



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 006 129 T2 2009.01.22**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 762 597 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 11/00 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 006 129.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 019 460.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.09.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.03.2007**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.01.2009**

(73) Patentinhaber:

Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(74) Vertreter:

Koepe & Partner Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:

**Kamikubo, Takashi, Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP;
Sai, Tetsuya, Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP**

(54) Bezeichnung: **Dispergiermittel für Pigmente, Pigmentzusammensetzung, Pigmentdispersion und Drucktinte, welche diese verwendet**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Bereich der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pigment-Dispergiermittel. Noch spezieller betrifft die Erfindung eine Pigment-Zubereitung, eine Pigment-Dispersion und eine Druck-Farbe, die das Pigment-Dispergiermittel enthalten.

2. Beschreibung des verwandten Standes der Technik

[0002] In einer Druck-Farbe, einem Farb-Überzug oder dergleichen ist ein Pigment in einem feinteiligen Zustand dispergiert, wodurch gedruckte Materialien oder mit einem Überzug versehene Gegenstände Eigenschaften wie beispielsweise einen klaren Farbton und Glanz haben. Wenn darüber hinaus das Pigment in einem stabilen Zustand dispergiert ist, verbessert sich das Fließverhalten der Druck-Farbe oder des Farb-Überzugs, was zu einer Verbesserung von Druckeigenschaften führt. Darüber hinaus können Arbeit und Energie während der Herstellung der Druck-Farbe oder des Farb-Überzugs merklich reduziert werden. Weiter ist eine Dispersion dann, wenn sie in einem stabilen Zustand vorliegt, allgemein exzellent hinsichtlich ihrer Lagerstabilität.

[0003] Das in der Druck-Farbe oder dem Farb-Überzug verwendete Pigment hat oft einen feinteiligen Teilchen-Durchmesser, um einen klareren Farbton zu realisieren. Wenn jedoch die Teilchen des Pigments fein sind, wird eine Aggregation zwischen den Pigment-Teilchen stark, und damit ist es oft schwierig, solche Eigenschaften zu erhalten, wie sie oben genannt wurden.

[0004] Um ein derartiges Problem zu lösen, war es bekannt, dass ein Pigment-Dispergiermittel verwendet wird, um die Affinität zwischen dem Pigment und einem Vehikel zu verbessern, wodurch die Dispersion stabilisiert wird. Bisher wurden verschiedene Arten von Pigment-Dispergiermitteln offenbart.

[0005] Beispielsweise war es, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 2,466/1966 und in dem US-Patent Nr. 2,855,403 offenbart wird, bekannt, Verbindungen zu verwenden, die erhalten werden durch Einführen eines Seitenketten-Substituenten, der gewählt ist aus einer Sulfonsäure-Gruppe, einer Sulfonamid-Gruppe, einer Aminomethyl-Gruppe, einer Phthalimidomethyl-Gruppe und dergleichen, in organische Pigmente als Haupt-Struktur. Diese Verbindungen haben große Wirkungen einer nicht-aggregierenden Eigenschaft, Kristall-Stabilität und dergleichen, jedoch haben sie charakteristische Eigenschaften, die nahe denen von Farbstoffen sind. Dementsprechend sind sie in einigen Fällen gegenüber Pigmenten hinsichtlich der Haltbarkeit schlechter. Daher verblassen dann, wenn eine Pigment-Zubereitung für Tinten und Farbüberzüge diese Verbindungen enthält, die Farbtöne der Verbindungen mit der Zeit, und dadurch ändern sich die Farbtöne von Überzugs-Filmen in einigen Fällen. Darüber hinaus passiert es, nachdem Überzugs-Filme gebildet wurden, dass diese Verbindungen an die Oberflächen der Überzugs-Filme bei einer Hochtemperatur-Behandlung wie beispielsweise Sieden oder Brennen oder bei Druck-Berührung wandern, wodurch in einigen Fällen eine Wanderung von Farbe auftritt.

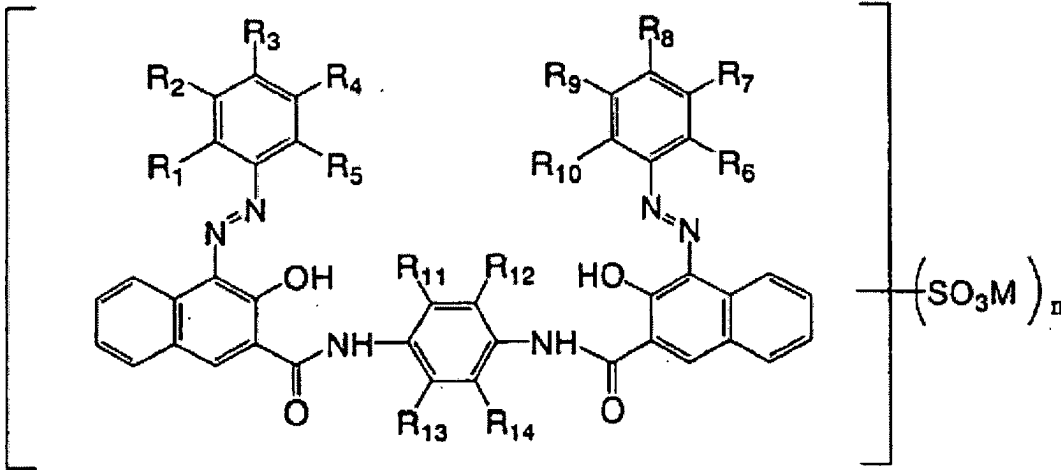
[0006] Weiter sind in den japanischen offen gelegten Patentanmeldungen Nrn. 127,749/1996 und 199,796/1999 zur Lösung dieser Probleme basische Verbindungen offenbart, von denen jede einen Triazin-Ring enthält, der keine Färbung aufweist, die den Pigmenten inhärent ist, und der Vielseitigkeit für die verschiedenen Pigmente aufweist. Diese Verbindungen zeigen eine Wirkung dann, wenn sie in Kombination mit einem Bindemittel verwendet werden, das eine saure funktionelle Gruppe aufweist, wie beispielsweise bei einem Acryl-Harz oder einem Alkyd-Harz, jedoch haben sie keine ausreichende Wirkung in dem Fall gezeigt, in dem ein Naphthol-Pigment und ein kondensiertes Azo-Pigment in dem Pigment enthalten sind. Darüber hinaus haben sie in dem Fall, in dem die Verbindungen in Kombination mit einem Bindemittel verwendet werden, das eine basische funktionelle Gruppe aufweist, wie beispielsweise mit einem Polyurethan-Harz oder einem Polyamid-Harz, die Wirkung kaum gezeigt. Insbesondere in dem Fall, in dem ein hochgradig basisches Polyurethan-Harz, das eine Harnstoff-Bindung enthält verwendet wird, das für Tiefdruck-Tinten bzw. -Druck-Farben und dergleichen verwendet wird, wurde irgendeine Wirkung nicht gezeigt.

