



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1942531 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200580012093.9

(22) 申请日 2005.03.30

(30) 优先权数据

04101410.1 2004.04.06 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.10.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/051428 2005.03.30

(87) PCT申请的公布数据

W02005/097914 EN 2005.10.20

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 S·哈加塔 I·F·弗拉塞

S·J·库格哈林

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 王颖煜 赵苏林

(51) Int. Cl.

C09B 67/18 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0057880 A1, 1982.08.18, 实施例.

EP 0062304 A1, 1982.10.13, 实施例.

CN 1145936 A, 1997.03.26, 实施例 1-14.

FR 2048418 A, 1971.03.19, 说明书第 1 页第
1-4 段、实施例 5.

EP 0567918 A2, 1993.11.03, 实施例.

EP 0849335 A2, 1998.06.24, 说明书第 5 页
第 7 段、实施例 14.

EP 0849336 A2, 1998.06.24, 实施例 1-9.

GB 1156835 A, 1969.07.02, 实施例 1-5.

GB 1080115 A, 1967.08.23, 实施例 1-6.

CN 1105046 A, 1995.07.12, 实施例 1.

审查员 吴宏霞

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

流变学改善的油墨用颜料组合物

(57) 摘要

本发明公开了制备颜料组合物的方法,该颜料组合物具有改善的油墨流动,该方法包括在颜料合成期间用少量长链脂族胺处理颜料。获得的颜料组合物可用于制备研磨基料油墨,该研磨基料油墨由于它们在高着色作用下改善的流动粘性(流变学)可容易地进行处理并灵活地进行配制,如可从单一研磨基料以非常经济的方式制备各种用于不同油墨施用的最终印刷油墨。最终油墨优选用于包装凹版印刷方法中。

1. 制备含金属的有机颜料组合物的方法,包括在分离和干燥前,用基于待得颜料计算重量的 0.1 到 7.5% 重量的脂族胺在 40-95°C 的温度下处理颜料 5 到 30 分钟,该脂族胺在脂肪链中含 6 到 22 个碳原子,全部或部分作为游离碱,之后分离和干燥该组合物,条件是当脂族胺具有超过一个的氨基时,所述脂族胺的含量低于待得颜料计算重量的 4% 重量。

2. 权利要求 1 的方法,其中脂族胺是饱和或者不饱和的、在脂肪链中含 6 到 22 个碳原子的脂肪胺,或其混合物。

3. 权利要求 1 或者 2 的方法,其中脂族胺的量基于待得颜料的计算重量为 0.5 到 4% 重量。

4. 权利要求 1 或者 2 的方法,其中脂族胺为单胺。

5. 权利要求 1 或者 2 的方法,其中含金属的有机颜料为单偶氮、偶氮甲碱、酞、蒽醌、酞菁、或者三苯甲烷金属配合物颜料,或其混合物。

6. 权利要求 5 的方法,其中含金属的有机颜料为 β -萘酚、2-羟基-3-羧基萘 (BONA)、萘酚 AS 或者萘磺酸单偶氮颜料色淀、或单偶氮颜料色淀的混合物。

7. 权利要求 1 或者 2 的方法,包括在颜料合成期间或之后,使用基于颜料重量的 1 到 30% 重量的树脂另外处理颜料。

8. 着色的液体油墨浓缩物,其含有占着所述着色的液体油墨浓缩物的 15% 重量到 40% 重量的含金属的有机颜料,其中所述液体油墨浓缩物通过以下方法获得:把含金属的有机颜料组合物分散在油墨清漆/溶剂组合,其中含金属的有机颜料组合物含有所述含金属的有机颜料,基于颜料计算重量的 0.1 到 7.5% 重量的脂族胺和基于颜料计算重量的 3 到 10% 重量的树脂,该脂族胺在脂肪链中含 6 到 22 个碳原子,全部或部分作为游离碱,以及所述颜料组合物通过以下方法获得:在分离和干燥前,用基于待得颜料计算重量的 0.1 到 7.5% 重量的脂族胺在 40-95°C 的温度下处理颜料 5 到 30 分钟,该脂族胺在脂肪链中含 6 到 22 个碳原子,全部或部分作为游离碱,之后分离和干燥该组合物,条件是当脂族胺具有超过一个的氨基时,所述脂族胺的含量低于待得颜料计算重量的 4% 重量,其中在颜料合成期间或之后,使用基于颜料重量的 3 到 10% 重量的树脂处理颜料。

