



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102421860 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201080020615. 0

(22) 申请日 2010. 03. 10

(30) 优先权数据

09154990. 7 2009. 03. 12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/053014 2010. 03. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/103031 DE 2010. 09. 16

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H·U·雷萨切尔 U·莫特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C09D 17/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1662573 A, 2005. 08. 31, 说明书第 3 页第 3 行至第 13 行, 第 8 页第 7 行至第 11 行, 第 10 页第 5 行至第 13 页第 15 行.

CN 1662573 A, 2005. 08. 31,

CN 1720300 A, 2006. 01. 11, 权利要求 1.

审查员 吴冲

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

含有磷酸酯或膦酸酯作为表面活性添加剂的  
固体颜料制剂

(57) 摘要

本发明涉及一种固体颜料制剂,其含有各自基于制剂总重量计的以下组分:(A)至少60重量%的包含至少一种颜料和/或填料的颜料组分;(B)1-29重量%的基于至少磷酸酯或膦酸酯的表面活性添加剂组分,其可以是阴离子性或非离子性的;(C)1-29重量%的至少一种非离子性的表面活性添加剂,其是基于选自以下的聚醚:氧化丙烯均聚物;氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化丙烯单元组成;在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水不溶性的;以及在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化丙烯单元组成;(D)0-20重量%的添加剂组分,其包含至少一种与上述组分(B)和(C)的添加剂不同的其它添加剂,所有重量百分比的总和不超过100重量%。另外,本发明涉及制备所述固体颜料制剂的方法以及着色高分子量材料的方法。

1. 一种固体颜料制剂,其含有各自基于制剂总重量计的以下组分:

(A) 至少 60 重量%的包含至少一种颜料和 / 或填料的颜料组分,

(B) 1-29 重量%的基于至少磷酸酯或膦酸酯的表面活性添加剂组分,其可以是阴离子性或非离子性的;

(C) 1-29 重量%的至少一种选自以下的基于聚醚的非离子性的表面活性添加剂:氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化丙烯单元组成;在双官能胺上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化丙烯单元组成;

(D) 0-20 重量%的添加剂组分,其包含至少一种与上述组分(B)和(C)的添加剂不同的其它添加剂,

所有重量百分比的总和不超过 100 重量%。

2. 权利要求 1 的制剂,其中组分(D)含有基于制剂总重量计的 1-20 重量%的至少一种选自以下的基于聚醚的非离子性的水溶性表面活性添加剂作为组分(D1):氧化乙烯均聚物;氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成;在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的;以及在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成。

3. 权利要求 2 的制剂,其中所述组分(D1)含有至少一种选自以下的添加剂:氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成;在双官能胺上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的;在双官能胺上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成;在单官能醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的;以及在单官能醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成。

4. 权利要求 1 或 2 的制剂,其中组分(A)含有至少一种颜料以及含有或不含至少一种颜料协同剂。

5. 权利要求 1 或 2 的制剂,其中组分(A)含有至少一种填料。

6. 权利要求 1 或 2 的制剂,其中基于制剂的总重量计,组分(B)和(C)的重量比例的总和是在 10-30 重量%的范围内。

7. 权利要求 1 或 2 的制剂,其是具有在 50-5000 微米范围内的平均粒径和 $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积的形式。

8. 一种制备权利要求 1 或 2 的制剂的方法,包括将组分(A)在包含一部分或全部添加剂(B)和任选(D)的水悬浮液中在添加剂(C)的存在下湿粉碎,或者随后加入添加剂(C)和任选的(D),然后干燥所述悬浮液,任选地在添加剩余量的添加剂(B)和任选(D)之后进行所述干燥。

9. 一种着色大分子有机和无机材料的方法,包括通过搅拌或振动将权利要求 1 或 2 的制剂引入这些材料中。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述材料是清漆、油漆、印刷油墨、液体油墨或涂料体系,其包含水、有机溶剂或水和有机溶剂的混合物作为液相。

11. 一种使用颜色混合体系着色大分子有机和无机材料的方法,包括使用权利要求 1 或 2 的制剂作为混合组分。

## 含有磷酸酯或膦酸酯作为表面活性添加剂的固体颜料制剂

[0001] 本发明涉及固体颜料制剂,涉及制备这些颜料制剂的方法,以及涉及它们用于着色大分子有机和无机材料的用途。

[0002] 液体体系例如涂料、清漆、乳胶漆和印刷油墨是通常使用含有水、有机溶剂或其混合物的颜料制剂着色的。除了阴离子性、阳离子性、非离子性或两亲性分散剂之外,这些颜料制剂中一般必须添加其它助剂,例如干皮抑制剂、抗冷冻改进剂、增稠剂和抗起皮剂,用于稳定。

[0003] 需要新的固体颜料制剂,其在颜色性能和分散性方面与液体制剂相当,但是不需要或需要更少的所述添加物和 / 或更容易处理。

[0004] 液体颜料制剂的缺点是它们在储存中的稳定性有限,表现包括颜料、尤其无机颜料具有明显的沉降倾向,制剂的明显增稠 / 胶凝,在制剂表面上形成皮层,以及微生物负载提高。所以,应当长期不超过 40°C 的储存温度。这些效果导致尤其剂量 / 计量少量的准确性明显降低。但是,通过简单地干燥液体制剂,不可能获得具有相当性能的固体颜料制剂。

[0005] WO-A 03/64540、WO-A 03/66743、WO-A 04/00903、WO-A 04/29159、WO-A 04/46251、WO-A 04/50770、WO-A06/084849、WO-A 06/084861 和 WO-A 00/47681 都描述了颜料制剂,其含有基于聚醚的非离子性表面活性添加剂,和 / 或以这些聚醚的酸性酯、烯属不饱和和羧酸的链增长加成聚合物和 / 或聚氨酯为基础的阴离子性水溶性表面活性添加剂,以及填料,其特征是搅拌混入 (stir-in) 性能。

[0006] 现有技术中描述的颜料制剂确实具有用于含水油漆和涂料的充分搅拌混入性能,但是不能普遍适用于所有含水的油漆和涂料。尤其在乙酸乙烯酯水分散体中,这些产物显示不稳定性。另外,这些产物不太适用于含溶剂的体系。

[0007] 本发明的目的是提供固体颜料制剂,其具有有利的应用特性,尤其是高的色强度和特别是在各种应用介质中的优良搅拌混入分散性和尤其是上述性能。

[0008] 我们发现,此目的能通过一种固体颜料制剂实现,其含有各自基于制剂总重量计的以下组分:

[0009] (A) 至少 60 重量%的包含至少一种颜料和 / 或填料的颜料组分,

[0010] (B) 1-29 重量%的基于至少磷酸酯或膦酸酯的表面活性添加剂组分,其可以是阴离子性或非离子性的;

[0011] (C) 1-29 重量%的至少一种选自以下的基于聚醚的非离子性的表面活性添加剂:氧化丙烯均聚物;氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化丙烯单元组成;在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水不溶性的;以及在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化丙烯单元组成;