[0007] Mit anderen Worten: Es ist erwünscht, ein Pigment-Dispergiermittel zu entwickeln, das exzellent hinsichtlich seines Fließverhaltens und seiner Dispersions-Stabilität in dem Fall ist, in dem es in einer Tinte bzw. Druck-Farbe oder einem Farb-Überzug verwendet wird, und das ausgezeichnet hinsichtlich seines Glanzes in

dem Fall der Bildung von trockenen Filmen ist. Insbesondere ist ein Pigment-Dispergiermittel gewünscht, das wirksam ist für Naphthol-Pigmente und kondensierte Azo-Pigmente.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf ein Pigment-Dispergiermittel, das wiedergegeben wird durch die folgende allgemeine Formel (1):



worin $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} jeweils unabhängig voneinander stehen für -H, -Cl, $-CH_3$, $-CF_3$, $-NO_2$, $-COOCH(CH_3)_2$ oder $-COOCH_2CH_2Cl$; R_{11}, R_{12}, R_{13} und R_{14} jeweils unabhängig voneinander stehen für -H, -Cl, $-CH_3$ oder $-CN$; M ein Äquivalent eines zweiwertigen oder dreiwertigen Metalls ist; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

[0009] Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf eine Pigment-Zubereitung, die wenigstens ein Pigment umfasst, das gewählt ist aus Naphthol-Pigmenten und kondensierten Azo-Pigmenten, sowie ein Pigment-Dispergiermittel umfasst, das durch obige allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird. Sofern nötig, kann die Pigment-Zubereitung weiter ein polymeres Pigment-Dispergiermittel umfassen, und dessen Gewichtsmittel des Molekulargewichts ist vorzugsweise von 1.000 bis 100.000.

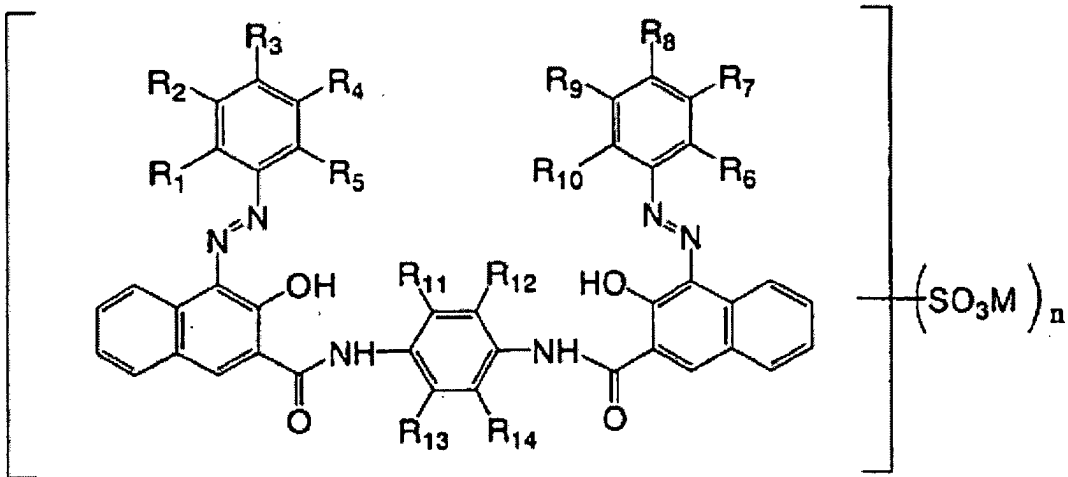
[0010] Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf eine Pigment-Dispersion, in der die oben genannte Pigment-Zubereitung in einem Vehikel dispergiert ist. Beispiele des Vehikels schließen nicht-wässrige und wässrige Vehikel ein. Die nicht-wässrigen Vehikel können ein Harz mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 5.000 bis 100.000 umfassen. Dieses Harz kann ein Urethan-Harz mit wenigstens einer Harnstoff-Bindung in einem Molekül sein.

[0011] Ein vierter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf eine Druck-Farbe bzw. Druck-Tinte, die die Pigment-Dispersion umfasst. Gemäß den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird es möglich, eine Tinte bzw. Druck-Farbe und einen Farb-Überzug zu erhalten, die exzellent in nicht nur der Nicht-Aggregierungseigenschaft, Nicht-Kristallinität und Fließvermögen sind, sondern auch hinsichtlich Glanz und Farbton der Überzugs-Filme.

Detaillierte Beschreibung der vorliegenden Erfindung

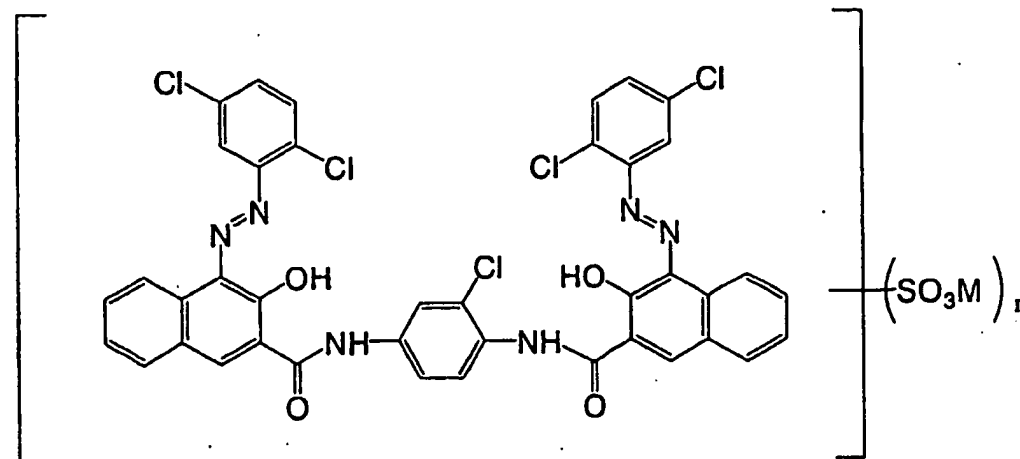
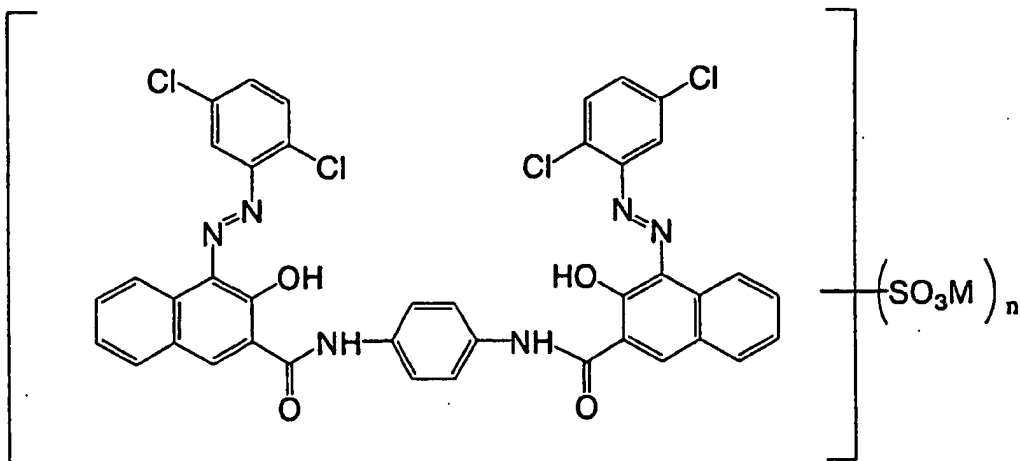
[0012] Die vorliegende Erfindung wird im Detail beschrieben.