9. 制备印刷油墨的方法,包括用包括油墨清漆和溶剂的油墨媒介物减少权利要求 8 所述的着色的液体油墨浓缩物的颜料载荷。

10. 根据权利要求 9 的方法获得的印刷油墨,其中颜料占印刷油墨重量的 1% 重量到 15% 重量。

流变学改善的油墨用颜料组合物

[0001] 本发明涉及有机颜料组合物的制备,其赋予可用于例如制备印刷油墨的油墨浓缩物以改善的流变学。

[0002] 先前开发的颜料基液体油墨,如 C. I. 颜料红 57:1 基包装 (packaging) 凹版印刷油墨,其以高的研磨基料 (millbase) 着色作用赋予改善的研磨基料流动粘性,通常符合最终油墨中大的颜料初晶尺寸和相关的色彩特性,例如高的不透明度和低的色强度,这不利于许多印刷油墨应用。

[0003] 然而,改善的研磨基料流动当在解决了以下的问题时对油墨制造商有很大帮助:

[0004] - 抽吸具有高着色作用的研磨基料油墨:得到高流通量,因此节约时间和金钱。

[0005] - 当将研磨基料油墨冲淡至最终印刷油墨时增加挠性范围。研磨基料油墨中的着色作用越高,则油墨制造商在选择冲淡清漆组分时的灵活性越大。因此,许多用于不同油墨应用的最终油墨可以更短时间和更低成本从单一研磨基料制得。

[0006] 过去进行了许多尝试以通过添加化学试剂到颜料组合物中而促进颜料的分散和研磨。

[0007] 在 RO 101 329 中公开了偶氮颜料 C. I. 12120 的两步制备法,在第一步中用胺或者酰胺处理,然后用酰胺进一步处理。FR 2 048 418 公开了用长链脂族胺,优选二胺,结合与胺形成非水溶性盐的长链脂族羧酸,处理颜料组合物的方法。用所述盐处理的颜料仍旧需要研磨较长时间,以形成满意的颜色性质和分散程度。EP 0 651 052 公开了用胺结合无机化合物处理以改善凹版印刷油墨的光泽和色值的联苯胺颜料组合物。EP 0 761 769 公开了用长链脂族伯胺、乙烯多胺和丙烯三胺的组合处理联苯胺颜料组合物,得到强度、光泽和透明度改善的凹版印刷油墨。长链脂族胺与聚胺结合进一步用于联苯胺颜料制备中的应用在 EP 0 062 304 中描述。在 EP 0 567 918 中公开了通过用酰胺、二胺和长链脂族胺的组合处理颜料得到的偶氮颜料组合物。其它的偶氮颜料组合物在 EP 0 057 880 中公开,其用长链脂族胺和二胺的组合进行处理。

[0008] 在 GB 1 080 115 中公开了通过添加大量长链脂族胺到颜料淤浆并通过对淤浆热处理若干小时(涂料移相时间)实现“涂料移相 (flushing)”(颜料从水相向有机(胺)相转移)而生产可容易分散的颜料的方法。然而,用如此大量的胺处理的颜料还存在与其相应的印刷油墨的印刷性能有关的问题。GB 1 156 835 描述了通过使颜料与三胺接触若干小时而生产可容易分散的颜料的方法。由于使用了三胺,相对于颜料的摩尔量,氨基的当量数保持很高。

[0009] 然而,现有技术的流变学不是完全令人满意的。目前已经发现,特别是低研磨基料流动的问题,可通过本发明的目的得以克服,本发明的主要目的是通过用极少量的长链脂族胺处理颜料制备含金属的有机颜料组合物的方法(无“涂料移相”)。所述处理进行时间极短,得到颜料制剂,其得到在高的研磨基料着色作用下具有显著改善的流动粘性的研磨基料油墨,并且得到产生杰出的色强度、光泽和透明度的印刷品的最终印刷油墨。本发明进一步的目的是研磨基料油墨,最终印刷油墨、它们的制备方法及其应用。本发明的这些目的和其它目的将在下文中描述。

[0010] 因此,在本发明的第一方面,提供了制备含金属的有机颜料组合物的方法,包括在分离和干燥前,用基于待得颜料计算重量的 0.1 到 7.5% 重量的脂族胺处理颜料,该脂族胺在脂肪链中含 6 到 22 个碳原子,全部或部分作为游离碱,之后分离和干燥该组合物。当脂族胺具有超过一个的氨基时,所述脂族胺的含量低于基于待得颜料计算重量的 4% 重量。

[0011] 根据本发明方法获得的颜料组合物是本发明的另一目的。

[0012] 通常,颜料与本发明的油墨组合物的其它组分是相容的,并且构成印刷油墨形成用基质(着色剂)。

[0013] 含金属的有机颜料包括但不限于诸如单偶氮、偶氮甲碱、酞、蒽醌、酞菁、或三苯基甲烷金属配合物颜料。还可使用颜料的混合物。优选的含金属的有机颜料为偶氮金属复合物、偶氮甲碱金属复合物、或含金属的酞菁类、或其混合物。最优选的含金属的有机颜料为单偶氮金属复合物(偶氮颜料色淀),非专一地包括,诸如 β -萘酚、2-羟基-3-羧基萘(BONA)、萘酚 AS 或者萘磺酸颜料色淀、或其混合物。

[0014] 优选的蓝色或者绿色颜料为未取代的或者卤化的金属酞菁类,如铜酞菁颜料(例如 C. I. 颜料蓝 15:3),而红色颜料为例如萘酚类颜料,优选(β -萘酚或者 2-羟基-3-羧基萘 BONA)金属盐颜料,包括例如 C. I 颜料红 48、57、52、53 和 63。

[0015] 关于所有这些有机颜料的详细说明参见 Industrial Organic Pigments, W. Herbst, K. Hunger, 第二版, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997。

[0016] 长链脂族胺包括例如饱和或者不饱和的、在脂肪链中含 6 到 22 个碳原子、优选 8 到 18 个碳原子的脂肪族胺,或其混合物。

[0017] 饱和胺的例子为己胺、辛胺、癸胺、十二烷基胺(月桂胺)、十四胺、十六烷基胺(棕榈胺)、十八烷基胺(硬脂胺)、二十烷基胺(C_{20})(花生胺)和二十二烷基胺(C_{22})(山嵛胺)。不饱和胺可以含有 1 到 3 个双键并包括例如油胺($C_{18}H_{35}NH_2$)、亚油胺($C_{18}H_{33}NH_2$)和亚麻胺($C_{18}H_{31}NH_2$)。另外,例如二硬脂胺、二棕榈胺或二油胺。可获得的市售产品为例如可可胺(C_8 - C_{18} 伯胺的混合物 -Armeen[®] C(AkzoNobel))、牛脂胺(C_{12} - C_{18} 伯胺的混合物 -Armeen[®] HT) 和有机胺(C_{12} - C_{18} 伯胺的混合物 -Armeen[®] O)。还可使用长链脂族二胺或者三胺代替上面所列的单胺、或与上面所列的单胺组合使用,条件是其含量低于待得颜料计算重量的 4% 重量。可获得的市售产品为例如牛脂丙二胺(Duomeen[®] T) 和油基二丙烯三胺(Triameen[®] OV)。

[0018] 本发明用于制备含金属的有机颜料组合物的方法的一般方法特征在 C. I. 颜料红 57:1(2-萘甲酸-3-羟基-4-[(4-甲基-2-磺基苯基)偶氮]-钙盐(1:1))的生产中被提供。

[0019] C. I. 颜料红 57:1 的钠染料为重氮盐和偶联组分之间进行含水偶联反应的产物。由 2-氨基-5-甲基-苯磺酸(商品名:4B Acid)的重氮化形成重氮盐,其然后与偶联组分反应,在本情况下,偶联组分为 2-羟基-3-羧基-萘(BONA)。4B 酸的重氮盐和偶联组分反应形成钠染料,向该钠染料中加入氯化钙,形成沉淀的钙颜料。在本情况下,形成 C. I. 颜料红 57:1。合成优选在树脂的存在下进行,但也可包括在形成颜料后添加树脂到水性颜料淤浆中。

[0020] 适于本发明方法的树脂包括:松香,其主要成份为松香酸;化学改性松香,如氢

化、脱氢或者歧化松香；二聚或聚合松香；部分酯化的松香；非酯化的松香；非酯化或者部分酯化的富马酸、马来酸或酚醛改性松香；及其混合物。在该方法中树脂的使用量通常为1%到30%，优选3%到10%。

[0021] 从这些偶联反应得到的含树脂的颜料产物被称作“用树脂处理的 (resinated) 颜料淤浆”。

[0022] 任选添加补色剂 (shading agent), 如 C. I. 颜料红 63:1。补色剂可在颜料合成中原地生成或作为预先形成的淤浆或作为压缩饼或作为干混合物形式被加入。另外的选择是引入第二种 (或多种) “萘酚基” 偶联组分以及 BONA。

[0023] 如果存在补色剂, 则 C. I. 颜料 57:1 对补色剂的重量比通常分别为 90% : 10% 到 99.9% : 0.1%, 但是优选 95% : 5% 到 99% : 1%。如果存在其它的萘酚基偶联组分, 则 BONA 对该组分的比通常为 85% : 15% 到 99.9% : 0.1%, 但是优选 95% : 5% 到 99% : 1%。

[0024] 合成用树脂处理的颜料淤浆的标准方法的例子在实施例 1 和 6 中有述。用树脂处理的颜料淤浆在合成后的浓度通常为 1% 到 15%, 优选 1% 到 6%。

[0025] 胺溶液作为后处理物被添加到 pH 为 5-12, 优选 pH 为 6-10 的用树脂处理的水性颜料淤浆中。向用树脂处理的颜料淤浆中添加的胺的量通常为 0.1% 重量到 7.5% 重量, 优选 0.5% 重量到 4% 重量, 最优选 0.5% 重量到 3% 重量, 基于待得颜料的计算重量计算。当所述胺具有超过一个的氨基时, 胺的添加量低于待得颜料计算重量的 4% 重量。

[0026] 在优选的操作方式中, 胺处理包括在分离和干燥前向用树脂处理的水性颜料淤浆中加入单胺, 单胺的添加量通常为 0.1% 重量到 7.5% 重量, 优选 0.5% 重量到 4% 重量, 最优选 0.5% 重量到 3% 重量, 基于待得颜料的计算重量计算。

[0027] 胺可以其水溶性盐的形式如盐酸盐或乙酸盐的形式, 或可以其纯的游离胺的形式或作为水分散体形式被添加到用树脂处理的颜料淤浆中。颜料淤浆混合物然后搅拌 30 秒到 24 小时, 通常为 1 分钟到 60 分钟, 优选 5 分钟到 30 分钟, 最优选 10 分钟到 20 分钟。淤浆混合物可以任选在同时搅拌条件下被加热到高温, 通常加热到 40°C 到 95°C, 优选 60°C 到 90°C。

[0028] 颜料淤浆的分离可通过过滤并用水洗涤以从淤浆除去盐如氯化物和乙酸盐然后分离压缩饼进行, 压缩饼通常具有 20% 到 40% 的固体含量, 和 80% 到 60% 的水, 优选具有 25% 到 35% 的固体含量以及 75% 到 65% 的水。压缩饼任选进行造粒。然后将压缩饼颗粒在 90°C 到 120°C 温度干燥。干燥产品可作为颗粒或研磨成粉末的形式被分离。

[0029] 由油墨制造商生产的颜料产物的分散可在各种不同的清漆体系和应用中进行。

[0030] 本发明的特别优选的方案是使 2-氨基-5-甲基苯磺酸 (4B Acid) 和 2-氨基萘磺酸 (Tobias acid) 重氮盐与 2-羟基-3-羧基-萘 (BONA) 的溶液在富马酸化松香 (fumarated rosin) 的存在下反应。4B Acid/Tobias acid 的重量比通常分别为 90% : 10% 到 99.9% : 0.1%, 优选 95% : 5% 到 99% : 1%。

[0031] 然后在偶联后将染料淤浆用氯化钙进行色淀处理。在色淀处理后调节 pH 到 9.0, 然后向淤浆中加入乙酸 / 长链脂族胺 (3% 重量的长链脂族胺, 基于待得颜料的计算重量计算)。最终 pH 达到 pH7.0-7.5, 此时将淤浆加热到 75°C, 在该温度保持 10-30 分钟, 然后过滤、洗涤、造粒和干燥。

[0032] 该颜料产物还可制备为干燥的块状或粉末的形式。优选使用颗粒形式,因为降低了这种颜料形式的起尘。通过上述方法生产的颜料产品当分散在清漆介质中时得到令人惊讶的与研磨基料油墨粘性有关的优点。

[0033] 在“最终油墨制剂”之前的“油墨浓缩物”或者“研磨基料油墨”通常通过各种剪切诱导方法,如混合、珠磨、三重辊磨(triple-rollmilling)、捏合和挤出,将颜料组合物引入到印刷油墨清漆/溶剂组合中制备。

[0034] 典型的操作法的例子为三重辊研磨机,水平或垂直式珠磨机,科夫(cobra)研磨机,曲拐式搅拌机或捏合机,单、二或三螺杆挤出机以及穆勒玻璃板分散仪。对于研磨基料油墨,例如包装凹版印刷油墨,颜料载荷可占研磨基料油墨的15%重量到40%重量,优选18%重量到35%重量。

[0035] 在研磨基料油墨过筛后,将油墨稀释成为“最终印刷油墨”组合物。最终印刷油墨的颜料载荷可占最终油墨的1%重量到15%重量,优选6%重量到12%重量。

[0036] 对于研磨基料油墨(“油墨浓缩物”)和最终油墨(即用型印刷油墨)二者,例如包装凹版印刷油墨,其为本发明的另一目的,市场上使用许多不同的溶剂体系。包装凹版印刷体系的组成,特别是硝化纤维/溶剂清漆体系,可从醇富集到酯富集而不同(包括溶于纯的醇类、纯的酯类或其混合物中的硝化纤维素)。使用的醇类通常为脂族醇,优选乙醇,也可是高沸点溶剂如乙氧基丙醇。酯类通常为乙酸乙酯。对于应用的全面详述参见“*The Printing Ink Manual*,第5版,R. H. Leach 和 R. J. Pierce 编辑,1993,Blueprint (Chapman and Hall), ch. 9, p547-598”。

[0037] 除非另有说明,本发明中描述的评价在硝化纤维/乙醇/乙酸乙酯基体系中进行。硝化纤维树脂可在粘性和硝化水平两个方面存在不同。在液体包装油墨制剂中通常使用的其它体系为PVB(聚乙烯丁酸酯)和PA(聚酰胺)。油墨/清漆的典型生产方法还参见“*The Printing Ink Manual*, p715-765”。

[0038] 对于包装凹版印刷油墨的制备,通常使用珠磨分散法。

[0039] 最终印刷油墨可以另外包括本领域技术人员已知的常规添加剂。典型的添加剂包括干燥增强剂、干燥抑制剂、非着色补充剂、填料、遮光剂、抗氧化剂、蜡、油、表面活性剂、润湿剂、分散体稳定剂、透印抑制剂和消泡剂;另外有粘着促进剂、交联剂、增塑剂、光引发剂、光稳定剂、除臭剂、抗微生物剂、固色剂和螯合剂。这些添加剂的使用量通常为0到10%重量,特别是0到5%重量,优选0.01到2%重量,以油墨组合物的总重量计算。

[0040] 其它的最终印刷油墨还可使用上述指明的颜料产品生产,例如凹版印刷、胶版印刷、凸版印刷或者平版印刷方法。对于平版印刷方法,本领域已知各种平版印刷油墨,例如,可使用热固性、冷固性、递纸或者紫外固化印刷油墨。印刷油墨和印刷方法的使用是本发明的另外目的。

[0041] 可根据本发明获得的最终印刷油墨具有总体上的良好的印刷性能,使用各种所述印刷方法可得到具有意想不到的增加的色强度、进一步改善的光泽和透明度的印刷品。

[0042] 本发明通过以下具体实施例进一步说明。这些实施例仅用于示例性目的,而不对本文所述的本发明的范围构成限制。

[0043] 在以下实施例中,除非另外指明,数量用重量份或者重量百分数表示。

[0044] 实施例1:(C. I. 颜料红 57:1)

[0045] 将 7.5 克 (0.021 摩尔) 的富马酸改性松香 (Pinerez[®] SM309 6-EkaNobel) 在 80°C 溶于氢氧化钠液体 (5.3 克, 50%, 0.06 摩尔) 的水 (175 毫升) 溶液中。当溶解时, 通过添加冰使溶液的温度降低到 50°C。然后将 2-羟基-3-羧基-萘 (36.6 克, 0.195 摩尔) 和氢氧化钠液体 (17.1 克, 50%, 0.21 摩尔) 添加到溶液中, 进一步添加水 (360 毫升)。

[0046] 当溶解时, 通过添加冰-水混合物将溶液冷却到 20°C, 将 2-萘酚-6-磺酸 (2.1 克, 9.4 毫摩尔) 和氢氧化钠 (9.25 克, 50%, 0.115 摩尔) 添加到容器中, 通过添加水使溶液达 1000 毫升。在偶联之前将溶液冷却到 8°C。

[0047] 在 40°C 将 2-氨基-5-甲基苯磺酸 (36.3 克, 0.194 摩尔) 和 2-氨基萘磺酸 (0.41 克, 1.8 毫摩尔) 溶于氢氧化钠液体 (16.95 克, 50%, 0.211 摩尔) 的水 (310 毫升) 中。通过添加冰将溶液的温度降低到 0°C, 将亚硝酸钠 (13.3 克, 0.192 摩尔) 添加到溶液中。搅拌 5 分钟后, 将浓盐酸 (43.7 克, 36%; 0.43 摩尔) 添加到溶液中。通过添加冰控制重氮化作用反应的温度升高低于 10°C。如果必要, 加入另外的亚硝酸钠使反应完全并确保亚硝酸轻微过量。通过添加冰在 0-50°C 调节悬浮液的体积为 700 毫升。

[0048] 然后, 通过在机械搅拌下在 30 分钟内将二偶氮化淤浆直接添加到树脂/偶联组分溶液中进行偶联。温度保持在 8°C。偶联开始时的 pH 为 pH 13.2。一旦偶联进行时, pH 开始下降, 然后通过添加稀氢氧化钠保持 pH 在 pH 11.4。

[0049] 偶联完成并且染料已经搅拌 30 分钟以确保均一后, 将氯化钙 (30.96 克; 0.278 摩尔) 添加到混合物中, 以在 pH 11.4 和 8°C 对产品进行色料沉淀。在另外搅拌 30 分钟后, 用 10% 的稀盐酸调节颜料淤浆到 pH 9.0, 此时, 将溶于乙酸 (1.0 克, 16.6 毫摩尔) 的水 (25 毫升) 溶液中的可可胺 (Armeen[®] C-Akzo Nobel, 2.65 克, 14.3 毫摩尔) 添加到淤浆中。pH 下降到 pH 7.8, 然后用 10% 的稀盐酸调节 pH 到 pH 7.4。然后将淤浆加热到 75°C 并在该温度保持 10 分钟。然后通过加入水使悬浮液冷却到 65°C。

[0050] 通过过滤从淤浆移出颜料, 洗涤至无盐、造粒和在 90°C 干燥 20 小时。得到 85.0 克 (理论值的 96%)。然后将干燥的颜料研磨并通过 500 微米的筛子进行过筛, 然后进行应用试验。

[0051] 在本实施例中, 如此获得的颜料然后以以下方式进行试验: 将 21 克颜料与 31 克硝化纤维清漆以及 48 克乙醇混合。手动在 250ml 聚乙烯容器中将混合物混合, 该容器含 200 克的 1.7-2mm 的玻璃珠。然后将容器用瓶盖和聚乙烯胶带密封并在 Skandex 分散机上分散 45 分钟, 制得研磨基料油墨。通过过筛从玻璃珠分离出研磨基料, 然后通过 ShellCup 4 号杯测量研磨基料油墨的粘性。

[0052] 油墨性质的评定通过: 用 11.5 克的乙醇/乙酸乙酯溶剂混合物冲淡 24 克的研磨基料油墨并进一步添加 14.7 克的硝化纤维清漆。然后使用 K 棒将油墨压延到无吸收基材上。当印刷品干燥时, 全部通过视觉测量强度、色调、光泽和透明度。通过 Shell Cup 3 号杯测量油墨的粘性。

[0053] 使用实施例 1 生产的颜料制备的油墨 (含 Armeen[®] C) 的色彩特性与由实施例 5 的比较用颜料制备的油墨的色彩特性相当。然而, 实施例 1 产物的油墨研磨基料流动明显比实施例 5 产物更具流体性。研磨基料流量测定的结果如表 1 所示。

[0054] 实施例 2:

[0055] 如实施例 1 制备颜料,不同之处在于使用 2.65 克的牛脂胺 (Armeen[®] HT) 代替 Armeen[®] C。当引入到硝化纤维清漆系统中并如实施例 1 进行试验时,该样品显示出相等的油墨色彩特性和显著改善的油墨研磨基料流动,这是同包括由实施例 5 中所述的无胺方法制备的产品的油墨相比较的(参见表 1)。

[0056] 实施例 3:

[0057] 如实施例 1 制备颜料,不同之处在于使用 2.65 克的油胺 (Armeen[®] O) 代替 Armeen[®] C。当引入到硝化纤维清漆系统中并如实施例 1 进行试验时,该样品显示出相等的油墨色彩特性和显著改善的油墨研磨基料流动,这是同包括由实施例 5 中所述的无胺方法制备的产品的油墨相比较的(参见表 1)。

[0058] 实施例 4:

[0059] 如实施例 1 制备颜料,不同之处在于使用 2.65 克的油基二丙烯三胺 (Triameen[®] OV) 代替 Armeen[®] C。当引入到硝化纤维清漆系统中并如实施例 1 进行试验时,该样品显示出相等的油墨色彩特性和显著改善的油墨研磨基料流动,这是同包括由实施例 5 中所述的无胺方法制备的产品的油墨相比较的(参见表 1)。

[0060] 实施例 5:(比较例)

[0061] 如实施例 1 制备颜料,不同之处在于没有将乙酸胺溶液添加到用树脂处理的颜料淤浆中,在将钙添加到 pH11.4 和 8°C 的染料中时,使用稀盐酸(未添加乙酸胺)将 pH 降低到 pH7.4,然后对颜料淤浆热处理,如实施例 1 所述结束。当引入到硝化纤维清漆系统中并如实施例 1 进行试验时,该油墨的色彩特性相当于实施例 1-4 中所述用胺处理的产物,但是油墨研磨基料流动显著差于实施例 1-4 中所述用胺处理的产物(通过 Shell Cup4 号杯的流动减慢)。

[0062] 结果如表 1 所示

[0063]

颜料组合物	添加剂	相对研磨基料流动时间 (%)
实施例 1	可可胺	51
实施例 2	牛脂胺	49
实施例 3	油胺	48
实施例 4	油基二丙烯三胺	70
实施例 5(比较例)	无添加剂	100

[0064] 表 1. 实施例 1-5 中所述产物的相对油墨研磨基料流动时间的比较。

[0065] 实施例 6:(C. I. 颜料红 57:1)

[0066] 将 7.5 克 (0.021 摩尔) 的富马酸改性松香 (Pinerez[®] SM3096-EkaNobel) 在 80°C 溶于氢氧化钠液体 (5.3 克, 50%, 0.06 摩尔) 的水 (175 毫升) 溶液中。当溶解时,通

过添加冰使溶液的温度降低到 50℃。然后将 2-羟基-3-羧基-萘 (38.7g, 0.205mol) 与氢氧化钠液体 (17.1 克, 50%, 0.21 摩尔) 加入到溶液中, 并进一步添加水 (360 毫升)。当溶解时, 通过添加冰-水的混合物将溶液冷却到 20℃, 将氢氧化钠 (9.25 克, 50%, 0.115 摩尔) 添加到容器中, 并通过添加水使溶液达 1000 毫升。然后在偶联之前将溶液冷却到 8℃。

[0067] 在 40℃ 将 2-氨基-5-甲基苯磺酸 (36.3 克, 0.194 摩尔) 和 2-氨基萘磺酸 (0.41 克, 1.8 毫摩尔) 溶于氢氧化钠液体 (16.95 克, 50%, 0.211 摩尔) 的水 (310 毫升) 中。然后通过添加冰将溶液的温度降低到 0℃, 将亚硝酸钠 (13.3 克, 0.192 摩尔) 添加到溶液中。搅拌 5 分钟后, 将浓盐酸 (43.7 克, 36% ; 0.43 摩尔) 添加到溶液中, 通过添加冰控制重氮化作用反应的温度升高不超过 10℃。如果需要, 加入另外的亚硝酸钠以使反应完全, 并确保亚硝酸轻微过量。通过添加冰在 0-5℃ 调节悬浮液的体积为 700 毫升。

[0068] 然后, 通过在机械搅拌在 30 分钟内将二偶氮化淤浆直接添加到树脂 / 偶联组分溶液中进行偶联。温度保持在 8℃。偶联开始时的 pH 为 pH13.2。一旦偶联进行, pH 开始下降, 然后通过添加稀氢氧化钠保持 pH 在 pH11.4。

[0069] 偶联完成并且染料已经搅拌 30 分钟以确保均一后, 将氯化钙 (30.96 克 ; 0.278 摩尔) 添加到混合物中, 以在 pH11.4 和 8℃ 进行产品的色料沉淀。在另外搅拌 30 分钟后, 用 10% 的稀盐酸调节颜料淤浆到 pH9.0, 此时, 将溶于乙酸 (1.0 克, 16.6 毫摩尔) 的水 (25 毫升) 溶液中的可可胺添加到淤浆中。pH 下降到 pH7.8, 然后用 10% 的稀盐酸调节 pH 到 pH7.4。然后将淤浆加热到 75℃ 并在该温度保持 10 分钟。然后通过加入水使悬浮液冷却到 65℃。

[0070] 通过过滤从淤浆移出颜料, 洗涤至无盐、造粒和在 90℃ 干燥 20 小时。得到 86.0 克 (理论值的 96%) 产品。然后将干燥的颜料研磨并通过 500 微米的筛子进行过筛, 然后进行应用试验。如实施例 1 所述进行应用试验。

[0071] 使用实施例 6 生产的颜料制备的油墨 (含 Armeen® C) 的色彩特性相当于由实施例 9 的比较用颜料制备的油墨的色彩特性。然而, 实施例 6 产物的油墨研磨基料流动明显比实施例 9 产物更具流体性。研磨基料流量测定的结果如表 2 所示。

[0072] 实施例 7 :

[0073] 如实施例 6 制备颜料, 不同之处在于使用 2.65 克的牛脂胺 (Armeen® HT) 代替 Armeen® C。当引入到硝化纤维清漆系统中并如实施例 6 进行试验时, 该样品显示出相等的油墨色彩特性和显著改善的油墨研磨基料流动, 这是同包括由实施例 9 中所述的无胺方法制备的产品的油墨相比较的 (参见表 2)。

[0074] 实施例 8 :

[0075] 如实施例 6 制备颜料, 不同之处在于使用 2.65 克的油胺 (Armeen® O) 代替 Armeen® C。当引入到硝化纤维清漆系统中并如实施例 6 进行试验时, 该样品显示出相等的油墨色彩特性和显著改善的油墨研磨基料流动, 这是同包括由实施例 9 中所述的无胺方法制备的产品的油墨相比较的 (参见表 2)。

[0076] 实施例 9 : (比较例)

[0077] 如实施例 6 制备颜料, 不同之处在于没有将乙酸胺溶液添加到用树脂处理的树脂淤浆中。在将钙添加到 pH11.4 和 8℃ 的染料中时, 使用稀盐酸 (未添加乙酸胺) 将 pH 降低

到 pH7.4, 然后对颜料淤浆热处理, 并如实施例 6 所述结束。当引入到硝化纤维清漆系统中并如实施例 6 进行试验时, 该油墨的色彩特性相当于实施例 6-8 中所述的用胺处理的产物, 但是油墨研磨基料流动显著较差 (通过 Shell Cup4 号杯的流动减慢)。

[0078] 结果如表 2 所示。

[0079]

颜料组合物	添加剂	相对研磨基料流动时间 (%)
实施例 6	可可胺	51
实施例 7	牛脂胺	49
实施例 8	油胺	40
实施例 9 (比较例)	无添加剂	100

[0080] 表 2. 实施例 6-9 中所述产物的相对油墨研磨基料流动时间的比较。

[0081] 实施例 10 : 如实施例 1 制备颜料, 不同之处在于使用 2.00 克的可可胺 (Armeen[®] C)。

[0082] 实施例 11 : 如实施例 2 制备颜料, 不同之处在于使用 2.00 克的牛脂胺 (Armeen[®] HT)。

[0083] 实施例 12 : 如实施例 3 制备颜料, 不同之处在于使用 2.00 克的油胺 (Armeen[®] O)。

[0084] 实施例 13 : 如实施例 4 制备颜料, 不同之处在于使用 2.00 克的油基二丙烯三胺 (Triameen[®] OV)。

[0085] 实施例 14 : 如实施例 6 制备颜料, 不同之处在于使用 2.00 克的可可胺 (Armeen[®] C)。

[0086] 实施例 15 : 如实施例 7 制备颜料, 不同之处在于使用 2.00 克的牛脂胺 (Armeen[®] HT)。

[0087] 实施例 16 : 如实施例 8 制备颜料, 不同之处在于使用 2.00 克的油胺 (Armeen[®] O)。

[0088] 实施例 17 : 如实施例 1 制备颜料, 不同之处在于使用 0.45 克的可可胺 (Armeen[®] C)。

[0089] 实施例 18 : 如实施例 2 制备颜料, 不同之处在于使用 0.45 克的牛脂胺 (Armeen[®] HT)。

[0090] 实施例 19 : 如实施例 3 制备颜料, 不同之处在于使用 0.45 克的油胺 (Armeen[®] O)。

[0091] 实施例 20 : 如实施例 4 制备颜料, 不同之处在于使用 0.45 克的油基二丙烯三胺 (Triameen[®] OV)。