[0012] (D) 0-20 重量%的添加剂组分,其包含至少一种与上述组分 (B) 和 (C) 的添加剂不同的其它添加剂,

[0013] 所有重量百分比的总和不超过 100 重量%。

[0014] 本发明还提供一种制备本发明制剂的方法,包括将组分 (A) 在包含一部分或全部

添加剂 (B) 和任选 (D) 的水悬浮液中在添加剂 (C) 的存在下湿粉碎, 或者随后加入添加剂 (C) 和任选的 (D), 然后干燥所述悬浮液, 任选地在添加剩余量的添加剂 (B) 和任选 (D) 之后进行所述干燥。

[0015] 本发明还提供一种着色大分子有机和无机材料的方法, 包括通过搅拌或振动将本发明的制剂引入这些材料中。这些材料可以特别包含以下材料: 清漆, 油漆, 印刷油墨, 液体油墨或涂料体系, 其包含水、有机溶剂或者水和有机溶剂的混合物作为液相。

[0016] 本发明还提供一种使用颜色混合体系着色大分子有机和无机材料的方法, 包括使用本发明的制剂作为混合组分。

[0017] 本发明的颜料制剂包含颜料组分 (A)、非离子性或阴离子性的含磷酸酯或膦酸酯的表面活性添加剂 (B) 和非离子性表面活性添加剂 (C) 作为必要组分。另外, 与组分 (B) 和 (C) 不同的其它添加剂可以作为组分 (D) 存在。应当理解的是, 制剂的所有组分的总和是 100 重量%。

[0018] 优选, 基于制剂的总重量计, 组分 (B) 和 (C) 的重量比例的总和是在 10-30 重量% 的范围内, 更优选在 15-25 重量% 的范围内。

[0019] 在本发明的颜料制剂中, 组分 (A) 可以包含有机或无机颜料。应当理解的是, 这些颜料制剂可以还含有各种有机颜料的混合物或各种无机颜料的混合物或有机和无机颜料的混合物。这也适用于填料以及由颜料和填料形成的混合物。

[0020] 优选, 组分 (A) 含有至少一种颜料以及含有或不含至少一种颜料协同剂。相似地, 优选组分 (A) 含有至少一种填料。

[0021] 这些颜料通常以细分的形式存在。这些颜料因此通常具有 0.1-5 微米范围内的平均粒径。

[0022] 有机颜料通常含有有机的彩色和黑色颜料。无机颜料也可以是彩色颜料 (彩色颜料, 黑色颜料和白色颜料) 以及闪光颜料, 无机颜料通常用做填料。

[0023] 合适的有机彩色颜料的例子如下:

[0024] - 单偶氮颜料: C. I. 颜料棕 25;

[0025] C. I. 颜料橙 5, 13, 36, 38, 64 和 67;

[0026] C. I. 颜料红 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 和 251;

[0027] C. I. 颜料黄 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 和 191;

[0028] C. I. 颜料紫 32;

[0029] - 双偶氮颜料: C. I. 颜料橙 16, 34, 44 和 72;

[0030] C. I. 颜料黄 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 170, 174, 176, 180 和 188;

[0031] - 双偶氮缩合颜料: C. I. 颜料黄 93, 95 和 128;

[0032] C. I. 颜料红 144, 166, 214, 220, 221, 242 和 262;

[0033] C. I. 颜料棕 23 和 41;

[0034] - 二苯并芘二酮颜料: C. I. 颜料红 168;

[0035] - 蒽醌颜料: C. I. 颜料黄 147, 177 和 199;

- [0036] C. I. 颜料紫 31 ;
- [0037] - 葱素嘧啶颜料 :C. I. 颜料黄 108 ;
- [0038] - 喹吡啶酮颜料 :C. I. 颜料橙 48 和 49 ;
- [0039] C. I. 颜料红 122,202、206 和 209 ;
- [0040] C. I. 颜料紫 19 ;
- [0041] - 喹吡啶酮颜料 :C. I. 颜料黄 138 ;
- [0042] - 二酮基吡咯并吡咯颜料 :C. I. 颜料橙 71、73 和 81 ;
- [0043] C. I. 颜料红 254、255、264、270 和 272 ;
- [0044] - 二噁嗪颜料 :C. I. 颜料紫 23 和 37 ;
- [0045] C. I. 颜料蓝 80 ;
- [0046] - 黄烷士酮颜料 :C. I. 颜料黄 24 ;
- [0047] - 阴丹酮颜料 :C. I. 颜料蓝 60 和 64 ;
- [0048] - 二氢异吲哚颜料 :C. I. 颜料橙 61 和 69 ;
- [0049] C. I. 颜料红 260 ;
- [0050] C. I. 颜料黄 139 和 185 ;
- [0051] - 异吲哚啉酮颜料 :C. I. 颜料黄 109、110 和 173 ;
- [0052] - 异宜和蓝酮颜料 :C. I. 颜料紫 31 ;
- [0053] - 金属配合物颜料 :C. I. 颜料红 257 ;
- [0054] C. I. 颜料黄 117,129,150,153 和 177 ;
- [0055] C. I. 颜料绿 8 ;
- [0056] - 紫环酮颜料 :C. I. 颜料橙 43 ;
- [0057] C. I. 颜料红 194 ;
- [0058] - 茈颜料 :C. I. 颜料黑 31 和 32 ;
- [0059] C. I. 颜料红 123,149,178,179,190 和 224 ;
- [0060] C. I. 颜料紫 29 ;
- [0061] - 酞菁颜料 :C. I. 颜料蓝 15,15:1,15:2,15:3,15:4,15:6 和 16 ;
- [0062] C. I. 颜料绿 7 和 36 ;
- [0063] - 皮葱酮颜料 :C. I. 颜料橙 51 ;
- [0064] C. I. 颜料红 216 ;
- [0065] - 吡唑并喹啉酮颜料 :C. I. 颜料橙 67 ;
- [0066] C. I. 颜料红 251 ;
- [0067] - 硫靛颜料 :C. I. 颜料红 88 和 181 ;
- [0068] C. I. 颜料紫 38 ;
- [0069] - 三芳基碳正离子颜料 :C. I. 颜料蓝 1,61 和 62 ;
- [0070] C. I. 颜料绿 1 ;
- [0071] C. I. 颜料红 81,81:1 和 169 ;
- [0072] C. I. 颜料紫 1,2,3 和 27 ;
- [0073] -C. I. 颜料黑 1(苯胺黑) ;
- [0074] -C. I. 颜料黄 101(醛连氮黄) ;

[0075] -C. I. 颜料棕 22。

[0076] 合适的无机彩色颜料的例子是：

[0077] - 白色颜料：二氧化钛 (C. I. 颜料白 6)，锌白，颜料级氧化锌；硫化锌、锌钡白；

[0078] - 黑色颜料：氧化铁黑 (C. I. 颜料黑 11)，铁锰黑，尖晶石黑 (C. I. 颜料黑 27)，碳黑 (C. I. 颜料黑 7)；氧化铬铁黑 (P. Br. 29)；

[0079] - 彩色颜料：氧化铬，氧化铬水合物绿；铬绿 (C. I. 颜料绿 48)；钴绿 (C. I. 颜料绿 50)；群青绿；

[0080] 钴蓝 (C. I. 颜料蓝 28 和 36；C. I. 颜料蓝 72)；群青蓝；

[0081] 锰蓝；

[0082] 群青紫；钴紫、锰紫；

[0083] 氧化铁红 (C. I. 颜料红 101)；磺基砷化镉 (C. I. 颜料红 108)；硫化铈 (C. I. 颜料红 265)；钼酸盐红 (C. I. 颜料红 104)；群青红；

[0084] 氧化铁棕 (C. I. 颜料棕 6 和 7)；混合的棕色尖晶石和刚玉相 (C. I. 颜料棕 29、31、33、34、35、37、39 和 40)；铬钛黄 (C. I. 颜料棕 24)，铬橙；

[0085] 硫化铈 (C. I. 颜料橙 75)；

[0086] 氧化铁黄 (C. I. 颜料黄 42)；镍钛黄 (C. I. 颜料黄 53)；

[0087] C. I. 颜料黄 157、158、159、160、161、162、163、164 和 189)；铬钛黄；尖晶石相 (C. I. 颜料黄 119)；硫化镉和硫化镉锌 (C. I. 颜料黄 37 和 35)；铬黄 (C. I. 颜料黄 34)；钼酸铋 (C. I. 颜料黄 184)。

[0088] 通常用做填料的无机颜料的例子是透明二氧化硅、石英粉、氧化铝、氢氧化铝、天然云母、天然和沉淀的白垩和硫酸钡。

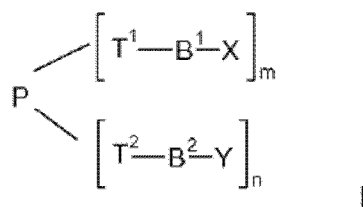
[0089] 闪光颜料是薄片状的颜料，其具有单相或多相结构，其颜色显示是通过干扰、反射和吸收现象的相互作用标记的。例子是铝薄片以及带有一个或多个涂层的铝、氧化铁和云母薄片，尤其是带金属氧化物的涂层。

[0090] 下面描述的颜料衍生物尤其用做颜料协同剂，其可以与一种或多种颜料组合，尤其与有机颜料组合，形成颜料组分 (A)。

[0091] 在一个优选实施方案中，除了至少一种颜料之外，组分 (A) 还含有至少一种颜料协同剂。当存在时，本发明制剂总重量中的属于颜料协同剂的比例优选在 0.01-5 重量% 范围内，更优选 0.1-4 重量%。

[0092] 所述颜料衍生物优选是式 I 的颜料衍生物：

[0093]



[0094] 其中，

[0095] P 是有机颜料的芯结构的残基；

[0096] T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup> 各自独立地是化学键、-CONR<sup>1</sup>- 或 -SO<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>-；

[0097] B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup> 各自独立地是化学键、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基或亚苯基；

- [0098] X、Y 各自独立地是相同或不同的基团  $-\text{SO}_3\text{Ka}^+$  或  $-\text{COO}^-\text{Ka}^+$ ；
- [0099] m、n 各自是 0-3 范围内的有理数，前提是  $1 \leq m+n \leq 4$ ；
- [0100]  $\text{Ka}^+$  是  $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5$  或所述阳离子的混合物；
- [0101]  $\text{R}^1$  是氢； $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；未取代的苯基或被  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基取代的苯基；或未取代的萘基或被  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基取代的萘基；
- [0102]  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  各自独立地是氢； $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烷基； $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$  链烯基； $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$  环烷基，其是未取代的或被  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$  烷基取代；苯基，其是未取代的或被  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$  烷基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{24}$  链烯基取代；萘基，其是未取代的或被  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$  烷基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{24}$  链烯基取代；式  $-\text{[CHR}^6\text{-CHR}^7\text{-O]}_x\text{-R}^8$  的基团，其中重复单元  $-\text{[CHR}^6\text{-CHR}^7\text{-O]}$  可以在  $x > 1$  时变化；
- [0103]  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  各自独立地是氢或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基；
- [0104] x 是  $\geq 1$  的整数。
- [0105] 颜料衍生物 I 是基于有机颜料的芯结构 P，其被与所述芯结构直接连接或经由桥连成员连接的磺酸和 / 或羧酸基团官能化。这里使用的术语“芯结构”应当理解为颜料本身以及它们的前体。在多环颜料的情况下尤其考虑颜料前体。它们具有颜料的环构架，但是颜料的全取代方式并不存在和 / 或缺少官能化。茚 -3,4- 二碳酰亚胺可以作为茚颜料的前体提到，所述茚颜料是基于茚 -3,4,9,10- 四羧酸以及它们的二酰亚胺。
- [0106] 原则上，选自以下的颜料的芯结构优选用于颜料衍生物 I：蒽醌颜料，喹吡啶酮颜料，喹吡啶酮颜料，二酮基吡咯并吡咯颜料，二噁嗪颜料，黄烷土酮颜料，阴丹酮颜料，二氢异吲哚颜料，异吲哚啉酮颜料，异宜和蓝酮颜料，紫环酮颜料，茚颜料，酞菁颜料，皮蒽酮颜料，吡啶并喹啉酮颜料，以及硫靛颜料。由于它们的广泛应用性，选自喹吡啶酮颜料、茚颜料和酞菁颜料中的颜料芯结构是特别优选的。其中，非常特别优选选自喹吡啶酮颜料和酞菁颜料中的颜料芯结构。基于喹吡啶酮的颜料衍生物 I（尤其是下面更详细描述的颜色衍生物 Ia）是特别用于与黄色、橙色和红色颜料组合的，而基于酞菁的颜料衍生物 I（尤其是下面更详细描述的颜色衍生物 Ib）是特别用于与蓝色、绿色、紫色和黑色颜料组合的。
- [0107] 优选，磺酸和 / 或羧酸基团 X 和 Y 直接与在颜料衍生物 I 中的颜料芯结构 P 连接，即， $\text{T}^1$  和  $\text{B}^1$  以及  $\text{T}^2$  和  $\text{B}^2$  都优选是化学键。
- [0108] 但是， $\text{T}^1$  和  $\text{T}^2$  也可以是式  $-\text{CONR}^1-$  或  $-\text{SO}_2\text{NR}^1-$  的桥连结构部分（ $\text{R}^1$ ：氢； $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；萘基或尤其是苯基，其可以各自被  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基取代，但各自优选是未取代的）。特别有用的桥连结构部分  $\text{T}^1$  和  $\text{T}^2$  的例子是  $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{NH}_3)-$  和  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)-$ 。
- [0109] 相似地， $\text{B}^1$  和  $\text{B}^2$  可以是支化或未支化的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  亚烷基或亚苯基。例子是亚甲基、1,1- 亚乙基、1,2- 亚乙基、1,1- 亚丙基、1,2- 亚丙基、1,3- 亚丙基、1,4- 亚苯基、1,3- 亚苯基和 1,2- 亚苯基。
- [0110] 桥连结构部分 T 和 B 的合适组合的例子是  $-\text{CONH-CH}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CONH-C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CONH-CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH-CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH-C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH-CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH-1,4-C}_6\text{H}_4-$  和  $-\text{SO}_2\text{NH-1,4-C}_6\text{H}_4-$ 。
- [0111] 磺酸和 / 或羧酸基团 X 和 Y 可以各自作为游离酸或作为盐存在（ $\text{Ka}^+$ ： $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  或  $\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5$ ）。
- [0112] 铵盐可以由未取代的铵离子形成，但是优选  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  中的至少一个不是氢。
- [0113] 合适的脂族基团  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烷基和  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$  链烯基，其可以各自是支化

或未支化的；以及 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基，其可以被 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基取代，优选被 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基取代。有用的芳族基团是苯基和萘基，其可以各自被 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 烷基或被 C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 链烯基取代，尤其是被 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或被 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 链烯基取代。基团 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 也可以是具有式 -[CHR<sup>6</sup>-CHR<sup>7</sup>-O]<sub>x</sub>-R<sup>8</sup> 的聚亚烷基氧基 (R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 各自独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；x ≥ 1)。当 x > 1 时，这些基团可以是均聚的基团，例如纯聚亚乙基氧基或纯聚亚丙基氧基；或是共聚的基团，其含有各种尤其作为嵌段或无规的亚烷基氧基单元，例如聚亚乙基氧基 - 聚亚丙基氧基。

[0114] 优选芳族基团 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup>，特别优选非环状的脂族基团 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup>。

[0115] 非常特别合适的铵盐是单 -C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> 烷基铵盐或单 -C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> 链烯基铵盐，例如月桂基 -、硬脂基 -、油基 - 和牛油烷基 - 铵盐，以及含有总共 24-42 个碳原子的季铵盐，前提是至少一个和优选两个烷基和 / 或链烯基具有至少 8 个、优选 12 个和更优选 12-20 个碳原子，例如二甲基双十二烷基 - 铵盐、二甲基双油基 - 铵盐和二甲基二硬脂基铵盐。

[0116] 优选，磺酸和 / 或羧酸基团 X 和 Y 不以游离的形式存在于颜料衍生物 I 中。当它们还未被转化成盐时，盐的形成和尤其钠盐的形成一般在颜料制剂的生产过程中形成，在这种情况下优选包括中和步骤。当没有形成盐或仅仅不完全成盐并且使用具有碱性位点（例如氮原子）的非离子性表面活性添加剂时，酸基团当然可以还与此添加剂反应形成盐。

[0117] 因此通常存在各种盐的混合物。在这种情况下，优选的钠盐和 / 或铵盐（尤其是上述提到的铵盐）应当至少构成这些混合物中的高比例。

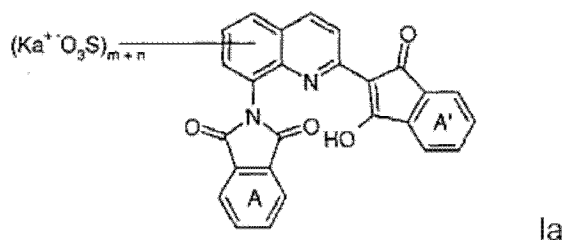
[0118] 颜料衍生物 I 可以含有 1-4 个酸基团。根据颜料芯结构 P，例如在酞菁残基 P 的情况下，颜料衍生物 I 可以构成具有各种取代度的分子的无规混合物，从而 m+n 总和的平均值可以是分数。

[0119] 优选，颜料衍生物 I 仅仅含有磺酸基团。在这种情况下，证明特别有利的是取代度 (m+n) 处于 1-3 的范围内，尤其是在 1-2 的范围内。当磺酸基团以铵盐 (m) 的形式和任选作为钠盐或作为游离酸 (n) 存在时，m 优选在 1-1.8 的范围内，n 在 0-0.2 的范围内。

[0120] 特别合适的颜料衍生物 I 的例子是：

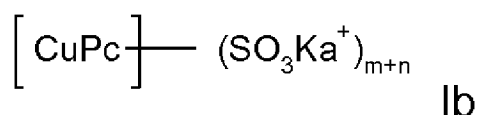
[0121] 式 Ia 的喹酞酮磺酸：

[0122]



[0123] 式 Ib 的酞菁磺酸铜：

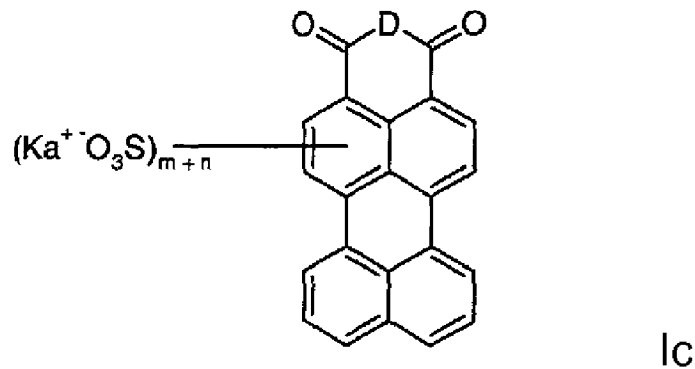
[0124]



[0125] 式 Ic 的花磺酸：

[0126]





[0127] 在这里,  $Ka^+$  和  $m+n$  具有在本文开头所述的含义, 但是  $Ka$  优选是  $Na^+$  或  $N^+R^2R^3R^4R^5$  (尤其是上述  $R^2$  至  $R^5$  基团的优选组合)。在化合物 Ia 和 Ic 的情况下, 总和  $m+n$  尤其是 1, 并且在 Ia 化合物的情况下磺酸基团优选处于 6 位, 在 Ic 化合物的情况下磺酸基团优选处于 9 位。

[0128] 在式 Ia 中的环 A 和 A' 可以是相同或不同的, 并且可以各自被 1-4 个氯原子和 / 或氟原子取代。优选, 每个环带有 4 个氯原子。

[0129] D 表示  $-O-$  或  $-NR^9-$ , 其中  $R^9$  是氢、 $C_1-C_4$  烷基, 或未取代的苯基, 或被  $C_1-C_4$  烷基取代、被  $C_1-C_4$  烷氧基取代和 / 或被苯基偶氮取代的苯基。优选,  $R^9$  是氢、甲基、4-乙氧基苯基、3,5-二甲基苯基或 4-苯基偶氮苯基。

[0130] 非常特别优选的颜料衍生物 Ia 和 Ib 是其中各符号具有优选含义的那些, 其中颜料衍生物 Ia 和 Ib 可以不仅优选以钠盐的形式存在, 而且可以作为铵盐存在。

[0131] 可能的有机颜料芯结构还包括偶氮、二酮基吡咯并吡咯、金属配合物、喹吡啉酮、二氢异吡啉和异吡啉啉酮。

[0132] 颜料衍生物 I 是公知的, 可以通过以下公知方法获得。

[0133] 组分 (B) 含有 1-29 重量%的基于至少磷酸酯或膦酸酯的表面活性添加剂组分, 其可以是阴离子性或非离子性的。

[0134] 特别优选的是, 组分 (B) 含有至少一种磷酸酯。

[0135] 基于磷酸酯或膦酸酯的阴离子性 / 非离子性表面活性添加剂特别是来自聚醚与磷酸、五氧化二磷或膦酸的反应产物。在反应过程中, 聚醚被转化成相应的磷酸单酯、二酯或三酯, 或转化成相应的膦酸酯。阴离子性酯优选以水溶性盐的形式存在, 尤其作为碱金属盐, 特别是钠盐, 以及铵盐, 但是也可以以游离酸的形式使用。聚醚是尤其基于聚亚烷基二醇, 例如聚亚乙基 (EO) 或聚亚丙基 (PO) 二醇或 EO-PO 嵌段共聚物, 其通常具有最多 10,000g/mol 的分子量。

[0136] 优选的磷酸酯或膦酸酯尤其衍生自以下物质的烷氧基化的加合物、尤其乙氧基化的加合物、或乙氧基化-丙氧基化的加合物、特别是多重烷氧基化的加合物、尤其多重乙氧基化的加合物、多重丙氧基化的加合物或 EO-PO 加合物: 脂肪醇和羰基合成醇、烷基酚、脂肪胺、脂肪酸和树脂酸和胺, 包括多官能胺, 例如六亚甲基二胺。通常的分子量最多为 5000g/mol, 优选最多 2000g/mol。用这些磷酸酯和膦酸酯, 优选亚烷基二醇的自由羟基分别在烷氧基化到上述醇、胺和酸上之后被转化成磷酸酯和膦酸酯。

[0137] 还可以使醇和芳族醇、尤其酚直接转化成磷酸酯或膦酸酯。所以, 其它优选的磷酸酯和膦酸酯是衍生自链烷醇、酚和烷基酚, 尤其是脂肪醇和羰基合成醇以及烷基酚, 并且所

得的分子量通常是 < 1000g/mol。例子是单 -、二 - 和三 - 烷基磷酸酯, 例如磷酸三丁基酯或相应的膦酸酯; 二 - 和三 - 苯基磷酸, 二 - 和三 - 甲酚膦酸酯, 以及烷基芳基磷酸酯。

[0138] 磷酸酯或膦酸酯可以一般具有相同或不同的基团。这些阴离子性表面活性添加剂是公知的和可商购的, 例如按以下商品名: **Crodafos**<sup>®</sup> (Croda), **Rhodafac**<sup>®</sup> (Rhodia), **Maphos**<sup>®</sup> (BASF), **Texapon**<sup>®</sup> (Cognis), **Empicol**<sup>®</sup> (Albright & Wilson), **Matexil**<sup>®</sup> (ICI), **Soprophor**<sup>®</sup> (Rhodia) 和 **Lutensit**<sup>®</sup> (BASF), **Strodex**<sup>®</sup> (Dexter), **Hordaphos**<sup>®</sup>, **Hostaphat**<sup>®</sup> (Clariant)。

[0139] 另外, 卵磷脂也可以是组分 (B) 的一种组分部分。特别优选的卵磷脂是大豆卵磷脂。卵磷脂是由脂肪酸、甘油、磷酸和胆碱组成的磷脂。脂肪酸可以是饱和或不饱和的。

[0140] 组分 (C) 含有选自以下的至少一种表面活性添加剂: 氧化丙烯均聚物; 氧化乙烯 - 氧化丙烯嵌段共聚物, 其中端嵌段由氧化丙烯单元组成; 在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物, 其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水不溶性的; 以及在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯 - 氧化丙烯嵌段共聚物加合物, 其中端嵌段由氧化丙烯单元组成。

[0141] 优选, 组分 (C) 含有选自以下的至少一种添加剂: 氧化乙烯 - 氧化丙烯嵌段共聚物, 其中端嵌段由氧化丙烯单元组成; 在双官能胺上的氧化乙烯 - 氧化丙烯嵌段共聚物加合物, 其中端嵌段由氧化丙烯单元组成。

[0142] 当组分 (C) 含有氧化丙烯均聚物时, 后者优选具有在 400-10,000g/mol 范围内的分子量。

[0143] 当组分 (C) 含有具有氧化丙烯单元端嵌段的氧化乙烯 - 氧化丙烯嵌段共聚物时, 这些嵌段中的单元顺序优选是 PO-EO-PO 或 PO-EO-PO-EO-PO, 更优选 PO-EO-PO。这种共聚物的分子量优选在 1000-10,000g/mol 的范围内, 更优选 1000-5000g/mol。在共聚物中的氧化丙烯单元数目优选在 10-100 个单元的范围内, 氧化乙烯单元数目优选在 1-100 个单元的范围内, 更优选 1-75 个单元。

[0144] 当组分 (C) 含有在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物, 其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水不溶性的时, 氧化乙烯单元的数目优选小于 10。单官能醇和单官能胺优选包含支化或未支化的具有 10-20 个碳原子的链烷醇或胺, 所述链烷醇或胺优选分别是伯醇或伯胺。双官能醇优选包括乙二醇、1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇。双官能胺优选包括乙二胺、1,3-丙二胺或 1,4-丁二胺。

[0145] 当组分 (C) 含有具有氧化丙烯端嵌段的在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯 - 氧化丙烯嵌段共聚物加合物时, 此加合物优选仅仅具有一个氧化丙烯嵌段和一个氧化乙烯嵌段。单官能醇或单官能胺优选包含具有 10-20 个碳原子的支化或未支化的链烷醇 / 胺, 所述链烷醇 / 胺优选分别是伯醇或伯胺。双官能醇优选包括乙二醇、1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇。双官能胺优选包括乙二胺、1,3-丙二胺或 1,4-丁二胺。具有双官能胺或醇的加合物的分子量优选在 1000-40,000g/mol 的范围内, 更优选 1000-30,000g/mol。在共聚物中, 氧化丙烯单元的数目优选在 10-100 个单元的范围内, 氧化乙烯单元的数目优选在 1-100 个单元的范围内, 更优选在 1-75 个单元的范围内。

[0146] 一般而言, 在溶剂中的溶解度是通过降低在水中的溶解度实现的。因此, 水不溶性

添加剂能在水溶性添加剂的存在下分散在水中。

[0147] 水溶解度 / 疏水化作用因此可以例如通过处于端部或中间位置的疏水性氧化丙烯嵌段来控制,或通过降低在加合物中的氧化乙烯单元的数目以降低它们的水溶解度来控制。

[0148] 详细而言,所述化合物或组分 (C) 以及下述 (D1) 可以原则上具有相同的构成,在这种情况下它们由于水溶解度或 PO 基团的端部位置所导致的区别可以例如通过上述措施来实现。

[0149] 一般而言,具有小于 10 个、优选小于 8 个和更优选小于 6 个氧化乙烯单元的产物是水不溶性的。端部氧化丙烯单元降低了在水中的溶解性,和 / 或构成了疏水性更强的端基。水溶性是从各产物的技术数据中辨别的。

[0150] 聚醚包含 EO 和 / 或 PO 聚氧化亚烷基或相应的与醇和胺的反应产物。为了本发明的目的,术语“环氧烷”或 EO、PO 应当也理解为被芳基取代的环氧烷,尤其是被苯基取代的氧化乙烯。优选,术语环氧烷或 EO、PO 应当理解为不包括任何这些取代基。

[0151] 在单官能或双官能的醇或胺上的加合物优选含有上述醇和胺。

[0152] 但是,一般而言,也可以使用以下醇或胺:

[0153] 合适的脂族醇一般含有 6-26 个碳原子,优选 8-18 个碳原子,并可以具有未支化、支化或环状的结构。例子是辛醇、壬醇、癸醇、异癸醇、十一醇、十二醇、2-丁基辛醇、十三醇、异十三醇、十四醇、十五醇、十六醇(鲸蜡醇)、2-己基癸醇、十七醇、十八醇、2-庚基十一醇、2-辛基癸醇、2-壬基十三醇、2-癸基十四醇、油醇和 9-十八烯醇,以及这些醇的混合物,例如 C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>、C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> 和 C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> 醇,以及环戊醇和环己醇。特别是饱和的和不饱和的脂肪醇,其从天然原料通过脂肪水解和还原获得;以及从羰基合成工艺获得的合成脂肪醇。具有这些醇的环氧烷加合物通常具有 200-5000 的平均分子量 Mn,尤其是 400-2000。

[0154] 芳族醇的例子不仅包括  $\alpha$ -和  $\beta$ -萘酚以及它们的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基衍生物,而且尤其包括苯酚及其 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基衍生物,例如己基苯酚、庚基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、异壬基苯酚、十一烷基苯酚、十二烷基苯酚、二-和三-丁基苯酚,以及二壬基苯酚。

[0155] 合适的脂族胺对应于上述脂族醇。也特别重要的是饱和和不饱和的脂肪胺,其优选具有 14-20 个碳原子。合适的芳族胺的例子是苯胺及其衍生物。

[0156] 作为双官能胺,可以使用例如具有两个胺基并尤其符合式 H<sub>2</sub>N-(R-NR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-H 的胺 (R 是 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基;R<sup>1</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)。具体例子是:乙二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺,1,3-丙二胺,二亚丙基三胺,3-氨基-1-亚乙基氨基丙烷,六亚甲基二胺,双六亚甲基三胺,1,6-二(3-氨基丙基氨基)己烷和 N-甲基二亚丙基三胺。

[0157] 作为双官能醇,可以提到例如 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基二醇,以及相应的二-和聚亚烷基二醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、双丙甘醇和聚乙二醇。

[0158] 环氧烷嵌段共聚物是公知的,可以例如以商品名 **Tetronic®** (水溶性和水不溶性的)、**Pluronic®** (水溶性和水不溶性的) (BASF) 和 **Synperonic®** (Uniqema) 获得。

[0159] 本发明的颜料制剂含有至少 60 重量%、优选 60-90 重量%、更优选 70-85 重量%的组分 (A), 1-39 重量%、优选 2.5-25 重量%,更优选 5-20 重量%的组分 (B), 以及 1-29 重量%、优选 1-25 重量%、尤其 1-20 重量%的组分 (C), 都基于制剂的总重量计。

[0160] 本发明的制剂可以另外含有其它成分 (D)。这些成分占制剂总重量的 0-20 重量%。它们因此是存在或不存在的,并且若存在的话,其比例优选是 0.1-20 重量%,更优选 0.5-17.5 重量%,甚至更优选 1-15 重量%。

[0161] 当本发明的固体颜料制剂含有不归属于组分 (A)、(B)、(C) 的其它物质时,这些成分应当归属于组分 (D)。这些物质的化学结构可以在宽范围内变化。

[0162] 优选,组分 (D) 含有基于制剂总重量计的 1-20 重量%的至少一种选自以下的基于聚醚的非离子性的水溶性表面活性添加剂作为组分 (D1):氧化乙烯均聚物;氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成;在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的;以及在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成。

[0163] 组分 (D1) 和 (C) 在它们的化学构成方面是不同的。组分 (D1) 是基于氧化乙烯聚醚或具有端部氧化乙烯单元的氧化乙烯 (EO)-氧化丙烯 (PO) 共聚物,组分 (C) 是基于 PO 聚醚或具有端部氧化丙烯单元的 EO-PO 共聚物。另外,组分 (C) 可以包括水不溶性 EO 加合物。相应地,组分 (D1) 的特征是它们在水中的溶解性,而组分 (C) 的特征是它们的水不溶性和/或端基疏水化(与 EO 相比)。

[0164] 组分 (D1) 因此是水溶性的,而组分 (C) 可以是水溶性的或是水不溶性的。一般而言,HLB 值 > 10 的物质可以称为水溶性的,而 HLB 值 < 10 的物质可以称为水不溶性的。

[0165] HLB 值是氧化乙烯的量与总量之比、再乘以 20。一般,HLB 值如下式定义:

$$[0166] \quad \text{HLB} = 20 \left( 1 - \frac{M_L}{M_G} \right),$$

[0167] 其中  $M_L$  是亲油性结构部分的分子量,  $M_G$  是总重量。其它细节可以参见 H.-D Dorfer, Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer Verlag 2002, 第 9.3 章“表面活性剂的物理性能和效果 (Physical properties and effects of surfactants)”。

[0168] 组分 (D1) 含有至少一种选自以下的非离子性的水溶性表面活性添加剂:氧化乙烯均聚物;氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成;在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的;以及在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成。

[0169] 优选,组分 (D1) 含有至少一种选自以下的所述添加剂:氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成;在双官能胺上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的;在双官能胺上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成;在单官能醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的;以及在单官能醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物加合物,其中端嵌段由氧化乙烯单元组成。

[0170] 当组分 (D1) 含有氧化乙烯均聚物时,后者优选具有在 400-10,000g/mol 范围内的分子量。

[0171] 当组分 (D1) 含有具有氧化乙烯单元端嵌段的氧化乙烯 (EO)-氧化丙烯 (PO) 嵌段

共聚物时,这些嵌段优选具有顺序 EO-PO-EO 或 EO-PO-EO-PO-EO,更优选 EO-PO-EO。这种共聚物的分子量优选在 1000-20,000g/mol 的范围内。其中氧化乙烯单元占共聚物总量的摩尔比例优选是至少 30 摩尔%,更优选 40-60 摩尔%。

[0172] 当组分 (D1) 含有在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯加合物,其中选择氧化乙烯链的长度以使加合物是水溶性的时,此加合物优选包含氧化乙烯单元数目在 10-100 个单元的范围内。单官能醇或单官能胺优选包含支化或未支化的具有 10-20 个碳原子的链烷醇/胺,所述链烷醇/胺优选分别是伯醇或伯胺。双官能醇优选包括乙二醇、1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇。双官能胺优选包括乙二胺、1,3-丙二胺或 1,4-丁二胺。具有双官能胺或醇的加合物的分子量优选在 1000-40,000g/mol 的范围内。

[0173] 当组分 (D1) 含有具有氧化乙烯端嵌段的在单官能或双官能的胺或醇上的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物时,此加合物优选仅仅包括一个氧化丙烯和一个氧化乙烯嵌段。氧化乙烯单元的数目优选在 10-1000 个单元的范围内,更优选在 10-750 个单元的范围内。氧化丙烯单元的数目优选在 1-250 个单元的范围内,更优选在 10-200 个单元的范围内。也可以存在仅仅小比例的氧化丙烯单元,例如 1-10 个单元,优选 1-3 个单元,尤其是 1 个氧化丙烯单元。单官能醇或单官能胺优选包含具有 10-20 个碳原子的支化或未支化的链烷醇/胺,所述链烷醇/胺优选分别是伯醇或伯胺。双官能醇优选包括乙二醇、1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇。双官能胺优选包括乙二胺、1,3-丙二胺或 1,4-丁二胺。具有双官能胺或醇的加合物的分子量优选在 1000-40,000g/mol 的范围内。

[0174] 代替 (D1) 或除了 (D1) 之外,组分 (D) 可以含有其它物质。

[0175] 这里可以提到例如抗氧化剂。

[0176] 合适的抗氧化剂的例子是公知类型的位阻酚、芳族胺、硫代协同剂、亚磷酸酯和亚膦酸酯以及位阻胺。

[0177] 基于位阻酚的抗氧化剂包含作为基本构成单元的酚,其被至少一个叔丁基在羟基的邻位取代,尤其被叔丁基在羟基的两个邻位取代。最常见的产物包含两个或更多个这些构成单元,它们经由各种桥连成员键合在一起。

[0178] 基于芳族胺的抗氧化剂包含主要二芳基胺、胺-酮缩合产物,例如苯胺-丙酮缩合物和被取代的对亚苯基二胺。

[0179] 硫代协同剂的例子是二烷基二硫代氨基甲酸的金属盐,二烷基二硫代磷酸锌,以及硫代二丙酸的酯(尤其是二月桂基酯、二肉豆蔻基酯和二硬脂基酯)。

[0180] 基于亚磷酸酯和亚膦酸酯的抗氧化剂通常包含相应磷酸与被烷基取代的、更尤其被叔丁基取代的酚形成的酯。

[0181] 基于位阻胺 (HALS) 的抗氧化剂包含作为基本构成单元的 2,6-二烷基取代、更尤其 2,6-二甲基取代的哌啶,其在 4 位经由各种桥连成员与其它哌啶构成单元连接。

[0182] 抗氧化剂是公知常识,可以例如以商品名 **Irganox®**、**Irgaphos®**、**Chimassorb®**和**Irgastab®** (Ciba)、**Topanol®** (ICI)、**Hostanox®** (Clariant) 和 **Goodrite®** (Goodyear) 获得。

[0183] 当本发明的制剂含有抗氧化剂时,抗氧化剂的含量一般是 0.1-5 重量%,特别是 0.1-2 重量%,基于制剂的总重量计。

[0184] 制剂可以还含有少量的消泡剂 (0.01-0.2 重量%,基于制剂的总重量计,例如来

自 Tego、Byk、Borchers) 和杀微生物剂 (0.01-0.5 重量%, 基于制剂的总重量计, 例如来自 Thor、Rohm&Haas)。制剂可以另外含有增稠剂 (若存在的话, 优选 0.01-2 重量%, 基于制剂的总重量计, 例如来自 Coatex、BASF、Tego、Aqualon)。

[0185] 作为组分 (D) 的其它构成成分, 可以提到例如阴离子分散剂, 例如参见 WO-A-04/046251 ; 或基于聚氨酯的分散剂, 例如参见 WO-A06/084861。

[0186] 本发明的制剂有利地通过也根据本发明的生产方法获得, 通过将组分 (A) 在含有一部分或全部添加剂 (B) 和任选 (D) 的含水悬浮液中在添加剂 (C) 的存在下湿粉碎或者随后加入添加剂 (C) 和任选 (D), 然后干燥此悬浮液, 任选地在添加剩余量的添加剂 (B) 和任选 (D) 之后进行所述干燥。

[0187] 组分 (A) 可以在本发明方法中作为干粉末或以压饼的形式使用。

[0188] 优选, 组分 (A) 以调节后的产物的形式使用, 即颜料的初级粒径已经被调节到应用所需的值。颜料调节操作是特别在有机颜料的情况下建议采用的, 因为颜料合成工艺的合成粗产物一般不能直接适用于应用。在无机颜料的情况下, 例如氧化物和钒酸铋颜料, 初级粒径的调节也可以在颜料合成的过程中进行, 从而所合成的颜料悬浮液可以直接用于本发明方法中。

[0189] 因为调节后的颜料 (A) 通常在干燥过程中或在过滤组件上时再聚集, 所以使其在含水分散液中进行湿粉碎, 例如在搅拌介质磨中研磨。

[0190] 湿粉碎应当在存在于最终颜料制剂中的一部分或全部添加剂 (B) 的存在下进行, 并且优选在湿粉碎操作之前加入全部量的添加剂 (B)。

[0191] 添加剂 (C) 可以在湿粉碎操作之前、期间或之后加入。

[0192] 添加剂 (D) 可以与 (B) 或 (C) 一起加入。

[0193] 根据所选择的干燥方法 - 喷雾造粒和流化床干燥、喷雾干燥、在桨式干燥器中干燥、蒸发和随后粉碎, 本发明颜料制剂的粒径可以控制到特定目标值。

[0194] 喷雾和流化床造粒可以产生粗分的颗粒, 其具有 50-5000 微米的平均粒径, 特别是 100-1000 微米。喷雾干燥通常获得平均粒径小于 20 微米的颗粒。细分的制剂可以通过在桨式干燥器中干燥和通过蒸发并随后研磨来获得。但是, 优选, 本发明的颜料制剂是颗粒形式。

[0195] 喷雾造粒优选在使用单物料喷嘴的喷雾塔中进行。悬浮液以较大液滴的形式进行喷雾分布, 并且水被蒸发。添加剂 (D1) (若存在的话) 和 (C) 在干燥温度下熔融, 所以导致形成具有特别光滑表面的基本球形颗粒 (BET 值通常  $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$ , 尤其是  $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$ )。

[0196] 喷雾造粒以获得本发明固体颜料制剂的优选工艺包括以下步骤:

[0197] (a) 将优选包含以下组分的悬浮液在雾化设备中进行雾化:

[0198] 溶剂组分;

[0199] 颜料组分 (A), 不含至少一部分要使用的填料;

[0200] 组分 (C) 和 (D);

[0201] 所有组分的重量比例的总和是基于或被转化成总重量而达到 100 重量%,

[0202] (b) 使在步骤 (a) 中形成的液滴与具有预定温度的气体料流接触, 从而干燥液滴, 获得具有预定残余水分含量的颗粒产物, 和

[0203] (c) 从气流中分离颗粒,

[0204] 其中在步骤 (b) 中, 在达到残余水分含量之前, 液滴至少部分地暴露于含有残余比例的填料的气溶胶。

[0205] 优选, 本发明的制剂是具有在 50-5000 微米范围内的平均粒径和  $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 面积的颗粒的形式。

[0206] 在喷雾塔中的气体入口温度是一般在 180-300°C 范围内, 优选在 150-300°C 范围内。气体出口温度是一般在 70-150°C 范围内, 优选在 70-130°C 范围内。

[0207] 所获得的颗粒颜料的残余水分含量一般是  $< 2$  重量%。

[0208] 本发明的颜料制剂具有与液体颜料制剂相当的优异颜色性能, 尤其是在色强度、亮度、色调和遮盖力方面, 以及尤其它们具有搅拌混入性能, 即它们可以用最小的能量输入、简单地通过搅拌或振动就能分散在应用介质中。这尤其适用于粗分的颜料颗粒, 这构成本发明颜料制剂的优选实施方案。

[0209] 与液体颜料制剂相比, 本发明的颜料制剂另外具有以下优点: 它们具有更高的颜料含量。液体制剂倾向于在储存期间改变粘度, 并且必须与防腐剂和用于提高抗冷冻性和/抗干燥性 (结皮) 的试剂混合, 而本发明的颜料制剂显示非常好的储存稳定性。它们在包装、储存和运输方面都是经济并且生态有利的。因为它们是不含溶剂的, 所以它们的应用更灵活。

[0210] 本发明的颗粒形式的颜料制剂具有优异的耐摩擦性、最小的压实或成块趋势、均匀的粒径分布、优良的可倾倒性、流动性以及可计量性, 以及在处理和应用中的无尘性。

[0211] 本发明的颜料制剂能用于着色任何种类的大分子有机和无机材料。在本文中, 液体应用介质也可以是纯水性的; 含有水和有机溶剂的混合物, 例如醇; 或是完全基于有机溶剂, 例如醇、二醇醚; 酮, 例如甲基乙基酮; 酰胺例如 N-甲基吡咯烷酮和二甲基甲酰胺; 酯, 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸甲氧基丙酯; 或芳族或脂族的烃, 例如二甲苯、矿物油和溶剂油。

[0212] 能用本发明颜料制剂着色的材料的例子包括: 涂料, 例如建筑涂料, 工业涂料, 汽车涂料, 可辐射固化的涂料; 油漆, 包括用于建筑外部和建筑内部的油漆, 例如木材油漆、刷白料、刷墙粉、乳胶漆; 印刷油墨, 例如胶版印刷油墨、苯胺印刷油墨、甲苯照相凹版印刷油墨、织物印刷油墨、可辐射固化的印刷油墨; 液体油墨, 包括喷墨油墨; 彩色滤色片; 建筑材料 (水是通常仅仅在建筑材料与颜料制剂已经干混之后加入的), 例如硅酸盐抹灰体系、水泥、水泥、灰浆、石膏; 沥青, 腻子; 纤维素材料, 例如纸、纸板、卡纸板、木头和木基材料, 它们可以各自被涂覆或经过其它处理; 粘合剂; 成膜聚合物保护胶体, 用于例如药物工业中; 化妆品制品; 洗涤剂。

[0213] 本发明的颜料制剂特别用做颜色-混合或-匹配体系中的混合组分。由于它们具有搅拌混入性能, 它们可以直接作为固体用于此目的。但是, 如果需要的话, 它们也可以先被转化成基本色料、混合清漆和着色色料 (尤其转化成具有高固含量的色料, “HS 色料”), 或甚至更高度着色的浆料, 它们可以然后构成混合体系的组分。所需色调的匹配以及进而颜色组分的混合可以经由色卡体系目测进行, 色卡分成很多色调级别, 它们是基于颜色标准, 例如 RAL、BS 和 NCS; 或优选在计算机控制下进行, 从而能实现无数目的色调 (“计算机颜色匹配”)。

## 实施例

[0214] 实施例 1

[0215] 根据本发明的固体颜料制剂是通过以下常规方法制备的,并且包含以下成分,各自基于制剂的总重量计:

物质	重量 %							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
<b>组分(A)</b>								
颜料 P.Y. 74	72	72						
Pgt. P.Y. 42			74	76				
Pgt. P.R. 101 (Sicotrans Red 2915)					78			
Pgt. P.Y. 184						80		
Pgt. P.O. 67							72	
Pgt. P.R. 254								80
颜料协同剂*)	3	3					3	
<b>组分(B)</b>								
烷基亚烷基氧磷酸酯*)	20	15	5	5	12.5	5	15	15
<b>组分(C)</b>								
PO-EO-PO*)	5	10	10	7.5	7.5	5	10	5
<b>组分(D)</b>								
EO-PO-EO (D1), 含 40% EO*)			10	7.5		5		
抗氧化剂*)			1	1	1	1		
Surfynol 104, 来自 Airproducts 改性聚合物*)				3	1		4	
总和	100	100	100	100	100	100	100	100

[0217] \*)

[0218] B: 基于亚烷基氧基化 C13-C15 羰基合成醇的酸性磷酸酯 (12 摩尔 EO, 6 摩尔 PO/ 摩尔醇),

[0219] C: 具有中心氧化乙烯嵌段的氧化丙烯 - 氧化乙烯 - 氧化丙烯共聚物, 40% EO, MG 2500g/mol。

[0220] D1: 具有中心聚氧化丙烯嵌段的氧化丙烯 - 氧化乙烯共聚物, 氧化乙烯含量为 50 重量%, 平均分子量  $M_n$  为 6500g/mol。

[0221] Surfynol® 104. 来自 Airproducts 公司, 含羟基的乙炔

[0222] 颜料协同剂: 喹酞酮磺酸 (WO-A-02/00643, 实施例 1)

[0223] 聚合物: 40 摩尔% 异丁烯、47 摩尔% 马来酸和 13 摩尔%  $C_{18}$  烯烃的水溶液 (固含量: 25%; pH: 8;  $M_w$ : 10000g/mol)。检测以下整理体系:[0224] 1. 基于苯乙烯 - 丙烯酸酯的水性乳胶漆, 其白色颜料含量为 16.4 重量% ( $TiO_2$ ,



Kronos 2043) (Prüfbinder 实验粘合剂 00-1067, BASF)。

[0225] 2. 醇酸树脂-蜜胺烤漆 (56 重量%固含量, 二甲苯/丁醇作为溶剂), 用白色颜料含量为 27.0 重量%的白冲淡料 (White Reduction) ( $\text{TiO}_2$ , Kronos2059) 40% 粘合剂 (Prüfbinder EL2, BASF)

[0226] 3. 醇酸树脂-蜜胺烤漆 (35 重量%固含量, 二甲苯作为溶剂), 用白色颜料含量为 20.0 重量%的白冲淡料 ( $\text{TiO}_2$ , Kronos 2059) (PrüfbinderEPL 实验粘合剂, BASF)

[0227] 4. 风干型醇酸清漆 (45 重量%固含量, 二甲苯作为溶剂, BASF PrüflackAF 485 实验清漆)。

[0228] 白色颜料含量为 25.6%  $\text{TiO}_2$  Kronos 2059 的白冲淡料。

[0229] 5. 丙烯酸酯-异氰酸酯清漆 (2K) (40 重量%固含量, 二甲苯/乙酸甲氧基丙基酯作为溶剂)。

[0230] 具有 21%  $\text{TiO}_2$  含量的白冲淡料。

[0231] 6. 具有低芳族化合物含量的风干型高光泽白色醇酸树脂清漆 (60-69 重量%固含量, 脂族溶剂)。

[0232] 检测:

[0233] 在 150ml 塑料烧杯中, 将 2g 的搅拌加入型颜料和 50g 油漆 (用于物质色调评价的彩色清漆或用于色强度评价的白色清漆) 使用高速搅拌器在 1500rpm 下均化 5 分钟。所获得的油漆然后用 150 微米螺旋缠绕刮刀施用到黑色和白色实验卡上, 并干燥 30 分钟。另外将烤漆 (EPL, EL2) 在干燥箱中于 130°C 烘烤 30 分钟。

[0234] 所检测的参数是在白冲淡料中的色强度 (用着色等价值 FAE 表示, DIN 55986)、物质色调和在各种清漆中的凝胶斑点的数目。

[0235] 本发明的搅拌加入型颜料配料可以分散在各种油漆中, 且没有摩擦出来和没有凝胶斑点。色强度是与相应的含水和溶剂型糊料分别相当的。所以, 本发明的配料可以普遍适用于含水体系和有机体系。