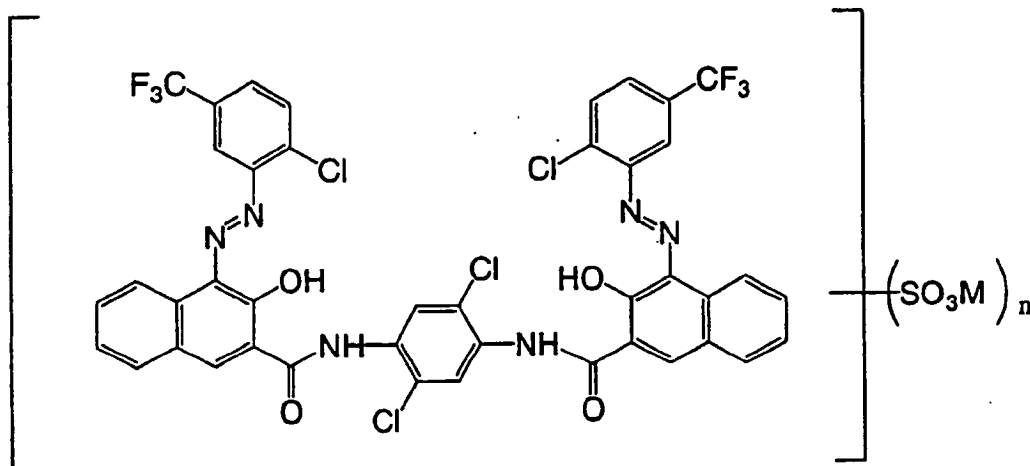
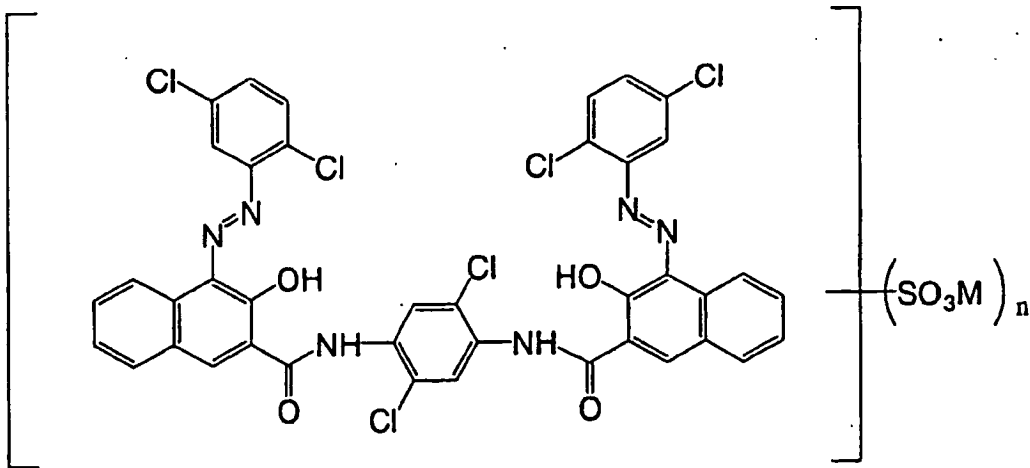
[0013] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist bezogen auf ein Pigment-Dispergiermittel, das durch die folgende allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird:



worin $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} jeweils unabhängig voneinander stehen für -H, -Cl, $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; R_{11}, R_{12}, R_{13} und R_{14} jeweils unabhängig voneinander stehen für -H, -Cl, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CN}$; M ein Äquivalent eines zweiwertigen oder dreiwertigen Metalls ist; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

[0014] Höchstens zwei Gruppen, die gewählt sind aus R_1 bis R_5 , sind -Cl oder $-\text{CF}_3$, und der Rest der Reste R_1 bis R_5 ist vorzugsweise -H. Höchstens zwei Gruppen, die gewählt sind aus R_6 bis R_{10} , sind -Cl oder $-\text{CF}_3$, und der Rest der Reste R_6 bis R_{10} ist vorzugsweise -H. Alle Reste R_{11} bis R_{14} sind -H, oder höchstens zwei Gruppen, die gewählt sind aus R_{11} bis R_{14} , sind -Cl, was bevorzugt ist. Bevorzugte Beispiele der allgemeinen Formel (1) sind die folgenden:





[0015] Das Pigment-Dispergiermittel der allgemeinen Formel (1) wird gebildet durch Einführen einer Sulfonsäure in ein kondensiertes Azo-Pigment und Umwandeln der Sulfonsäure in ein Metall-Salz.

[0016] Beispiele des kondensierten Azo-Pigments zur Verwendung in der Synthese des Pigment-Dispergiermittels der allgemeinen Formel (1) schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Pigment-Rot 144, 166, 214, 220, 221, 242, 248 und 262, sowie Pigment-Braun 23 und 42, angegeben als Gattungsnamen des Color-Index (Farb-Index).

[0017] Beispiele des Metalls „M“, das in der allgemeinen Formel (1) enthalten ist, schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Calcium, Barium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Nickel, Cobalt und Strontium. Von den genannten ist das bevorzugte Metall „M“ Aluminium.

[0018] Die Zahl „n“ der Sulfonsäure-Substituenten liegt im Bereich von 1 bis 3, und Pigment-Dispergiermittel, die verschiedene Werte von „n“ haben, können gemeinsam zugegen sein. Wenn die Zahl der Sulfonsäure-Substituenten 4 oder mehr ist, kann ein ausreichender Effekt nicht erhalten werden, und weiter neigt eine Wanderungs-Eigenschaft dazu, sich zu verschlechtern. Die Zahl der Sulfonsäure-Substituenten wird manchmal wiedergegeben durch eine mittlere Zahl von Substituenten, und die mittlere Zahl von Substituenten ist vorzugsweise von 1 bis 2.

[0019] Ein Beispiel eines Verfahrens zur Herstellung des Pigment-Dispergiermittels der allgemeinen Formel (1) ist das folgende:

Zuerst wird ein kondensiertes Azo-Pigment in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Schwefelsäure-Lösung wird bei Raumtemperatur gehalten oder erhitzt, um eine Sulfonierung zu bewirken. Danach wird die Schwefelsäure-Lösung in eine ausreichende Menge Eiswasser gegossen, um eine Suspension auszubilden. Diese Suspension wird filtriert und mit Wasser gewaschen, um einen sulfonierten Press-Kuchen zu erhalten. Der Press-Kuchen wird in eine Aufschlämmung mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel überführt, und dann wird ein Pulver oder eine wässrige Lösung eines stark sauren Salzes eines Metalls in einer Menge zu-

gesetzt, die geringfügig größer ist als die äquimolare Menge. Beispiele des Salzes der starken Säure schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Hydrochlorid-Salze, Sulfat-Salze und Nitrat-Salze. Danach wird die Mischung gerührt und filtriert, und der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet und so ein Pigment-Dispergiermittel erhalten, das eine Metallsalz-Verbindung ist, die durch die allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird.

[0020] Das Pigment-Dispergiermittel der allgemeinen Formel (1) zeigt eine Wirkung auf verschiedene Pigmente, wie sie für Druck-Farben oder -Tinten oder Farb-Überzüge verwendet werden sollen, und zeigt insbesondere eine ausgezeichnete Wirkung auf Naphthol-Pigmente und kondensierte Azo-Pigmente. Beispiele der Naphthol-Pigmente schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Pigment-Rot 2, 3, 5, 7, 9, 12, 14, 22, 23, 31, 112, 146, 170, 171, 175, 176 und 185, Pigment-Orange 5, 24 und 38, Pigment-Braun 25, und Pigment-Violett 32, angegeben als Gattungsnamen (generic names) des Color-Index. Darüber hinaus schließen Beispiele des kondensierten Azo-Pigments ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Pigment-Rot 144, 166, 214, 220, 221, 242, 248 und 262, Pigment-Orange 31 und Pigment-Braun 23, 41 und 42, angegeben als Gattungsnamen (generic names) des Color-Index.

[0021] Die Pigment-Zubereitung gemäß der vorliegenden Erfindung wird erhalten durch Zugabe des Pigment-Dispergiermittels, das durch die Formel (1) wiedergegeben wird, allein oder durch Zusetzen in Kombination mit einem polymeren Pigment-Dispergiermittel.

[0022] Das polymere Pigment-Dispergiermittel, das für die Pigment-Zubereitung gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, umfasst vorzugsweise ein lineares oder kammähnliches polymeres Copolymer, das gewählt ist aus einem Copolymer auf Polyester-Basis, Acryl-Basis und Urethan-Basis. Darüber hinaus weist das polymere Pigment-Dispergiermittel vorzugsweise eine basische Gruppe, saure Gruppe, aromatische Gruppe oder dergleichen am Ende eines linearen Polymers, an seinem Grund-Teil eines kammartigen Polymers oder zufällig oder als Block in einem linearen Polymer und/oder einem kammartigen Polymer auf. Solche Pigment-Dispergiermittel sind offenbart in den japanischen offen gelegten Patenten Nrn. 166,318/1985; 174,939/1986; 7,294/1971 und 169,821/1997.

[0023] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des polymeren Pigment-Dispergiermittels liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 100.000, noch mehr bevorzugt im Bereich von 5.000 bis 50.000. Wenn das Molekulargewicht kleiner ist als 1.000, kann eine ausreichende sterische Hinderung nicht erreicht werden, und die dispergierende Wirkung geht manchmal zurück. Darüber hinaus liegt dann, wenn das Gewichtsmittel des Molekulargewichts höher ist als 100.000, ein Fall vor, dass eine aggregierende Wirkung auftritt.

[0024] Der Amin-Wert des polymeren Pigment-Dispergiermittels liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 200 mg KOH/g. Wenn der Wert niedriger ist als 5 mg KOH/g, ist die Wechselwirkung mit dem Pigment-Dispergiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung nicht ausreichend, und damit wird eine ausreichende Dispergier-Wirkung manchmal selbst dann nicht erhalten, wenn das Pigment-Dispergiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung auf der Pigment-Oberfläche adsorbiert wird. Wenn andererseits der Amin-Wert des polymeren Pigment-Dispergiermittels 200 mg KOH/g übersteigt, verringert sich die sterische Hinderungs-Schicht, verglichen mit einem Affinitäts-Teil zu der Pigment-Komponente, und damit wird eine ausreichende dispergierende Wirkung manchmal nicht erhalten.

[0025] Ein derartiges polymeres Pigment-Dispergiermittel kann ein im Handel erhältliches Produkt sein, und Beispiele des Dispergiermittels schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf die Produkte Solperse 24000 (hergestellt von der Firma Avecia), Disperbyk-160, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163, Disperbyk-170 (hergestellt von der Firma Byk Chemie), Ajisper PB711 und Ajisper PB821 (hergestellt von der Firma Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.).

[0026] Die Menge des Pigment-Dispergiermittels, das durch die allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird und zuzusetzen ist, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 30 Gewichtsteilen, noch mehr bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments. Die Menge des polymeren Pigment-Dispergiermittels, das zuzusetzen ist, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 100 Gewichtsteilen, noch mehr bevorzugt im Bereich von 5 bis 30 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments.

[0027] Wenn jede der Mengen des Pigment-Dispergiermittels, das durch die allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird, und des polymeren Pigment-Dispergiermittels, das zuzusetzen ist, geringer ist als 0,5 Gewichtsteile, ist die Pigment-dispergierende Wirkung gering. Darüber hinaus wird selbst dann, wenn das Pigment-Dispergiermittel, das durch die allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird, in einer Menge verwendet wird, die

größer ist als 30 Gewichtsteile, eine Wirkung proportional zur verwendeten Menge nicht erreicht. Wenn das polymere Pigment-Dispergiermittel in einer Menge verwendet wird, die größer ist als 100 Gewichtsteile, kann eine Wirkung nicht erhalten werden, und weiter können sich die Überzugs-Film-Eigenschaften in einigen Fällen verschlechtern.

[0028] Ein Pigment-Dispergiermittel gemäß der Erfindung wird in einem Vehikel dispergiert, um eine Pigment-Dispersion zu erhalten. Beispiele von Verfahrensweisen zum Dispergieren des Pigment-Dispergiermittels gemäß der Erfindung schließen die folgenden Verfahrensweisen ein:

1. Eine Pigment-Zubereitung, die durch Mischen eines Pigments und eines Pigment-Dispergiermittels vorab erhalten wurde, wird einem Vehikel zugesetzt und darin dispergiert.
2. Ein Pigment und ein Pigment-Dispergiermittel werden getrennt einem Vehikel zugesetzt und darin dispergiert.
3. Ein Pigment und ein Pigment-Dispergiermittel werden separat jeweils in einem Vehikel dispergiert, und die resultierenden Dispersionen werden miteinander gemischt. In diesem Fall kann das Pigment-Dispergiermittel in einem Lösungsmittel anstelle eines Vehikels dispergiert werden.
4. Nachdem ein Pigment in einem Vehikel dispergiert wurde, wird ein Pigment-Dispergiermittel der resultierenden Pigment-Dispersion zugesetzt. Eine objektive Wirkung wird durch jede beliebige der vorgenannten Verfahrensweisen erreicht.

[0029] Als Verfahrensweise zur Herstellung der Pigment-Zubereitung wird eine ausreichende Dispergier-Wirkung erhalten durch einfaches Mischen eines Pigment-Pulvers und des Pigment-Dispergiermittels gemäß der vorliegenden Erfindung. Um weiter zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten, kann ein Misch-Verfahren zum Erhalt einer ausreichenden Mischung durchgeführt werden, und zwar beispielsweise ein mechanisches Mischen mittels eines Kneters, einer Walze, eines Attritors, einer Super-Mühle, eines von verschiedenen Pulverisier-Geräten oder dergleichen; Zugabe einer das Pigment-Dispergiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthaltenden Lösung zu einem Suspensions-System eines Pigments in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel unter Abscheiden des Pigment-Dispergiermittels auf der Pigment-Oberfläche; gemeinsames Lösen eines organischen Pigments und eines Pigment-Dispergiermittels in einem Lösungsmittel, das ein starkes Löse-Vermögen aufweist, wie beispielsweise Schwefelsäure, unter gemeinsamem Fällen der Verbindungen mit einem schlechten Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser oder dergleichen.

[0030] Darüber hinaus kann eine Dispergier-Vorrichtung zum Dispergieren und Mischen des Pigments oder der Pigment-Dispersion in einem nicht-wässrigen Vehikel, einem wässrigen Vehikel oder einem Lösungsmittel verwendet werden. Beispiele der Dispergier-Vorrichtung schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf einen Dissolver, einen Hochgeschwindigkeits-Mischer, einen Homo-Mischer, einen Knetter, eine Walzen-Mühle, eine Sand-Mühle und einen Attritor. Das Verwenden einer solchen Dispergier-Vorrichtung ermöglicht ein zufriedenstellendes Dispergieren des Pigments.

[0031] In einer Pigment-Dispersion, die ein nicht-wässriges Vehikel umfasst, wird ein zufriedenstellendes Fließvermögen wie beispielsweise eine niedrige Viskosität oder eine niedrige strukturelle Viskosität gezeigt in einem Fall einer Pigment-Dispersion, die ein Dispergiermittel gemäß der allgemeinen Formel (1) umfasst, verglichen mit einer Pigment-Dispersion, die kein Dispergiermittel gemäß der allgemeinen Formel (1) umfasst. Weiter zeigen die Druck-Farbe bzw. -Tinte und der Farb-Überzug gemäß der vorliegenden Erfindung keine Probleme wie beispielsweise Farb-Trennung und Änderung der Kristalle, und sie bzw. er ist in der Lage, Druck-Materialien oder Überzugs-Filme mit einem guten Glanz zu liefern, und es können damit schöne Produkte erhalten werden.

[0032] Das Pigment-Dispergiermittel und die Pigment-Zubereitung gemäß der vorliegenden Erfindung sind exzellent in Bezug auf eine dispergierende Wirkung in Druck-Farben bzw. -Tinten, Farb-Überzügen und gefärbten Kunststoffen, die ein wässriges Vehikel umfassen, und sie liefern gedruckte Materialien, Überzugs-Filme und gefärbte Materialien, die Tönungsvermögen aufweisen. Weiter sind sie wirksam für Anwendungen, für die eine hochkonzentrierte Pigment-Dispersion erforderlich ist, wie beispielsweise Magnet-Farb-Überzüge, Farb-Filter und Tintenstrahl-Drucken.

[0033] Die Vehikel, die in der Pigment-Dispersion gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen nicht-wässrige Vehikel und wässrige Vehikel ein. Beispiele der nicht-wässrigen Vehikel schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Kalk, Kunstharz, Lacke, Polyamid-Harz-Lacke, Urethan-Harz-Lacke und Vinylchlorid-Harz-Lacke. Sie werden verwendet in Tiefdruck-Farben bzw. -Tinten, Nitrocellulose-Lacken, kalt-härtenden oder Brenn-Farb-Überzüge von Aminoalkyd-Harzen, Acryl-Lack, Brenn-Farb-Überzügen aus Aminoacryl-Harzen, Harz-Farb-Überzügen auf Urethan-Basis und dergleichen. Beispiele von wässrigen Vehikeln schließen

ein, sind jedoch nicht beschränkt auf einen wässrigen Acryl-Harz-Lack und einen wässrige Urethan-Harz-Lack. Ein „Vehikel“ umfasst ein Harz und ein Lösungsmittel, das das Harz löst oder dispergiert, welches ein Medium ist, das eine Pigment-Zubereitung dispergiert. Das Verhältnis eines Lösungsmittels zu einem Harz in einem Vehikel beträgt 100 zu 10.000, noch mehr bevorzugt 400 bis 2.000 Gewichtsteile eines Lösungsmittels auf 100 Gewichtsteile eines Harzes, was bevorzugt ist. Weiter werden 100 Gewichtsteile eines Pigment-Dispergiermittels mit vorzugsweise 500 bis 100.000, noch mehr bevorzugt 1.000 bis 50.000 Gewichtsteilen eines Vehikels gemischt.

[0034] Die Pigment-Dispersion gemäß der vorliegenden Erfindung enthält ein Harz. Es können beliebige Harze verwendet werden, solange sie in üblichen Farb-Überzügen und Tinten-Druck-Farben verwendet werden können. Beispiele solcher Harze schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf ein Nitrocellulose-Harz, Celluloseacetat-Harz, Ethylcellulose-Harz, Urethan-Harz, Polyamid-Harz, Polyvinylbutyral-Harz, Acryl-Harz, Polyester-Harz, Alkyd-Harz, Kalk-Kolophonium-Harz, Tallöl-Harz, Holz-Harz, Kolophonium-Harz-Ester, Kolophonium-modifiziertes Phenol, Erdöl-Harz, Leinsamenöl, Tungöl, Sojabohnenöl, Maleinsäure-Harz, Vinyl-Harz, cyclisierter Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Harz, Gilsonit, Dammar, Schellack, Epoxy-Harz, Vinylchlorid, Silicium-Harz, Melamin-Harz, Harnstoff-Harz, Benzoguanamin-Harz und dergleichen. Von den genannten Harzen wurde ein Urethan-Harz mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 100.000 als Bindemittel für Druck-Farben bzw. -Tinten und dergleichen herkömmlicherweise verwendet, und eine Wirkung wurde kaum mit herkömmlichen Pigment-Dispergiermitteln beobachtet, und es war schwierig, Pigmente zu dispergieren. Jedoch kann gemäß der Pigment-Zubereitung der vorliegenden Erfindung eine große Wirkung speziell erhalten werden.

[0035] Als Harz, das in der Pigment-Dispersion der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, kann ein oder können mehrere Arten der obigen Harze dispergiert werden und so eine Pigment-Dispersion erhalten werden, und eine Pigment-Dispersion mit hoher Konzentration, die eines oder mehrere Harze enthält, kann mit dem anderen Harz unter Erhalt einer weiteren Pigment-Dispersion verdünnt werden.

[0036] Allgemein enthält das Polyurethan-Harz, das als Bindemittel für Druck-Farben bzw. -Tinten und dergleichen verwendet werden soll, eine Komponente, die erhalten wird durch die Reaktion einer Polyhydroxy-Verbindung mit einem Polyisocyanat als Haupt-Struktur. Darüber hinaus wird das Urethan-Harz allgemein in ein Harz mit höherem Molekulargewicht durch die Reaktion umgewandelt, die Ketten-Ausdehnungs-Reaktion genannt wird, und zwar unter Verwendung einer oder mehrerer Art(en) von Verbindungen wie beispielsweise Glycole, Diamine und Amino-Alkohole, und zwar zum Zweck des Verleihs des Vermögens, als Bindemittel zu dienen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann die Ketten-Ausdehnungs-Reaktion eines Urethan-Harzes mit einem Diamin oder einem Amino-Alkohol durchgeführt werden und so ein relativ stark basisches Urethan-Harz erhalten werden, das wenigstens eine Harnstoff-Bindung in einem Molekül aufweist. Wenn ein derartiges Urethan-Harz verwendet wird, wird ein bemerkenswerter Effekt in der Pigment-Dispersion erhalten.

[0037] Die Pigment-Dispersion gemäß der vorliegenden Erfindung enthält ein organisches Lösungsmittel. Beispiele des organischen Lösungsmittels schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Erdöl-Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Leichtbenzin (mineral spirit); halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Amylacetat und 2-Ethoxyethylacetat; Alkohole wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol und Cellosolve wie beispielsweise Ethylcellosolve und Butylcellosolve. Besonders bevorzugt sind hochpolare organische Lösungsmittel wie beispielsweise Ketone, Alkohole, Cellosolve und Ester. Natürlich kann das organische Lösungsmittel eine Mischung von zwei oder mehr von ihnen sein.

[0038] Die Pigment-Zubereitung oder Pigment-Dispersion gemäß der vorliegenden Erfindung kann in Druck-Farben bzw. -Tinten oder Farb-Überzügen verwendet werden. Beispiele von Additiven, die für ein Vehikel verwendet werden, das in einer Druck-Farbe bzw. -Tinte und einem Farb-Überzug enthalten ist, schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Schaumverhütungs-Mittel, Verlauf-Mittel, Gleit-Mittel, oberflächenaktive Mittel bzw. Tenside, Viskositäts-Regulatoren und Wachse.

Beispiele

[0039] Die folgenden Ausführungen beschreiben die vorliegende Erfindung mit Bezugnahme auf Beispiele. In den Beispielen stehen „Teil(e)“ für „Gewichtsteil(e)“ und steht „%“ für „Gewichts-Prozent (Gew.-%)“.

Produktions-Beispiel 1

[0040] 15 Teile Pigment-Rot 166 wurden 300 Teilen 99%-iger Schwefelsäure zugesetzt, und eine Reaktion wurde 3 h lang bei 25°C durchgeführt. Die Reaktions-Lösung wurde in 3.000 Teile Eiswasser gegossen und gerührt und filtriert. Der Rest wurde mit 2%-iger Chlorwasserstoffsäure-Lösung in Wasser gewaschen und ergab einen Press-Kuchen. Der Press-Kuchen wurde in eine Aufschlammung mit 700 Teilen Wasser überführt, und anschließend wurde die Aufschlammung mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Danach wurde sie auf 60°C erhitzt, und 58 Teile einer wässrigen 10%-igen Aluminiumsulfat-Lösung wurden zugegeben. Die Mischung wurde 1 h lang bei 60°C gerührt und filtriert, und der Rest wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. So wurden 18 Teile eines Pigment-Dispergiermittels (a) erhalten. Die mittlere Zahl von Sulfonsäure-Substituenten betrug 1,8 in einem Molekül, wie gefunden wurde.

Produktions-Beispiel 2

[0041] Ein Pigment-Dispergiermittel wurde in derselben Weise wie in Produktions-Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Pigment-Rot 166 zu Pigment-Rot 214 geändert wurde, die Reaktions-Temperatur von 25°C zu 30°C geändert wurde und 58 Teile der wässrigen, 10%-igen Aluminiumsulfat-Lösung auf 29 Teile einer 10%-igen wässrigen Calciumchlorid-Lösung geändert wurden, wodurch 17 Teile Pigment-Dispergiermittel (b) erhalten wurden. Die mittlere Zahl von Sulfonsäure-Substituenten betrug – wie gefunden wurde – 1,5 in einem Molekül.

Produktions-Beispiel 3

[0042] Ein Pigment-Dispergiermittel wurde in derselben Weise wie in Produktions-Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Pigment-Rot 166 zu Pigment-Rot 144 geändert wurde, die Reaktions-Temperatur von 25°C auf 20°C geändert wurde und 58 Teile der 10%-igen wässrigen Aluminiumsulfat-Lösung auf 33 Teile einer 10%-igen wässrigen Eisen(2)-Sulfat-Lösung geändert wurde, wodurch 18 Teile eines Pigment-Dispergiermittels (c) erhalten wurden. Die mittlere Zahl der Sulfonsäure-Substituenten betrug – wie gefunden wurde – 1,2 in einem Molekül.

Produktions-Beispiel 4

[0043] Ein Pigment-Dispergiermittel wurde in derselben Weise wie in Produktions-Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Pigment-Rot 166 zu Pigment-Rot 221 geändert wurde, die Reaktions-Temperatur von 25°C zu 20°C geändert wurde und 58 Teile der 10%-igen wässrigen Aluminiumsulfat-Lösung auf 25 Teile einer 10%-igen wässrigen Strontiumchlorid-Lösung geändert wurde, wodurch 17 Teile Pigment-Dispergiermittel (d) erhalten wurden. Die mittlere Zahl von Sulfonsäure-Substituenten betrug – wie gefunden wurde – 1,0 in einem Molekül.

Produktions-Beispiel 5

[0044] Ein Pigment-Dispergiermittel wurde in derselben Weise wie in Produktions-Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 58 Teile der 10%-igen wässrigen Aluminiumsulfat-Lösung zu 128 Teilen davon geändert wurden, wodurch 20 Teile Pigment-Dispergiermittel (e) erhalten wurden. Die mittlere Zahl von Sulfonsäure-Substituenten betrug – wie gefunden wurde – 4,0 in einem Molekül.

Beispiele 1 bis 16, Vergleichs-Beispiele 1 bis 4

[0045] Wie in Tabelle 1 gezeigt, wurden 10 Teile einer Pigment-Zubereitung, in der irgendeines der Pigment-Dispergiermittel (a) bis (d) jedem Pigment zugesetzt worden war, 90 Teile eines Lacks für eine Tiefdruck-Farbe und 100 Teile Glaskugeln mit einem Durchmesser von 3 mm gemischt. Der Lack für eine Tiefdruck-Farbe enthielt 12% Nitrocellulose, 33% Ethylacetat, 30% Toluol, 15% Isopropyl-Alkohol und 10% Methanol. Die resultierende Mischung wurde 60 min mittels eines Farb-Conditioners dispergiert, der eine Vorrichtung zum Dispergieren und Pulverisieren feiner Teilchen in feuchtem Zustand war. Darüber hinaus wurden als Vergleichs-Beispiel verschiedene Pigmente allein in ähnlicher Weise dispergiert, ohne irgendein Pigment-Dispergiermittel zuzusetzen, und zwar unter Bildung einer Tiefdruck-Farbe bzw. -Tinte, die kein Pigment-Dispergiermittel enthält. Die Viskosität der gebildeten Tinte/Druck-Farbe wurde mittels eines Viskosimeters des B-Typs (6 Upm) gemessen. Weiter wurde die gebildete Tinte/Druck-Farbe mittels einer Raketstreich-Maschine (bar coater) über einen Film verteilt und ergab so einen Beschichtungs-Film, und es wurde ein Glanz (60°C) des getrockneten Films gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0046] In den Beispielen 1 bis 16 zeigten die Druck-Farben bzw. -Tinten, die die Pigment-Dispergiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthielten, ein ausgezeichnetes Fließverhalten, nämlich eine geringe Viskosität, und einen exzellenten Glanz der Überzugs-Filme. Andererseits zeigten die Tinten- bzw. Druck-Farben, die kein Pigment-Dispergiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, eine hohe Viskosität in den Vergleichs-Beispielen 2 und 4 und einen schlechteren Glanz der Beschichtungs-Filme in den Vergleichs-Beispielen 1 bis 4.

Tabelle 1

Beispiel-Nr.	Pigment	Dispergiermittel	Menge von zugesetztem Dispergiermittel (bezogen auf Pigment)	Viskosität (6 Upm) (mP•s)	Glanz 60° (%)
Vergleichsbeispiel 1	C. I. Pigment Rot 185	-	-	1620	34
Beispiel 1		a	5 %	380	55
Beispiel 2		b	5 %	420	53
Beispiel 3		c	5 %	450	52
Beispiel 4		d	5 %	450	52
Vergleichsbeispiel 2	C. I. Pigment Rot 146	-	-	4500	30
Beispiel 5		a	5 %	1350	52
Beispiel 6		b	5 %	1480	51
Beispiel 7		c	5 %	1500	50
Beispiel 8		d	5 %	1650	50

Vergleichs- beispiel 3		-	-	1400	28
Beispiel 9	C. I. Pigment Rot 166	a	3 %	380	50
Beispiel 10		b	3 %	420	50
Beispiel 11		c	3 %	480	48
Beispiel 12		d	3 %	500	48
Vergleichs- beispiel 4		-	-	3500	20
Beispiel 13	C. I. Pigment Rot 221	a	7 %	800	48
Beispiel 14		b	7 %	950	45
Beispiel 15		c	7 %	1100	43
Beispiel 16		d	7 %	1270	43

Viskosität: gemessen bei 25 °C mittels eines Rotations-Viscosimeters des B-Typs

Glanz: 60 °C abgelenkter Glanz-Wert

Beispiele 17 bis 32, Vergleichs-Beispiele 5 bis 10

[0047] Wie in Tabelle 2 gezeigt, wurden 20 Teile einer Pigment-Zubereitung, die irgendeines der Pigment-Dispergiermittel (a) bis (e) zu jedem Pigment zugesetzt aufwies, 80 Teile eines Lacks für Tiefdruck-Farben bzw. -Tinten, 2 Teile eines polymeren Pigment-Dispergiermittels („Ajisper PB821“ hergestellt von der Firma Ajino-

moto Fine-Techno Co. Inc.) und 100 Teile Glaskugeln mit einem Durchmesser von 3 mm gemischt. Der Lack für Tiefdruck-Farben bzw. -Tinten enthielt 15% eines Urethan-Harzes, 65% Ethylacetat und 20% Isopropyl-Alkohol. Danach wurde die resultierende Mischung 60 min lang mittels eines Farb-Conditioners unter Bildung einer Pigment-Dispersion dispergiert (Beispiel 17 bis 32 und Vergleichs-Beispiel 8 und 10). Weiter wurden – wie in den Vergleichs-Beispielen 5 bis 7 und 9 – verschiedene Pigmente in ähnlicher Weise unter Bildung einer Pigment-Dispersion dispergiert, die kein Pigment-Dispergiermittel gemäß der Erfindung enthielt. Das oben genannte Urethan-Harz hatte eine Harnstoff-Bindung und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 30.000 und wurde erhalten durch Durchführen einer Ketten-Verlängerung aus seinem Präpolymer mit einem Isophorondiamin, und das Präpolymer wurde erhalten durch Durchführen einer Polykondensation eines Isophorondiisocyanat mit einem Polyesterpolyol, das gebildet worden war aus einer Polykondensation von 3-Methyl-1,5-pentandiol mit Adipinsäure.

[0048] Die Viskosität der gebildeten Pigment-Dispersion wurde mittels eines Viskosimeters des B-Typs gemessen (6 Upm). Danach wurde ein Lösungsmittel, das aus 70% Ethylacetat und 30% Isopropyl-Alkohol bestand, der gebildeten Pigment-Dispersion zugesetzt, die Fließ-Zeit wurde auf 14 bis 16 Sekunden mit einem Zahn-Becher Nr. 4 eingestellt und so eine Tiefdruck-Farbe bzw. -Tinte erhalten. Die erhaltene Farbe bzw. Tinte wurde über einen Film mittels eines Rakel-Beschichters ausgebreitet und so ein Beschichtungs-Film erhalten, und es wurde dann ein Glanz (60°C) des getrockneten Überzugs-Films gemessen.

[0049] Weiter wurde die gebildete Tinte bzw. Druck-Farbe über einen Nylon-Film ausgebreitet, und die beschichtete Oberfläche des Nylon-Films wurde fest an einem unbeschichteten Nylon-Film zum Haften gebracht und so ein Test-Stück hergestellt. Nachdem man dieses Test-Stück bei 100°C 1 h lang bei Siede-Bedingungen behandelt hatte, wurde die Wander-Eigenschaft der Farbe zu dem nicht-beschichteten Film untersucht (Ausschwitz-Test). Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0050] In den Beispielen 17 bis 32 zeigte die Pigment-Dispersion, die ein Pigment-Dispergiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthielt, ein ausgezeichnetes Fließverhalten, d. h. eine niedrige Viskosität, und einen exzellenten Glanz des beschichtungsmäßig aufgetragenen Films. Andererseits zeigte eine Pigment-Dispersion, die kein Pigment-Dispergiermittel gemäß der Erfindung enthielt, eine hohe Viskosität in den Vergleichs-Beispielen 5 bis 7, 9 und 10 und einen schlechteren Glanz des Überzugs-Films in den Vergleichs-Beispielen 5 bis 7 und 9.

[0051] Darüber hinaus führten in den Vergleichs-Beispielen 8 und 10 die Tinten bzw. Druck-Farben, die das Pigment-Dispergiermittel (e) enthielten, das 4 oder mehr Sulfonsäure-Gruppen in einem Molekül aufwies, zu einer Wanderung der Farbe von dem beschichtungsmäßig aufgetragenen Film zu dem unbeschichteten Film. Andererseits führt es in den Beispielen 17 bis 32 bei den Tinten, die die Pigment-Dispergiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthielten, zu keiner Wanderung.

Tabelle 2

Beispiel-Nr.	Pigment	Dispergiermittel	Menge von zugesetztem Dispergiermittel (bezogen auf Pigment)	Viskosität (6 Upm) (mP•s)	Glanz 60° (%)	Ausschwitz-Test
Vergleichsbeispiel 5	C. I. Pigment Rot 185	-	-	58000	30	gut
Beispiel 17		a	5 %	2580	52	gut
Beispiel 18		b	5 %	3200	50	gut
Beispiel 19		c	5 %	3450	50	gut
Beispiel 20		d	5 %	4100	48	gut
Vergleichsbeispiel 6	C. I. Pigment Rot 146	-	-	53000	32	gut
Beispiel 21		a	5 %	1650	54	gut
Beispiel 22		b	5 %	1880	52	gut
Beispiel 23		c	5 %	2100	51	gut
Beispiel 24		d	5 %	2500	50	gut

Vergleichs- beispiel 7	C. I. Pigment Rot 166	-	-	5500	35	gut
Beispiel 25		a	3 %	380	75	gut
Beispiel 26		b	3 %	440	73	gut
Beispiel 27		c	3 %	500	72	gut
Beispiel 28		d	3 %	580	70	gut
Vergleichs- beispiel 8		e	3 %	950	65	nicht gut
Vergleichs- beispiel 9	C. I. Pigment Rot 221	-	-	95000	25	gut
Beispiel 29		a	7 %	2400	72	gut
Beispiel 30		b	7 %	3000	70	gut
Beispiel 31		c	7 %	3500	70	gut
Beispiel 32		d	7 %	4400	69	gut
Vergleichs- beispiel 10		e	7 %	32500	55	nicht gut

Anmerkung

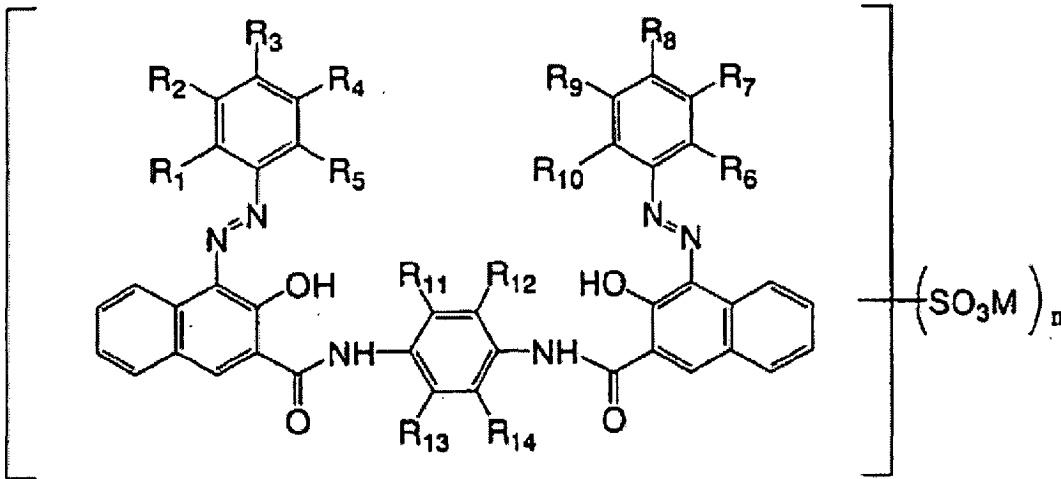
Viskosität: gemessen bei 25°C mittels eines Rotations-Viskosimeters des B-Typs.
Glanz: 60°C abgelenkter Glanz-Wert.

Ausschwitz-Test: „nicht gut“ bedeutet farbig; „gut“ bedeutet nicht-gefärbt.

[0052] Weiter neigten die Pigment-Zubereitungen, die die obigen Pigment-Dispergiermittel (a) bis (d) enthielten, nicht zu einer Aggregation, selbst wenn sie in Farb-Überzügen verwendet wurden, die Harze wie beispielsweise Aminoalkyd-Harze oder Aminoacryl-Harze enthielten, und zeigten zufriedenstellendes Fließverhalten und Glanz der Überzugs-Filme.

Patentansprüche

1. Pigment-Dispergiermittel, wiedergegeben durch die folgende allgemeine Formel (1):



worin $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ und R_{10} jeweils unabhängig voneinander stehen für -H, -Cl, $-CH_3$, $-CF_3$, $-NO_2$, $-COOCH(CH_3)_2$ oder $-COOCH_2CH_2Cl$; R_{11}, R_{12}, R_{13} und R_{14} jeweils unabhängig voneinander stehen für -H, -Cl, $-CH_3$ oder -CN; M ein Äquivalent eines zweiwertigen oder dreiwertigen Metalls ist; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

2. Pigment-Zubereitung, umfassend wenigstens ein Pigment, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Naphthol-Pigmenten und kondensierten Azo-Pigmenten, und ein Pigment-Dispergiermittel nach Anspruch 1.

3. Pigment-Zubereitung nach Anspruch 2, welche weiter ein polymeres Pigment-Dispergiermittel umfasst, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1.000 bis 100.000 aufweist.

4. Pigment-Dispersion, worin die Pigment-Zubereitung gemäß Anspruch 2 in einem nicht-wässrigen oder in einem wässrigen Bindemittel dispergiert ist.

5. Pigment-Dispersion nach Anspruch 4, worin das nicht-wässrige Bindemittel ein Harz mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 5.000 bis 100.000 umfasst und das Harz ein Urethan-Harz mit wenigstens einer Harnstoff-Bindung in einem Molekül ist.

6. Druckfarbe, die die Pigment-Dispersion nach Anspruch 4 oder 5 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen