



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 06 004 T3** 2006.05.11

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 819 740 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 06 004.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP97/00275**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 902 580.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/28224**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.02.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.01.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **03.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 11/02** (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

1849196 **05.02.1996** **JP**

32126396 **02.12.1996** **JP**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Koepe & Partner Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI

(72) Erfinder:

TOMIYA, Nobuyuki, Tokyo 104, JP; HAYASHI, Mikio, Tokyo 104, JP; NOGUCHI, Hideto, Tokyo 104, JP

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DRUCKTINTE**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe unter Verwendung eines Kupferphthalocyanin-Pigments in β -Form als Färbemittel, in dem die Druckfarbe direkt aus rohem Kupferphthalocyanin ohne Pigmentierung des Kupferphthalocyanins in der β -Form hergestellt wird. Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe hoher Qualität durch ein vereinfachtes Verfahren, wobei das Seitenverhältnis (aspect ratio) der Primärteilchen des Pigments der Druckfarbe 1 bis 2 ist.

[0002] Kupferphthalocyanin, wie es synthetisiert wird, wird als "rohes Kupferphthalocyanin" bezeichnet und ist als Pigment für eine Druckfarbe nicht geeignet, da es aus großen Kristall-Teilchen in β -Form besteht, die eine Teilchengröße von angenähert 10 bis 200 μm aufweisen. Das Verfahren zur Verringerung der Größe der Teilchen dieses rohen Kupferphthalocyanins auf eine Größe (angenähert von 0,02 bis 0,1 μm), die für eine Druckfarbe geeignet ist, wird "Pigmentierung" genannt. Eine Druckfarbe wird unter Verwendung von pigmentiertem Kupferphthalocyanin erhalten.

[0003] Es gibt verschiedene Verfahrensweisen zur Pigmentierung. Das am weitesten verbreitete Verfahren ist das Salz-Mahlen (salt milling), in dem ein Lösungsmittel verwendet wird (nachfolgend bezeichnet als "Lösungsmittel-Salzmahl-Verfahren"). Dieses Verfahren ist ein Verfahren, in dem ein Mahlmittel wie beispielsweise Natriumchlorid und ein organisches Lösungsmittel, das eine Kristalltransformation in die β -Form fördert, rohem Kupferphthalocyanin zugesetzt werden, und die resultierende Mischung wird dem Mahl-Verfahren unterzogen. Das durch dieses Verfahren erzeugte Kupferphthalocyanin-Pigment in der β -Form ist für eine Druckfarbe geeignet und wird in großem Umfang verwendet, da das Seitenverhältnis (aspect ratio) der Pigment-Teilchen im Bereich von 1 bis 2 liegt und das Pigment einen klaren grünen Farbton mit großer Farbstärke hat. Jedoch erfordert dieses Verfahren eine Menge an Mahl-Mittel, die das Mehrfache der Menge des Pigments ausmacht, und das Verfahren verbraucht auch ein erhebliches Maß an Zeit, Arbeit und Energie bei der Rückgewinnung des Mahl-Mittels und des organischen Lösungsmittels.

[0004] Es ist eine alternative Verfahrensweise bekannt, in der rohes Kupferphthalocyanin trocken gemahlen und anschließend mit einem organischen Lösungsmittel behandelt wird. Da eine Teilmenge der in β -Form vorliegenden Kristalle in diesem Verfahren aufgrund der mechanischen Kräfte, die während des Mahlvorgangs aufgebracht werden, in α -Form vorliegende Kristalle überführt wird, wird das gemahlene Material mit einem organischen Lösungsmittel hitze-

behandelt, um die in α -Form vorliegenden Kristalle zurück in β -Form vorliegende Kristalle zu überführen. Diese Verfahrensweise ist aus Kostensicht vorteilhaft, verglichen mit dem Lösungsmittel-Salzmahl-Verfahren, schließt jedoch Probleme wie die Erhöhung des Seitenverhältnisses (aspect ratio) der Pigment-Teilchen aufgrund des Nadelform-Wachstums der Teilchen während der Hitzebehandlung in organischen Lösungsmitteln, des Farbtons, der sich in Richtung auf eine rötliche Farbe verändert, und des Rückgangs der Fließfähigkeit usw. ein. Es sind Verfahrensweisen zum Unterdrücken des Teilchenwachstums durch Zusatz von Pigment-Derivaten oder Wachstumsinhibitoren bekannt; diese Zusätze sind jedoch üblicherweise unvorteilhafte Bestandteile für Druckfarben.

[0005] Andererseits werden allgemein zur Herstellung von Druckfarben aus Pigmenten Verfahrensweisen unter Anwendung trockener Pigmente oder in Form eines Naßkuchens vorliegender Pigmente, die 40 bis 70 Gew.-% Wasser enthalten, verwendet. Das Verfahren unter Anwendung von in Form eines Naßkuchens vorliegender Pigmente wird "Spül-Verfahren (flushing method)" genannt. In dem Verfahren unter Verwendung trockener Pigmente wird das Pigment unter Verwendung einer Kugelmühle, einer Dreiwalzen-Mühle usw. nach dem Mischen des trockenen Pigments mit einem Druckfarben-Lack, Lösungsmitteln, Zusätzen usw. dispergiert. Es ist jedoch eine große Energiemenge erforderlich, um das Pigment zu dispergieren, da die Primärteilchen von trockenen Pigmenten einer Aggregation unterliegen. In dem "Spül-Verfahren" wird das Pigment von der Wasser-Phase in die Lack-Phase überführt, indem man den Naßkuchen mit einem Druckfarben-Lack, Lösungsmittel, Zusätzen usw. mischt. Obwohl die Energie, die für dieses Verfahren erforderlich ist, geringer ist als diejenige des Trockenpigment-Verfahrens, sind große Anlagen wie beispielsweise ein Knetter erforderlich, und es tritt während des Spül-Prozesses eine Drainage ein.

[0006] Wie oben angegeben, erfordert das Verfahren der Pigmentierung und der Herstellung einer Farbe eine große Menge an Zeit und Energie zur Herstellung der Druckfarbe aus in β -Form vorliegendem Kupferphthalocyanin.

[0007] Um eine preiswerte Farbe zur Verfügung zu stellen, könnte an die Herstellung einer Farbe direkt aus rohem Kupferphthalocyanin gedacht werden, ohne die Stufe einer Pigmentierung zu durchlaufen. Jedoch ist die Mahleffizienz gering, wenn eine Druckfarbe direkt durch Mischen von rohem Kupferphthalocyanin mit einem Druckfarben-Lack hergestellt wird, da das herkömmliche Pigmentierungsverfahren in diesem Fall in Gegenwart eines Druck-Lacks durchgeführt wird. Beispielsweise erfordert die Verwendung einer Dispersionsmühle unter Verwendung ul-

trafeiner Kügelchen eine große Menge an Energie. Darüber hinaus ist die Qualität des Produkts problematisch.

[0008] In der japanischen Patentveröffentlichung Nr. S55-6,670 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Farbe aus rohem Kupferphthalocyanin beschrieben, das einmal trocken gemahlen wird. In diesem Verfahren ist das Trockenmahlen effektiv, da es effizient durchgeführt werden kann. Jedoch müssen aufgrund der Tatsache, daß das resultierende gemahlene Material eine Mischung aus Kristallen in der α -Form und in der β -Form ist, die in α -Form vorliegenden Kristalle in der Farbe in in β -Form vorliegende Kristalle zurückverwandelt werden. Die Überführung der in α -Form vorliegenden Kristalle in in β -Form vorliegende Kristalle kann bewirkt werden durch Erwärmen in einem organischen Lösungsmittel. Obwohl diese Rückverwandlung in die β -Form in einer Tiefdruck-Farbe glatt abläuft, wird das Fortschreiten der Rückumwandlung in einer Offset-Lithographie-Farbe behindert. Außerdem ist die Umwandlung in Kristalle der β -Form sehr schwierig in Lösungsmitteln wie beispielsweise AF-Solvent (Handelsname), für das sich die Nachfrage in den jüngst zurückliegenden Jahren erhöht hat. Darüber hinaus sind Mittel zum Unterdrücken eines Kristallwachstums nötig, das parallel zu der Kristall-Transformation abläuft.

[0009] Es ist bekannt, daß zu dem Ziel, eine Farbe aus rohem Kupferphthalocyanin-Material effizient herzustellen, eine Abschwächung der Aggregation des gemahlene Kupferphthalocyanins sehr wirksam ist, und einige Verfahrensweisen hierfür wurden vorgeschlagen.

[0010] Das GB-Patent Nr. 1,224,627 beschreibt ein Verfahren, in dem ein Harz in einer Menge des 1- bis 8-fachen des rohen Kupferphthalocyanins zugesetzt wird, wenn rohes Kupferphthalocyanin trocken gemahlen wird. Die Aggregation von Kupferphthalocyanin-Teilchen wird durch diese Verfahrensweise abgeschwächt. Jedoch verursacht der Zusatz einer derart großen Menge von Harz eine erhöhte Gefahr des Haftens von Harz innerhalb der Mühle während des Trocken-Mahlvorgangs. Die Temperatur während des Mahlens muß niedrig gehalten werden, um ein Haften zu verhindern. Es ist jedoch schwierig, ein gemahlene Material mit einem hohen Gehalt an Kupferphthalocyanin in der β -Form zu erhalten, wenn man dieses bei niedrigen Temperaturen mahlt. Darüber hinaus nimmt aufgrund des großen Werts des Seitenverhältnisses der Pigment-Teilchen in der Farbe, die aus den Pigmenten erhalten wird, die nach diesem Verfahren gemahlen werden, die Farbe einen rötlichen Ton an, und es kann nicht davon gesprochen werden, daß sie die gewünschte Qualität aufweist.

[0011] Die japanische offengelegte Patentanmel-

dung Nr. H2-294,365 offenbart ein Verfahren, in dem Harze wie beispielsweise durch Kolophonium modifizierte Phenolharze rohem Kupferphthalocyanin in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in dem Verfahren des Trocken-Mahlens zugesetzt werden, bezogen auf die Menge an rohem Kupferphthalocyanin. Dieses Verfahren erfordert eine große Energiemenge im Verfahrensschritt des Dispergierens in dem Druckfarben-Lack. Daher kann nicht davon gesprochen werden, daß dieses Verfahren herkömmlichen Druckfarben-Herstellungsverfahren überlegen ist, die von trockenen Pigmenten Gebrauch machen. Darüber hinaus werden keine Verfahrensschritte angegeben, um das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen in der Druckfarbe niedrig zu halten, und dieses Problem bleibt ungelöst.

