (B1) bevorzugt sind.
30

Beispiele für geeignete desintegrierende Sprengmittel (B1) sind Polyvinylpyrrolidone, Stärke, Cellulosederivate und Dextrane, wobei Polyvinylpyrrolidone (z.B. Kollidon® CL (BASF)) besonders geeignet sind.
35

Gasbildende Sprengmittel (B2) sind typischerweise Kombinationen schwacher Säuren, wie Ascorbinsäure, Tartarsäure, Citrussäure und Borsäure, mit wasserlöslichen Carbonaten oder insbesondere wasserlöslichen Hydrogencarbonaten.

40 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen an einem Sprengmittel aus der Gruppe (B1) liegt im allgemeinen bei 10 bis 40 Gew.-%, während Sprengmittel der

Gruppe (B2) üblicherweise in Mengen von 0,9 bis 20 Gew.-% (0,1 bis 10 Gew.-% Säure und 0,8 bis 10 Gew.-% wasserlösliches (Hydrogen)Carbonat) eingesetzt werden.

- 5 Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen gewünschtenfalls noch bis zu 20 Gew.-% eines Trennmittels (C), bis zu 40 Gew.-% eines Bindemittels (D) und/oder bis zu 40 Gew.-% eines zusätzlichen oberflächenaktiven Additivs (Netzmittels) (E) enthalten.

- 10 Beispiele für geeignete Trennmittel (auch Entformungsmittel) (C) sind feinstverteiltes Siliciumdioxid (Aerosil® (Degussa)), Stearate und silikatische Füllstoffe, wie Talkum, Glimmer und Kaolin.

Beispiele für typische Bindemittel (D) sind Ligninsulfonat und Polyvinylalkohol.

- 15 Insbesondere die Netzmittel (E) werden typischerweise nur in Sonderfällen als zusätzliche Komponente in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten sein, insbesondere nur dann, wenn eine besondere Anpassung an das Anwendungsmedium erforderlich ist. Die bereits in den die Basis der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen bildenden festen Pigmentzubereitungen (A) enthaltenen oberflächenaktiven
- 20 Additive reichen im allgemeinen für die üblichen Anwendungszwecke aus. Diese Verträglichkeitshilfsmittel (E) sind vorzugsweise nicht klebend und neigen nicht zur Wasseraufnahme, geeignet sind z.B. Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Alkyl-naphthalinsulfonsäuren und modifizierte Polyacrylsäuren (Tamol®, Nekal® und Sokalan® (BASF)).

- 25 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Tablettenform können vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die feste Pigmentzubereitung (A) mit einem Tabletten-sprengmittel (B) und gewünschtenfalls einem oder mehreren weiteren Hilfsmitteln (C),
- 30 (D) und/oder (E) ohne Teilchenzerkleinerung trocken mischt und die erhaltene Mischung anschließend kompaktiert.

- Das Mischen der Komponenten (A) bis (E) kann dabei vorteilhaft in Fall-, Schaufel-, Schnecken-, Taumeln und Fluidmischern, wie Trommel-, Ring-, Beton-, Trog- und Teller-
- 35 lermischern, vorgenommen werden.

Die Kompaktierung bzw. Tablettierung kann dabei auf übliche Weise vorgenommen werden.

- 40 Die erfindungsgemäßen von Pigmentzubereitungen in Tablettenform eignen sich hervorragend zur Einfärbung von Beschichtungssystemen, die als flüssige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln

teilen enthalten, sowie zur Massgefärbung von Holz- und Bauwerkstoffen. Sie zeichnen sich hierbei insbesondere durch ihre sehr kompakte und damit besonders einfach zu dosierende Form und gleichzeitig durch ihre Stir-in-Eigenschaften aus.

- 5 Beispiele für einfärbbare Beschichtungssysteme sind: Lacke, z.B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke, strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Bautenaußen- als auch -innenbereich, z.B. Holzanstrichmittel, Kalkfarben, Leimfarben, Dispersionsfarben; Druckfarben, z.B. Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textildruckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-Jet-
- 10 Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentgranulat Wasser zugesetzt), z.B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips; Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z.B. Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise
- 15 in der Pharmaindustrie verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien, wobei Baustoffe besonders hervorzuheben sind.

Beispiele

- 20 Erfindungsgemäße Pigmentzubereitungen in Tablettenform wurden wie folgt hergestellt:
- 65,5 g einer festen Pigmentzubereitung (A), 30,0 g Kollidon[®] CL (B), 3,0 g Talkum (C) und 1,5 g Magnesiumstearat (C) wurden mit einem Labormixer Microton[®] MB 550 (Fa. Kinematica) etwa 10 s homogenisiert. In Beispiel wurden 60,0 g feste Pigmentzubereitung (A) und 5,5 g eines Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukts (E) eingesetzt, die weiteren Komponenten blieben unverändert.

- Die jeweils erhaltene Mischung wurde in einer Rundläuferpresse PH 100/6 (Korsch AG) unter Verwendung folgender Preßparameter zu Tabletten (Durchmesser: 2,5 cm; Höhe: 0,5 cm; Gewicht: 2,5 g) verpreßt:
- 30

Preßkraft: 4,0 kN

Gewicht: 2600 mg

- 35 Stempel: 25 mm facettiert, mit Teflon beschichtet
Umdrehungsgeschwindigkeit: 20 U/min
Temperatur: 24°C

Als Komponente (A) wurden dabei folgende festen Pigmentzubereitungen eingesetzt:

- 40 Beispiel 1: Xfast[®] Blau 7080
Beispiel 2: Xfast Rot 3860
Beispiel 3: Xfast Grün 8730

- Beispiel 4: Xfast Blau 7080
- Beispiel 5: Xfast Rot 3390
- Beispiel 6: Xfast Schwarz 0066
- Beispiel 7: Pigmosol[®] Blau 6900
- 5 Beispiel 8: Levanyl[®] Gran Schwarz

Die erhaltenen Tabletten zerfielen ohne größere mechanische Beanspruchung in Wasser, wässrigen Bindemitteln, Lacken, Druckfarben und Mörteln.

Patentansprüche

1. Pigmentzubereitungen in Tablettenform, erhältlich durch trockenes Mischen einer festen Pigmentzubereitung (A) mit einem Tablettensprengmittel (B) und ge-
wünschtenfalls einem oder mehreren weiteren Hilfsmitteln aus der Gruppe der
Trennmittel (C), Bindemittel (D) und wasserlöslichen oberflächenaktiven Additive
(E) ohne Teilchenzerkleinerung und anschließendes Kompaktieren.
2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, die als wesentliche Bestandteile
 - (A) 10 bis 99,5 Gew.-% einer festen Pigmentzubereitung,
 - (B) 0,5 bis 40 Gew.-% eines Tablettensprengmittels,
 - (C) 0 bis 20 Gew.-% eines Trennmittels,
 - (D) 0 bis 40 Gew.-% eines Bindemittels und
 - (E) 0 bis 40 Gew.-% eines zusätzlichen oberflächenaktiven Additivsenthalten.
3. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 2, die als Komponente (B) 10 bis 40 Gew.-% eines desintegrierenden Sprengmittels (B1) oder 0,9 bis 20 Gew.-% eines gasbildenden Sprengmittels (B2) enthalten.
4. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die feste Pigmentzubereitung (A) als wesentliche Bestandteile
 - (A1) 40 bis 90 Gew.-% einer farbgebenden Komponente, die
 - (A1.1) 5 bis 100 Gew.-% eines Pigments und
 - (A1.2) 0 bis 95 Gew.-% eines keine Eigenfarbe aufweisenden Füllstoffs enthält, und
 - (A2) 10 bis 60 Gew.-% eines wasserlöslichen oberflächenaktiven Additivsaufweist.
5. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die feste Pigmentzubereitung (A) durch Naßzerkleinerung eines Pigments (A1.1) in wäßriger, zumindest einen Teil eines wasserlöslichen oberflächenaktiven Additivs (A2) enthaltender Suspension, der gewünschtenfalls vor oder nach der Naßzerkleinerung des Pigments (A1.1) ein Füllstoff (A1.2) zugesetzt wurde, und, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (A2), Trocknung der Suspension hergestellt wurde.

6. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen in Tablettenform gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine feste Pigmentzubereitung (A) mit einem Tablettensprengmittel (B) und gewünschtenfalls einem oder mehreren weiteren Hilfsmitteln aus der Gruppe der Trennmittel (C), Bindemittel (D) und wasserlöslichen oberflächenaktiven Additive (E) ohne Teilchenzerkleinerung trocken mischt und die erhaltene Mischung anschließend kompaktiert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die feste Pigmentzubereitung (A) einsetzt, die als wesentliche Bestandteile
- (A1) 40 bis 90 Gew.-% einer farbgebenden Komponente, die
- (A1.1) 5 bis 100 Gew.-% eines Pigments und
- (A1.2) 0 bis 95 Gew.-% eines keine Eigenfarbe aufweisenden Füllstoffs enthält, und
- (A2) 10 bis 60 Gew.-% eines wasserlöslichen oberflächenaktiven Additivs aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die feste Pigmentzubereitung (A) herstellt, indem man ein Pigment (A1.1) einer Naßzerkleinerung in wäßriger, zumindest einen Teil eines Additivs (A2)) enthaltender Suspension unterwirft, einen gewünschtenfalls enthaltenen Füllstoff (A1.2) vor oder nach der Naßzerkleinerung des Pigments (A1.1) der Suspension zusetzt und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (A2), trocknet.
9. Verwendung von Pigmentzubereitungen in Tablettenform gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Einfärbung von Beschichtungssystemen, die als flüssige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln enthalten.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Beschichtungssystemen um Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben oder Tinten handelt.
11. Verwendung von Pigmentzubereitungen in Tablettenform gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Massefärbung von Holz- und Bauwerkstoffen.