



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 67/46
C 09 D 3/49

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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

642 101

⑳① Gesuchsnummer: 2721/78

⑳③ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑳② Anmeldungsdatum: 13.03.1978

⑳③ Priorität(en): 15.03.1977 DE 2711240

⑳⑦ Erfinder:
Volker Aign, Monheim (DE)
Karlheinz Wolf, Leverkusen (DE)
Reinhold Hörnle, Köln 80 (DE)
Norbert Pusch, Leverkusen 1 (DE)
Klaus Walz, Leverkusen 31 (DE)

⑳④ Patent erteilt: 30.03.1984

⑳⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.03.1984

⑳④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑳④ **Farbstoffdispersionen.**

⑳⑦ Die Farbstoffdispersionen enthalten wasserunlösliche Farbstoffe und wasserlösliche oxalkylierte Kondensationsprodukte. Letztere sind oxalkylierte Kondensationsprodukte aus a) Phenol oder C₆-C₁₂-Alkylphenol, b) C₆-C₂₀-Alkylamin oder Cyclohexylamin, c) Formaldehyd mit d) 10 bis 100 Mol Ethylenoxid.

Die Farbstoffdispersionen können zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Farbstoffdispersionen, die wasserunlösliche Farbstoffe und wasserlösliche oxalkylierte Kondensationsprodukte enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass sie oxalkylierte Kondensationsprodukte aus a) Phenol oder C₆-C₁₂-Alkylphenol, b) C₆-C₂₀-Alkylamin oder Cyclohexylamin, c) Formaldehyd mit d) 10 bis 100 Mol Äthylenoxid enthalten.

2. Farbstoffdispersionen gemäss Anspruch 1, die als wasserunlösliche Farbstoffe Pigmente, Dispersionsfarbstoffe und in Wasser schwer lösliche optische Aufheller enthalten.

3. Farbstoffdispersionen gemäss Anspruch 1, die 20-65 Gew.-% Farbstoff, 2-35 Gew.-% oxalkylierte Kondensationsprodukte, 0-20 Gew.-% nichtionogene oder anionische Tenside, 5-20 Gew.-% Wasserrückhaltungsmittel und 15-40 Gew.-% Wasser enthalten.

4. Farbstoffdispersionen gemäss Anspruch 1, die 30-50 Gew.-% Farbstoff, 4-15 Gew.-% oxalkylierte Kondensationsprodukte, 0-5 Gew.-% nichtionogene oder anionische Dispersionsmittel, 5-20 Gew.-% Wasserrückhaltungsmittel und 15-40 Gew.-% Wasser enthalten.

5. Verwendung der Farbstoffdispersionen gemäss Anspruch 1, zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien.

Gegenstand der Erfindung sind Farbstoffdispersionen, die wasserunlösliche Farbstoffe und wasserlösliche oxalkylierte Kondensationsprodukte enthalten. Ebenfalls bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffdispersionen zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien.

Die erfindungsgemässen Farbstoffdispersionen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie oxalkylierte Kondensationsprodukte aus a) Phenol oder C₆-C₁₂-Alkylphenol, b) C₆-C₂₀-Alkylamin oder Cyclohexylamin, c) Formaldehyd mit d) 10 bis 100 Mol Äthylenoxid enthalten.

Vorzugsweise sind in dem beschriebenen Kondensationsprodukt 15 bis 50 Mol Äthylenoxid enthalten. Die erfindungsgemässen Farbstoffdispersionen können ausserdem weitere übliche Zusatzstoffe wie Mittel, die das Eintrocknen verhindern, beispielsweise Formamid, Glykol oder Diglykol, anionische oder nichtionogene Tenside, beispielsweise Äthanolammonium-dodecylbenzolsulfonat oder oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids, wie sie z.B. bei N. Schönfeld beschrieben sind, vorzugsweise Äthylenoxid-Addukte an aromatische Oxiverbindungen, die durch Anlagerung von Styrol oder seine Derivate an Phenole erhalten werden, sowie Konservierungsmittel, beispielsweise Pentachlorphenolnatrium enthalten.

Als wasserunlösliche Farbstoffe kommen bevorzugt Pigmente, aber auch Dispersionsfarbstoffe und in Wasser schwer lösliche optische Aufheller in Frage.

Als Pigmente können sowohl organische Pigmente, z.B. Pigmente der Azo-, Anthrachinon-, Azaporphin-, Thioindigo- oder polycyclischen Reihe, ferner der Chinacridon-, Dioxazin-, Naphthalintetracarbonsäure- oder Perylentetracarbonsäure-Reihe wie sie aus Coulor-Index, 2. Auflage, bekannt sind, als auch anorganische Pigmente, wie Zinksulfide, Cadmiumsulfide oder -selenide, Ultramarin, Titandioxid, Eisenoxide, Nickel- oder Chromtitangelb, Chromoxide, Chrompigmente und Russ sowie deren Mischungen verwendet werden.

Die Dispersionsfarbstoffe gehören beispielsweise der Azo-, Anthrachinon-, Methin-, Chinophthalon- oder Aminocumarin-Reihe an, wie sie beispielsweise in Coulor-Index, 3. Auflage (1971), Band 2, Seite 2483 bis 2741 aufgeführt sind.

In Wasser schwerlösliche optische Aufheller gehören beispielsweise der Cumarin-, Stilben-, Naphthalimid- oder Carbestyryl-Reihe an.

Weiterhin sind als wasserunlösliche Farbstoffe insbesondere solche zu nennen, die bei 160 bis 220 °C sublimieren und üblicherweise im Transferdruck verwendet werden sowie sublimierbare Carbinolbasen und Carbinolbasenderivate von kationischen Farbstoffen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffdispersionen enthalten in der Regel 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% Farbstoff, 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% oxalkylierte Kondensationsprodukte, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% nichtionogene oder anionische Tenside, 5 bis 20 Gew.-% Wasserrückhaltungsmittel und 15 bis 40 Gew.-% Wasser, wobei sich die Zahlenangaben auf die Farbstoffdispersion beziehen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Farbstoffdispersionen kann z.B. durch Bearbeitung der Mischung in herkömmlichen Nasszerkleinerungsaggregaten, wie Knetern, Knetschnecken, Kugelmühlen, Rotor-Stator-Mühlen, Dissolvern, Korundscheibenmühlen, Schwingmühlen und mit besonderem Vorteil in schnelllaufenden Rührwerkskugelmühlen mit Mahlkörpern in der Grösse von 0,1 bis 100 mm Durchmesser erfolgen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffdispersionen sind universell einsetzbar und eignen sich hervorragend zur Herstellung von Dispersionsanstrichfarben auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetat-Copolymeren, Styrol-Butadien-Mischpolymerisaten, Polyvinylpropionaten, Acrylsäure- und Methacrylsäureesterpolymeren, verseiften Alkydharzen und Ölemulsionen; zur Herstellung von Tapetenanstrichfarben auf Basis von Cellulosederivaten die Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Carboxymethylcellulose und zur Herstellung von Druckfarben, die als Bindemittel vorwiegend verseifte Naturharze wie Schellack, verseifte wasserlösliche Kunstharze oder Acrylatbinderlösungen enthalten.

Gegenüber bekannten Farbstoffdispersionen, wie sie beispielsweise aus der DT-OS 2 421 606 bekannt sind, haben die erfindungsgemässen Farbstoffdispersionen den Vorteil der universelleren Einsetzbarkeit und der wesentlich niedrigeren Viskosität bei gleicher Farbstoffkonzentration. Überraschend bessere Eigenschaften werden insbesondere bei Dispersionsanstrichfarben auf Basis von (Meth-)Acrylat-nomo- und copolymerdispersionen (s. Karsten, Lackrohstoff-Tabellen, 5. Auflage, S. 258-265) wie Plextol® B 500 und Acronal® 290 D erzielt.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 48 Gew.-% Pigment Yellow 3 (Coulor-Index 11710), 8 Gew.-% des nachfolgend beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 0,5 Gew.-% Pentachlorphenolnatrium, 20 Gew.-% Äthylenglykol und 23 Gew.-% Wasser wird durch Rühren homogenisiert und anschliessend in einer kontinuierlich arbeitenden Rührwerkskörpermühle mit 55 Glasperlen von 0,3 bis 0,5 mm Durchmesser solange gemahlen, bis die durchschnittliche Teilchengrösse kleiner als 3 µ ist.

Zur Herstellung des oxalkylierten Kondensationsproduktes werden 99 g (1 Mol) Cyclohexylamin mit 5 g 20%iger Kalilauge und 100 g 30%igem Formaldehyd 3 Stunden unter Rühren auf 70 °C erwärmt, mit 220 g (1 Mol) Nonylphenol versetzt und weitere 5 Stunden auf 90 bis 100 °C erhitzt. Das entstandene ölige Reaktionsprodukt wird im Vakuum getrocknet, mit Natriummethylat versetzt, das durch Auflösen von 1,5 g Natrium in Methanol bereitete worden war, und auf 140 bis 150 °C erhitzt. Unter Stickstoffatmosphäre lässt man unter einem Überdruck von 1 bis 2 Atmosphären allmählich 1230 g (28 Mol) Äthylenoxid zulaufen. Unter schnellem Ver-

brauch des Äthylenoxids wird ein Polyglykoläther erhalten, der in Wasser klar löslich ist.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 38 Gew.-% Farbruss, 10 Gew.-% des nachfolgend oxalkylierten Kondensationsproduktes, 0,5 Gew.-% Pentachlorphenolnatrium, 15 Gew.-% Äthylenglykol und 36,5 Gew.-% Wasser wird wie in Beispiel 1 in einer Rührwerkskörpermühle gemahlen.

240 g (1 Mol) Hexadecylamin, 600 g Wasser und 10 g 40%ige Kalilauge wurden auf 60 °C erwärmt und dann mit 120 g 30%igem Formaldehyd versetzt. Das Gemisch wird 2 Stunden unter Rühren auf 70 bis 80 °C erwärmt, dann wird die untere wässrige Schicht abgetrennt, die ölige obere Schicht wird nach Waschen mit heissem Wasser mit 100 g Phenol und 20 g konzentrierter Salzsäure versetzt, nochmals auf eine Temperatur von 90 bis 95 °C erhitzt. Nachdem die wässrige Schicht wiederum abgetrennt worden ist, wird der verbliebene Anteil im Vakuum getrocknet, mit einer Lösung von 2,5 g Natrium in Methanol versetzt und bei 150 °C unter Druck mit 660 g (15 Mol) Äthylenoxid zur Reaktion gebracht.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 48 Gew.-% Pigment red 3 (Coulor-Index 12120), 8 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 0,5 Gew.-% Pentachlorphenolnatrium, 20 Gew.-% Äthylenglykol und 23,5 Gew.-% Wasser wird wie im Beispiel 1 in einer Rührwerkskörpermühle gemahlen.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 48 Gew.-% Pigment green 7 (Coulor-Index 74260), 6,5 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 6,5 Gew.-% des in Beispiel 2 beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 0,5 Gew.-% Pentachlorphenolnatrium, 20 Gew.-% Äthylenglykol und 18,5 Gew.-% Wasser wird wie in Beispiel 1 in einer Rührwerkskörpermühle gemahlen.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 36 Gew.-% Pigment Yellow 83 (1 Mol Dichlorbenzidin diazotiert und gekuppelt auf 2 Mol Acetessig-2,5-dimethoxy-4-chloranilid), 6 Gew.-% des in Beispiel 2 beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 5 Gew.-% eines Oxalkylierungsproduktes, das durch Kondensation von 2,9 Mol Styrol mit 1 Mol Phenol und nachfolgenden Äthoxylierung mit 27 Mol Äthylenoxid erhalten wird, 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Konservierungsmittels, 20 Gew.-% Äthylenglykol und 32,5 Gew.-% Wasser wird in einem Dispersionsknetter zu einem Pigmentteig geknetet, wobei man die Gesamtmenge an Emulgatoren vorlegt und den Pigmentanteil einträgt. Die Temperatur der Knetung wird unter evtl. Wasserzugabe bei etwa 70 °C gehalten. Nach 30 Minuten Knetdauer wird eine durchschnittliche Pigmentteilchengröße von unter 2 µ erhalten. Die Pigmentpaste kann unter Kneten mit Wasser und Diäthylenglykol weiter verdünnt werden.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 42 Gew.-% Pigment Yellow 16 (Coulor-Index 20040), 6 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 4 Gew.-% eines Alkylierungsproduktes, das durch Kondensation von 2,9 Mol Sty-

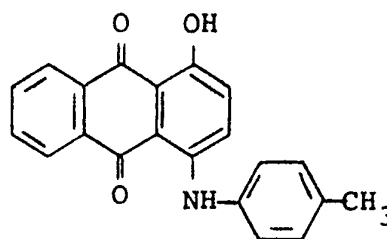
rol mit 1 Mol Phenol und nachfolgende Äthoxylierung mit 27 Mol Äthylenoxid erhalten wird, 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Konservierungsmittels, 20 Gew.-% Äthylenglykol und 27,5 Gew.-% Wasser wie in Beispiel 5 durch Knetung zu einem Pigmentteig formiert.

Beispiel 7

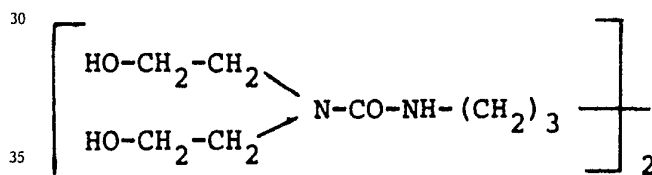
Eine Mischung aus 38,0 Gew.-% Farbruss, 7,0 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Konservierungsmittels, 20 Gew.-% Äthylenglykol und 34,5 Gew.-% Wasser wird wie in Beispiel 1 in einer Rührwerkskörpermühle gemahlen.

Beispiel 8

Eine Mischung aus 50,0 Gew.-% des Dispersionsfarbstoffes der Formel



10 Gew.-% des in Beispiel 2 beschriebenen oxalkylierten Kondensationsproduktes, 5,0 Gew.-% der Verbindung der Formel



zur Verhinderung des Eintrocknens, 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Konservierungsmittels und 34,5 Gew.-% Wasser wird durch Rühren homogenisiert und anschliessend in einer kontinuierlich arbeitenden Rührwerkskörpermühle wie in Beispiel 1 gemahlen.

Beispiel 9

Eine Mischung aus 11,1 kg 1%igem Ammoniakwasser, 18,0 kg Titandioxid-Pigment (Rutil-Typ) 15,0 kg Bariumsulfat-Pigment, 10,5 kg gemahlener Dolomit, 2,0 kg Talkum, 0,3 kg hochmolekulare Kieselsäure zur Verhinderung des Absetzens des Pigmentes im Teig, 0,1 kg eines handelsüblichen Konservierungsmittels, 0,2 kg Natriumhexamethaphosphat, 0,3 kg einer handelsüblichen Entschäumermischung, 0,5 kg eines nichtionischen Emulgators und 5,0 kg einer 3%igen wässrigen Lösung von Hydroxyäthylzellulose wird mit einem Schnellrührer homogenisiert. Danach wird über einen Einwalzenstuhl abgemahlen und mit 37 kg einer Acrylharzdispersion unter intensivem Rühren versetzt.

Durch Verrühren von 100 g dieser weissen Dispersionsbinderfarbe mit 0,1 bis 10 g einer nach Beispiel 1 bis 6 hergestellten Pigmentpräparation erhält man eine flockungsstabile Farbe. Streicht man diese Farbe mit einer 0,09 mm Rakel auf Papier auf, so erhält man eine deutlich höhere Farbstärke verglichen mit der analogen Dispersionsfarbe, die mit einem Farbteig gemäss DT-AS 2 421 606 in gleicher Konzentration hergestellt wurde.