[0012] Das Dokument EP-A 0 774 494 (relevant als Stand der Technik nach Artikel 54(3) und (4) EPÜ) offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, die Kupferphthalocyanin aus rohem Kupferphthalocyanin, ein Druckfarben-Harz und ein Druckfarben-Lösungsmittel enthält, durch Trocken-Mahlen der Komponenten zu einem gemahlene Material und Erhitzen des gemahlene Materials in einem Druckfarben-Lösungsmittel.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, die Zeit und die Arbeit, die in dem Verfahren zum Pigmentieren von rohem Kupferphthalocyanin und der Herstellung von Druckfarbe unter Verwendung des Pigments erforderlich ist, zu reduzieren und dabei eine qualitativ hochwertige Druckfarbe mit Kupferphthalocyanin in der β -Form bereitzustellen.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Kupferphthalocyanin enthaltenden Druckfarbe unter Verwendung von Kupferphthalocyanin, einem Druckfarben-Harz und einem Druckfarben-Lösungsmittel, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es die Schritte umfaßt, daß man

- zu rohem Kupferphthalocyanin 20 bis 80 Gew.-% Druckfarben-Harz, bezogen auf die Menge des rohen Kupferphthalocyanins, zusetzt; und
- die Mischung unter Hitze bei einer Temperatur von 80°C bis 170°C trocken vermahlt, wodurch ein gemahlene Material erhalten wird; und
- das gemahlene Material in einem Druckfarben-Lösungsmittel erhitzt.

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, wie es oben beschrieben wurde, in dem das Druckfarben-Harz gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus mit Kolophonium (rosin) modifiziertem Phenolharz, mit Kolophonium (rosin) modifiziertem Maleinsäureharz, Erdölharz, Alkydharz und Mischungen daraus.

[0016] Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein

Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, wie es oben beschrieben wurde, in dem das Druckfarben-Harz mit Kolophonium modifiziertes Phenolharz ist.

[0017] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, wie es oben beschrieben wurde, in dem die Temperatur des Aufheizens der Mischung des gemahlten Materials und des Druckfarben-Lösungsmittels 80 bis 170°C ist.

[0018] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, wie es oben beschrieben wurde, in dem die Temperatur des Aufheizens der Mischung des gemahlten Materials und des Druckfarben-Lösungsmittels 115 bis 170°C ist.

[0019] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, wie es oben beschrieben wurde, in dem das Druckfarben-Lösungsmittel gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Erdöl-Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, aliphatischem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und höherem Alkohol-Lösungsmittel und Mischungen daraus.

[0020] Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, wie es oben beschrieben wurde, in dem das in dem Druckfarben-Lösungsmittel enthaltene Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel ist, das weniger als 1 Gew.-% aromatischer Komponenten enthält.

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe, wie es oben beschrieben wurde, in dem der Schritt des Trockenmahlens bei einer Temperatur oberhalb von 80°C und unterhalb des Erweichungspunkts des Druckfarben-Harzes durchgeführt wird.

[0022] In der durch das oben beschriebene Verfahren hergestellten Druckfarbe ist das Seitenverhältnis der in β -Form vorliegenden Kristallteilchen in dem Kupferphthalocyanin der β -Form 1 bis 2.

[0023] Nachfolgend wird eine detaillierte Beschreibung der vorliegenden Erfindung gegeben.

[0024] Die in β -Form vorliegenden Kristalle in rohem Kupferphthalocyanin formen sich in dem Verfahren des Trocken-Mahlens in in α -Form vorliegende Kristalle um, was zu einem gemahlten Material mit einer aus α - und β -Form gemischten Kristallform führt. Der Anteil der in α -Form vorliegenden Kristalle erhöht sich, wenn das Trocken-Mahlen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird, was in dem späteren Prozeß der Rücküberführung von Kristallen der α -Form in Kristalle der β -Form zu einer erhöhten Belastung führt. Darüber hinaus wird deswegen, weil ein

Teilchen-Wachstum gleichzeitig mit der Kristall-Transformation von der α -Form in die β -Form erfolgt, das Seitenverhältnis der resultierenden Kristalle der β -Form unvorteilhaft groß. Ein Trocken-Mahlen muß daher bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Andererseits ist es aufgrund der Verstärkung einer Aggregation des gemahlten Materials beim Mahlen bei hohen Temperaturen sehr schwierig, eine Farbe direkt herzustellen und dabei nur rohes Kupferphthalocyanin, das bei hohen Temperaturen trocken gemahlen wurde, zu verwenden.

[0025] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Druckfarben-Harz rohem Kupferphthalocyanin zugesetzt, und die Mischung wird unter Erhitzen trocken gemahlen. Das Mahl-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglicht eine Verringerung der verstärkten Aggregation, die dann auftritt, wenn rohes Kupferphthalocyanin bei hohen Temperaturen trocken gemahlen wird, und verringert auch die Prozentmenge von Kristallen, die in die α -Form überführt werden. Als Ergebnis dessen verringert sich das Seitenverhältnis der letztendlich erhaltenen Kristall-Teilchen in β -Form, und es wird eine Farbe hoher Qualität erhalten.

[0026] Aufgrund der Affinität des Harzes sowohl zu dem Pigment als auch zu dem Druckfarben-Lösungsmittel spielt das Druckfarben-Lösungsmittel die Rolle, eine Farbe guter Qualität dadurch auszubilden, daß es die Dispersion des Pigments in dem Lösungsmittel stabilisiert. Daher können im Rahmen der vorliegenden Erfindung Harze, die im wesentlichen diese Funktionen besitzen, für eine Druckfarbe verwendet werden. Mit Kolophonium modifizierte Phenolharze, mit Kolophonium modifizierte Maleinsäure-Harze, Erdöl-Harze, Alkyl-Harze und Mischungen daraus sind solche Beispiele, die willkürlich allein oder in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Spezies verwendet werden können. Die Verwendung von mit Kolophonium modifizierten Phenolharzen ist erwünscht. Die Hauptkomponente von mit Kolophonium modifizierten Phenolharzen sind Produkte, die erhalten werden durch Umsetzung von Phenolharz und Kolophonium, wobei das Phenolharz erhalten wird durch Kondensationsreaktion eines Alkylphenols mit Formaldehyd, jedoch auch mehrwertige Alkohole enthalten kann.

[0027] Die Menge an Druckfarben-Harz, das dem hohen Kupferphthalocyanin zugesetzt wird, beträgt 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das rohe Kupferphthalocyanin. Wenn die Zusatzmenge an Harz geringer ist als 20 Gew.-%, bezogen auf das rohe Kupferphthalocyanin, verschlechtert sich die Dispergierbarkeit des gemahlten Materials während der Herstellung der Druckfarbe durch Mischen mit dem Druckfarben-Lösungsmittel, Lack usw., und die Mahlbarekeit der erhaltenen Farbe verschlechtert sich, was zu einer deutlichen Verringerung der Produktionseffi-

zienz führt. Eine schlechtere Dispergierbarkeit des gemahlten Materials führt zu einer Farbe mit geringerer Farbtiefe und geringerem Glanz und verursacht auch eine Trübung des Farbtons des gedruckten Materials. Andererseits ruft eine übermäßige Zugabe von Harz die Gefahr hervor, daß dies Anlaß zu einem Haften und einer Kohäsion des Harzes innerhalb der Trockenmühle führt, was das Aufrechterhalten einer niedrigen Temperatur innerhalb der Vorrichtung erforderlich macht, um diesen Effekt zu verhindern. Jedoch ist – wie oben festgestellt – eine hohe Mahltemperatur erforderlich, um letzten Endes Kristall-Teilchen der β -Form mit kleinen Werten des Seitenverhältnisses zu erhalten. Dies begrenzt daher die Obergrenze der Menge an zugesetztem Harz.

[0028] Durch Erhöhen der Temperatur des Trockenmahl-Schritts wird die Transformation zu Kristallen der α -Form des Pigments unterdrückt, und da die Menge, die eine Umwandlung in Kristalle der β -Form erfordert, in einem späteren Prozeß klein ist, wird die Gefahr der Erhöhung des Seitenverhältnisses der Pigment-Teilchen in der Farbe verringert. Aus dieser Sicht ist die Temperatur des Trockenmahl-Schrittes 80 bis 170°C. Da es auch die Möglichkeit des Auftretens einer Haftung und Kohäsion des Harzes innerhalb der Vorrichtung gibt, wenn der Vorgang des Trocken-Mahlens bei Temperaturen oberhalb des Erweichungspunkts des zugesetzten Harzes durchgeführt wird, ist es erwünscht, bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunkts des verwendeten Harzes trocken zu mahlen.

[0029] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Schritt des Trocken-Mahlens des rohen Kupferphthalocyanins ohne die wesentliche Präsenz von Flüssigkeiten unter Verwendung von Mühlen durchgeführt, die Mahl-Medien wie beispielweise Kugeln enthalten. Das Mahlen wird durchgeführt unter Verwendung der Mahl- und Zerstör-Kräfte aufgrund der gegenseitigen Kollision der Mahl-Medien. Bekannte Verfahrensweisen wie beispielweise das Mahlen in einem Trockenpulverisierer, einer Kugelmühle, einer Vibrationsmühle können als Schritte des Mahlens in einer Trockenmahl-Vorrichtung angewendet werden. Die Mahl-Zeit kann auch willkürlich entsprechend der verwendeten Apparatur und der gewünschten Durchmesser der gemahlten Teilchen festgesetzt werden.

[0030] Als nächstes wird ein Druckfarben-Lösungsmittel dem gemahlten Material zugesetzt, das durch den oben beschriebenen Schritt des Trocken-Mahlens erhalten wurde, und dabei erhitzt. Das Druckfarben-Lösungsmittel ist ein Lösungsmittel, das passende Verdampfungseigenschaften besitzt, was es möglich macht, daß das Pigment nach dem Drucken schnell fixiert wird. Das Druckfarben-Lösungsmittel ist ein organisches Lösungsmittel, das diese Funktion aufweist. Ein Druckfarben-Lö-

sungsmittel kann auch in Form eines Lacks verwendet werden, d.h. ist dann eine Mischung aus Harz und Lösungsmittel.

[0031] Unabhängig von der Frage, ob sie aromatische Komponenten enthalten oder nicht, können Lösungsmittel in passender Weise verwendet werden, die für Druckfarben geeignet sind, beispielsweise Erdöl-Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, aliphatische Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, höhere Alkohol-Lösungsmittel, usw. Diese Lösungsmittel können auch allein oder als willkürliche Mischung von zwei oder mehreren Spezies aus dieser Gruppe verwendet werden.

[0032] Für die vorliegende Erfindung kann ein Druckfarben-Lösungsmittel verwendet werden, das im wesentlichen zusammengesetzt ist aus Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Naphthen, Paraffin usw., in dem der Gehalt an aromatischen Komponenten geringer ist als 1 Gew.-%, noch mehr bevorzugt geringer ist als 0,5 Gew.-%. Lösungsmittel mit Anilin-Punkten im Bereich von 65 bis 100°C sind wünschenswert. Solche Lösungsmittel, die erhältlich sind, sind beispielweise AF-Solvent Nr. 4 (Firma Nippon Oil Co., Ltd.; dessen Gehalt an aromatischen Komponenten beträgt 0,1 Gew.-%), AF-Solvent Nr. 5 (dieselbe Herstellerin; 0,2 Gew.-%), AF-Solvent Nr. 6 (dieselbe Herstellerin; 0,2 Gew.-%), AF-Solvent Nr. 7 (dieselbe Herstellerin; 0,3 Gew.-%).

[0033] Wenn ein Lack verwendet wird, sind die in dem Lack enthaltenen Harze beispielweise mit Kolophonium modifiziertes Phenolharz, mit Kolophonium modifiziertes Maleinsäure-Harz, Erdöl-Harz, Alkyd-Harz und Mischungen daraus, die für Druckfarben passend sind. Der Lack wird hergestellt durch Mischen dieser Harze in geeigneter Weise mit einem trocknenden Öl, einem polymerisierten trocknenden Öl usw. wie beispielweise Sojabohnenöl, Tungöl (chinesisches Holzöl), Leinsamenöl, die passend für Druckfarben sind. Diese Harze und Lösungsmittel für Harze können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren Spezies aus ihrer Gruppe verwendet werden, und andere Zusätze, wie sie allgemein bei der Herstellung von Druckfarben verwendet werden, können willkürlich zugesetzt werden.

[0034] Gemahlene rohes Kupferphthalocyanin besteht aus Kristall-Teilchen einer Mischung der α - und β -Form, die Kristalle der α -Form enthält, die dadurch in Kristalle der β -Form überführt werden, daß man die Farbe mit einem Druckfarben-Lösungsmittel oder -Lack mischt und die Mischung hitzebehandelt. Die Überführung in Kristalle der β -Form schreitet leicht fort, wenn aromatische Lösungsmittel zugegen sind, ist jedoch schwierig in anderen Lösungsmitteln. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird jedoch eine Überführung in Kristalle der β -Form unter Verwendung nicht-aromatischer Lösungsmittel möglich ge-

macht aufgrund der Affinität des in dem gemahlten Material enthaltenen Druckfarben-Harzes zu dem Pigment und dem Druckfarben-Lösungsmittel. Auch kann die Erhöhung des Seitenverhältnisses während der Transformation durch Verwendung nicht-aromatischer Lösungsmittel unterdrückt werden. Als Ergebnis wird ein Pigment mit einem hohen Prozentanteil von Kristallen der β -Form mit kleinen Werten des Seitenverhältnisses erhalten.

[0035] Mit dem oben beschriebenen Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Kupferphthalocyanin-Farbe erhalten werden, die nahezu vollständig aus Kristallen der β -Form besteht. Es erübrigt sich festzustellen, daß das Vorhandensein einer kleinen Menge von Kristallen der α -Form in Ordnung ist, solange sie Kupferphthalocyanin-Pigment-Teilchen sind, die für eine Farbe geeignet sind.

[0036] Die Temperatur, auf die die Mischung aus dem gemahlten Material und dem Druckfarben-Lösungsmittel (oder -Lack) erhitzt wird, sollte über 80°C liegen, noch mehr bevorzugt über 115°C, um die Geschwindigkeit der Kristall-Transformation zu Kristallen der β -Form passend zu erhöhen. Es ist auch erwünscht, die Temperatur unter 170°C zu halten, um ein Kristallwachstum der Pigment-Teilchen zu verhindern.

[0037] Es gibt keine besondere Notwendigkeit für ein kräftiges Mischen unter Verwendung von Dispergiervorrichtungen etc. während des Hitzebehandlungsprozesses. Es ist mehr erwünscht, die Mischung leicht zu mischen, so daß ein Dispergieren in einheitlicher Weise erfolgt. Die Zeit, die für ein ausreichendes Dispergieren und dem Übergang der Kristalle der α -Form in Kristalle der β -Form erforderlich ist, hängt von dem verwendeten Druckfarben-Lösungsmittel ab; jedoch kann der Schritt der Hitzebehandlung in etwa wenigen 10 min bis 3 h vollständig abgeschlossen sein. Die Basis-Farbe wird erhalten durch Mahlen mit einer Dreiwalzen-Mühle. Insbesondere dann, wenn eine Verringerung der Verfahrenszeit der Hitzebehandlung erwünscht ist, kann die Hitzebehandlung unter Verwendung eines üblicherweise verwendeten Kugelmühlen-Dispersionsapparates durchgeführt werden, und zwar unter den vorstehend beschriebenen Temperaturbedingungen. Dies führt zu einer starken Verringerung der Prozeßzeit.

[0038] Die fertige Tinte wird erhalten durch Zusetzen von Druckfarben-Lösungsmittel, -Lack oder anderen Zusätzen, je nach Bedarf, zu der wie oben beschrieben erhaltenen Basis-Farbe.

[0039] Ein Vergleich mit einer Farbe, die aus einem trockenen Pigment unter Anwendung des üblichen Lösungsmittel-Salz-Mahl-Verfahrens hergestellt worden war, und mit einer Tinte, die durch das "Spül-Ver-

fahren" unter Verwendung eines in Form eines feuchten Kuchens vorliegenden Pigments hergestellt worden war, bestätigte, daß die Farbtiefe, der Glanz, das Fließvermögen usw. der durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Farbe von gleicher Qualität war.

[0040] Insbesondere liegt das Seitenverhältnis der Primärteilchen des Pigments, das in der Farbe erhalten ist, die durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt worden war, im Bereich von 1 bis 2, was in etwa dasselbe ist wie dasjenige der Primärteilchen des Pigments, das durch das Lösungsmittel-Salzmahl-Verfahren hergestellt worden war. Auch hat der Farbton der erhaltenen Farbe ein klares grünliches Aussehen, und – unter Berücksichtigung der starken Verringerung der Zeit des Produktionsprozesses – kann das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung als epochemachend für die Herstellung von Kupferphthalocyanin-Pigment-Farbe in β -Form angesehen werden.

Beispiele

[0041] Nachfolgend wird eine spezielle Beschreibung der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf einige Beispiele der Farben-Herstellung angege-

[0042] Es wird festgestellt, daß die in den folgenden Beispielen verwendete Standard-Farbe eine Kupferphthalocyanin-Pigment-Farbe in β -Form ist, die durch das Spül-Verfahren unter Verwendung eines in Form eines feuchten Kuchens vorliegenden Pigments hergestellt wurde, das durch Lösungsmittel-Salz-Mahlen (Salz: 6-fache Menge) pigmentiert worden war und in dem das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen etwa 1,2 betrug. Die Farbtiefe war 1,94, und der Wert des Glanzes betrug 55,3%.

[0043] Es wurde auch die Farbtiefe und der Glanz der oben beschriebenen Standard-Farbe und der Farben, die gemäß den folgenden Herstellungsbeispielen hergestellt worden waren, dadurch gemessen, daß man 0,3 ml jeder Farbe auf Kunst-Papier (250 × 270 cm) mit einem RI-Tester (Firma Akira Seisakusho; RI-2) aufdruckte, nachdem man die Klebrigkeits-Werte (Inkometer-Ablesewert) der Basis-Farben so eingestellt hatte, daß sie identisch waren. Die Farbtiefe wurde unter Verwendung des Densitometers des Typs PRESSMATE 110 (Firma Cosar) gemessen, und der Glanz wurde bewertet unter Messen des Glanz-Werts bei 60° unter Verwendung eines Glossmeters (Firma Suga Shikenki, Inc.) mit variablem Winkel.

[0044] Ein Elektronenmikroskop des Transmissions-Typs wurde zur Messung des Seitenverhältnisses (Mittelwert) der Primärteilchen verwendet, und ein Röntgenbeugungs-Diffraktometer wurde zur

Messung der Kristallstruktur verwendet.

Zubereitung 1

[0045] Ein Trocken-Pulverisierer wurde mit 70 Gewichtsteilen rohen Kupferphthalocyanins und 21 Gewichtsteilen mit Kolophonium modifizierten Phenolharzes mit einem Erweichungspunkt von 160°C befüllt. Die resultierende Mischung wurde 1 h bei 130°C gemahlen.

[0046] 21 Gewichtsteilen des erhaltenen gemahlten Materials wurden 38 Gewichtsteile Druckfarben-Lack (zusammengesetzt aus 47% mit Kolophonium modifiziertem Phenolharz, 47% Solvent Nr. 7 und 6% Leinsamenöl) und 8 Gewichtsteile Solvent Nr. 7 (Firma Nippon Oil Co., Ltd.) zugesetzt, und die Mischung wurde nach leichtem Mischen bei 90°C für die Zeit von 2 h einmal mit einer Dreiwalzen-Mühle bei 60°C gemahlen. Als Ergebnis wurde eine Basis-Farbe erhalten, die eine Dispersion von Pigment-Teilchen mit Teilchen-Durchmessern unter 5 µm enthielt.

[0047] Als nächstes wurde eine Fertigtinte hergestellt durch Zusetzen von 22 Gewichtsteilen Lack (wie oben beschrieben), 11 Teilen Solvent Nr. 7 zu der wie oben beschrieben erhaltenen Basis-Farbe. Ein Vergleich der erhaltenen fertigen Farbe mit der dieselbe Menge an Pigment enthaltenden Standard-Farbe zeigte, daß die qualitativen Eigenschaften wie beispielsweise Farbtiefe, Glanz, Farbton usw. der hergestellten Farbe gleich denjenigen der Standard-Farbe waren. Das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen in der Farbe betrug 1,4, und die Menge an darin enthaltenen Kristallen der α -Form war geringer als 1%.

Zubereitung 2

[0048] Ein Trocken-Pulverisierer wurde mit 70 Gewichtsteilen rohen Kupferphthalocyanins und 21 Gewichtsteilen mit Kolophonium modifizierten Phenolharzes mit einem Erweichungspunkt von 160°C befüllt. Die resultierende Mischung wurde 1 h bei 130°C gemahlen.

[0049] 21 Gewichtsteilen des gemahlten Materials wurden 38 Gewichtsteile Druckfarben-Lack (zusammengesetzt aus 47% mit Kolophonium modifiziertem Phenolharz, 47% AF-Solvent Nr. 7 und 6% Leinsamenöl) und 8 Gewichtsteile AF-Solvent Nr. 7 (Firma Nippon Oil Co., Ltd.) zugesetzt, und die Mischung wurde nach leichtem Mischen bei 90°C für die Zeit von 3 h zweimal mit einer Dreiwalzen-Mühle bei 60°C gemahlen. Als Ergebnis wurde eine Basis-Farbe erhalten, die eine Dispersion von Pigment-Teilchen mit Teilchen-Durchmessern unter 7,5 µm enthielt.

[0050] Als nächstes wurde eine Fertigtinte herge-

stellt durch Zusetzen von 22 Gewichtsteilen Lack (wie oben beschrieben), 11 Teilen AF-Solvent Nr. 7 zu der wie oben beschrieben erhaltenen Basis-Farbe. Ein Vergleich der erhaltenen fertigen Farbe mit der dieselbe Menge an Pigment enthaltenden Standard-Farbe zeigte, daß die qualitativen Eigenschaften wie beispielsweise Farbtiefe, Glanz, Farbton usw. der hergestellten Farbe gleich denjenigen der Standard-Farbe waren. Das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen in der Farbe betrug 1,4, und die Menge an darin enthaltenen Kristallen der α -Form war geringer als 1%.

Zubereitung 3

[0051] Ein Trocken-Pulverisierer wurde mit 70 Gewichtsteilen rohen Kupferphthalocyanins und 35 Gewichtsteilen mit Kolophonium modifizierten Phenolharzes mit einem Erweichungspunkt von 160°C befüllt. Die resultierende Mischung wurde 1 h bei 130°C gemahlen.

[0052] 24 Gewichtsteilen des erhaltenen gemahlten Materials wurden 32 Gewichtsteile Druckfarben-Lack (zusammengesetzt aus 47% mit Kolophonium modifiziertem Phenolharz, 47% AF-Solvent Nr. 7 und 6% Leinsamenöl) und 11 Gewichtsteile AF-Solvent Nr. 7 zugesetzt, und die Mischung wurde nach leichtem Mischen bei 90°C für die Zeit von 3 h einmal mit einer Dreiwalzen-Mühle bei 60°C gemahlen. Als Ergebnis wurde eine Basis-Farbe erhalten, die eine Dispersion von Pigment-Teilchen mit Teilchen-Durchmessern unter 5 µm enthielt.

[0053] Als nächstes wurde eine Fertigtinte hergestellt durch Zusetzen von 22 Gewichtsteilen Lack (wie oben beschrieben), 11 Teilen AF-Solvent Nr. 7 zu der wie oben beschrieben erhaltenen Basis-Farbe. Ein Vergleich der erhaltenen fertigen Farbe mit der dieselbe Menge an Pigment enthaltenden Standard-Farbe zeigte, daß die qualitativen Eigenschaften wie beispielsweise Farbtiefe, Glanz, Farbton usw. der hergestellten Farbe gleich denjenigen der Standard-Farbe waren. Das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen in der Farbe betrug 1,4, und die Menge an darin enthaltenen Kristallen der α -Form war geringer als 1%.

Zubereitung 4

[0054] Ein Trocken-Pulverisierer wurde mit 70 Gewichtsteilen rohen Kupferphthalocyanins und 21 Gewichtsteilen mit Kolophonium modifizierten Phenolharzes mit einem Erweichungspunkt von 160°C befüllt. Die resultierende Mischung wurde 1 h bei 160°C gemahlen.

[0055] 21 Gewichtsteilen des erhaltenen gemahlten Materials wurden 38 Gewichtsteile Druckfarben-Lack (zusammengesetzt aus 47% mit Kolopho-

nium modifiziertem Phenolharz, 47% AF-Solvent Nr. 7 und 6% Leinsamenöl) und 8 Gewichtsteile AF-Solvent Nr. 7 zugesetzt, und die Mischung wurde nach leichtem Mischen bei 90°C für die Zeit von 3 h zweimal mit einer Dreiwalzen-Mühle bei 60°C gemahlen. Als Ergebnis wurde eine Basis-Farbe erhalten, die eine Dispersion von Pigment-Teilchen mit Teilchen-Durchmessern unter 7,5 µm enthielt.

[0056] Als nächstes wurde eine Fertigtinte hergestellt durch Zusetzen von 22 Gewichtsteilen Lack (wie oben beschrieben), 11 Teilen AF-Solvent Nr. 7 zu der wie oben beschrieben erhaltenen Basis-Farbe. Ein Vergleich der erhaltenen fertigen Farbe mit der dieselbe Menge an Pigment enthaltenden Standard-Farbe zeigte, daß die qualitativen Eigenschaften wie beispielsweise Farbtiefe, Glanz, Farbton usw. der hergestellten Farbe gleich denjenigen der Standard-Farbe waren. Das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen in der Farbe betrug 1,2, und die Menge an darin enthaltenen Kristallen der α -Form war geringer als 1%.

Zubereitung 5 (Vergleichszubereitung)

[0057] Ein Trocken-Pulverisierer wurde mit 70 Gewichtsteilen rohen Kupferphthalocyanins und 35 Gewichtsteilen mit Kolophonium modifizierten Phenolharzes mit einem Erweichungspunkt von 160°C befüllt. Die resultierende Mischung wurde 1 h bei 60°C gemahlen.

[0058] 24 Gewichtsteilen des erhaltenen gemahlten Materials wurden 32 Gewichtsteile Druckfarben-Lack (zusammengesetzt aus 47% mit Kolophonium modifiziertem Phenolharz, 47% AF-Solvent Nr. 7 und 6% Leinsamenöl) und 11 Gewichtsteile AF-Solvent Nr. 7 zugesetzt, und die Mischung wurde nach leichtem Rühren bei 90°C für die Zeit von 3 h einmal mit einer Dreiwalzen-Mühle bei 60°C gemahlen. Als Ergebnis wurde eine Basis-Farbe erhalten, die eine Dispersion von Pigment-Teilchen mit Teilchen-Durchmessern unter 5 µm enthielt.

[0059] Als nächstes wurde eine Fertigtinte hergestellt durch Zusetzen von 22 Gewichtsteilen Lack (wie oben beschrieben), 11 Teilen AF-Solvent Nr. 7 zu der wie oben beschrieben erhaltenen Basis-Farbe. Ein Vergleich der erhaltenen fertigen Farbe mit der dieselbe Menge an Pigment enthaltenden Standard-Farbe zeigte, daß die qualitativen Eigenschaften wie beispielsweise Farbtiefe, Glanz usw. der hergestellten Farbe gleich denjenigen der Standard-Farbe waren. Die Farbe nahm jedoch einen rötlichen Farbton an, das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen in der Farbe betrug 3,6, und die Menge an darin enthaltenen Kristallen der α -Form war geringer als 1%.

Zubereitung 6 (Vergleichszubereitung)

[0060] Ein Trocken-Pulverisierer wurde mit 70 Gewichtsteilen rohen Kupferphthalocyanins und 7 Gewichtsteilen mit Kolophonium modifizierten Phenolharzes mit einem Erweichungspunkt von 160°C befüllt. Die resultierende Mischung wurde 1 h bei 130°C gemahlen.

[0061] 18 Gewichtsteilen des erhaltenen gemahlten Materials wurden 44 Gewichtsteile Druckfarben-Lack (zusammengesetzt aus 47% mit Kolophonium modifiziertem Phenolharz, 47% AF-Solvent Nr. 7 und 6% Leinsamenöl) und 5 Gewichtsteile AF-Solvent Nr. 7 zugesetzt, und die Mischung wurde nach leichtem Rühren bei 90°C für die Zeit von 3 h dreimal mit einer Dreiwalzen-Mühle bei 60°C gemahlen. Der maximale Teilchen-Durchmesser der erhaltenen Pigment-Teilchen war 12 µm, und die Teilchen ließen sich nicht gut dispergieren.

[0062] Als nächstes wurde eine Fertigtinte hergestellt durch Zusetzen von 22 Gewichtsteilen Lack (wie oben beschrieben), 11 Teilen AF-Solvent Nr. 7 zu der wie oben beschrieben erhaltenen Basis-Farbe. Ein Vergleich der erhaltenen fertigen Farbe mit der Standard-Farbe, die dieselbe Menge an Pigment enthielt, zeigte, daß der Farbton trübe war und die Farbtiefe den Wert 1,88 hatte und der Glanz den Wert von 48,6% hatte, was schlechter war als die entsprechenden Werte der Standard-Farbe. Das Seitenverhältnis der Pigment-Teilchen in der Farbe betrug 1,4, und die Menge an darin enthaltenen Kristallen der α -Form war weniger als 1%.

Zubereitung 7 (Vergleichszubereitung)

[0063] Ein Trocken-Pulverisierer wurde mit 70 Gewichtsteilen rohen Kupferphthalocyanins und 70 Gewichtsteilen mit Kolophonium modifizierten Phenolharz mit einem Erweichungspunkt von 160°C befüllt. Die resultierende Mischung wurde bei 130°C gemahlen. Als Ergebnis haftete die Mischung aus Harz und Pigment innerhalb der Pulverisiervorrichtung aneinander.

Industrielle Anwendbarkeit der Erfindung

[0064] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung vereinfacht in starkem Maße den herkömmlichen Pigmentierungsprozeß. Während ähnliche Verfahren zur Vereinfachung des Pigmentierungsprozesses in vielen Fällen zu einer Erhöhung der Belastung für das Farb-Herstellverfahren führen, hält das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung die Belastung des Farb-Herstellungsverfahrens auf herkömmlichem Niveau mit Möglichkeiten für eine weitere Verringerung. Darüber hinaus besitzt die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Farbe Qualitätsmerkmale, die gleich denen von Far-

ben sind, die aus Pigmenten hergestellt wurden, die durch das herkömmliche Salz-Lösungsmittel-Mahl-Verfahren hergestellt wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kupferphthalocyanin enthaltenden Druckfarbe, worin die Druckfarbe unter Verwendung von Kupferphthalocyanin, Druckfarben-Harz und Druckfarben-Lösungsmittel hergestellt wird, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt, daß man

- zu rohem Kupferphthalocyanin 20 bis 80 Gew.-% Druckfarben-Harz, bezogen auf die Menge des rohen Kupferphthalocyanins, zusetzt; und
- die Mischung unter Hitze bei einer Temperatur von 80°C bis 170°C trocken vermahlt, wodurch ein gemahlenes Material erhalten wird; und
- das gemahlene Material in einem Druckfarben-Lösungsmittel erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Druckfarben-Harz gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus mit Kolophonium (rosin) modifiziertem Phenolharz, mit Kolophonium (rosin) modifiziertem Maleinsäureharz, Erdölharz, Alkydharz und Mischungen daraus.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Druckfarben-Harz mit Kolophonium modifiziertes Phenolharz ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Temperatur des Aufheizens der Mischung des gemahlene Materials und des Druckfarben-Lösungsmittels 80 bis 170°C ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin die Temperatur des Aufheizens der Mischung des gemahlene Materials und des Druckfarben-Lösungsmittels 115 bis 170°C ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Druckfarben-Lösungsmittel ein Lösungsmittel enthält, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Erdöl-Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, aliphatischem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und höherem Alkohol-Lösungsmittel und Mischungen daraus.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Druckfarben-Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel ist, in dem der Gehalt an aromatischen Komponenten geringer ist als 1 Gew.-%.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Schritt des Trockenmahlens bei einer Temperatur oberhalb von 80°C und unterhalb des Erweichungspunkts des verwendeten Druckfarben-Harzes durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen