



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 888**

51 Int. Cl.:
C09B 67/12 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **03782237 .6**
96 Fecha de presentación : **27.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1572809**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de formulaciones pigmentarias de ftalocianinas.**

30 Prioridad: **10.12.2002 DE 102 57 498**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.03.2007**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **22.02.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **22.02.2010**

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Brychcy, Klaus;**
Weber, Joachim y
Mehler, Heidrun

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 266 888 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de formulaciones pigmentarias de ftalocianinas

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de una formulación pigmentaria sobre la base de un pigmento de ftalocianina y a su utilización para la tinción de materiales de alto peso molecular.

10 En el caso del empleo de pigmentos para la producción de sistemas de tintas de impresión se plantean elevados requisitos a las propiedades técnicas de aplicaciones de los pigmentos, tales como una fácil dispersabilidad, una capacidad de fluir ajustada a las aplicaciones de las tintas de impresión, una transparencia, un brillo, una intensidad del color y una pureza del tono de color de valor alto. Además, es deseable una capacidad de empleo lo más universal que sea posible para la tinción de otros sistemas de alto peso molecular, tal como, por ejemplo, de barnices o materiales sintéticos. Aquí se agregan a esto otros requisitos, que se plantean parcialmente también para las tintas de impresión, tales como, por ejemplo, unas altas solideces, tales como la solidez frente al sangrado, la solidez frente al sobrebarnizado, la solidez frente a los disolventes, así como las solideces frente a la luz y a las condiciones atmosféricas. En los casos tanto de las tintas de impresión como también de los barnices se desea la capacidad de empleo tanto en sistemas basados en agua como también en sistemas basados en disolventes. En el caso de barnizados, junto a pigmentos muy transparentes, en particular para tinciones metalizadas, se solicitan también pigmentos cubrientes. En el caso de barnices se desea la posibilidad de poder producir concentrados de barnices pigmentados en alto grado (en inglés "millbase" = base de elaboración), que tengan, no obstante, una baja viscosidad; asimismo la tendencia en el caso de las formulaciones para empastar de tintas de impresión se dirige hacia altas concentraciones de pigmentación.

25 La síntesis de las ftalocianinas es conocida desde hace mucho tiempo. Las ftalocianinas que resultan en la síntesis en una forma cristalina gruesa, en lo que sigue llamadas pigmentos en bruto, no se pueden utilizar sin desmenuzamiento, debido a sus insuficientes propiedades técnicas de aplicaciones, para la tinción de materiales de alto peso molecular.

30 Se han propuesto diferentes procedimientos para cómo se puede preparar un pigmento de ftalocianina. En principio, para esto, los pigmentos en bruto cristalinos gruesos se tienen que desmenuzar, por ejemplo, mediante empastado con un ácido, hinchamiento con un ácido, y molienda en seco o en húmedo. Los productos obtenidos, en lo que sigue designados pigmentos previos, son en la mayoría de los casos de mala calidad de los cristales, están aglomerados y todavía no muestran las deseadas propiedades técnicas de aplicaciones. Para conseguir una aplicabilidad óptima, se lleva a cabo un tratamiento posterior, por lo general designado como un acabado, por ejemplo en el seno de disolventes y mediando adición de agentes activos superficialmente. En este caso, a fin de mejorar las propiedades técnicas de aplicaciones, se propone también la preparación de formulaciones pigmentarias mediante empleo de ftalocianinas sustituidas con grupos de ácidos sulfónicos, de ácidos carboxílicos o de sulfonamidas.

40 El documento de patente alemana DE 27.20.464 divulga un procedimiento, en el que un pigmento de ftalocianina se somete a un tratamiento con disolventes en presencia de una sal de ftalocianina - ácido sulfónico.

El documento de patente europea EP 20.306 divulga un procedimiento, en el que, después de la distribución fina, el material molido se somete a un tratamiento a una temperatura elevada en presencia de un derivado de ftalocianina de carácter básico.

45 El documento EP 574.790 divulga un procedimiento, en el que para la distribución fina se emplean especiales molinos de bolas con mecanismo de agitación.

50 El documento EP 761.770 divulga un procedimiento para la preparación de pigmentos de ftalocianina, en el que la sal de ftalocianina - ácido sulfónico se añade después del acabado en una suspensión acuosa.

Los pigmentos preparados según estos procedimientos no siempre satisfacen todos los requisitos planteados hoy en día. Por lo tanto, subsistía una necesidad de un nuevo procedimiento, con el que se pudieran preparar pigmentos con unas mejoradas propiedades técnicas de aplicaciones, de una manera eficiente y barata.

55 Sorprendentemente, el problema planteado por esta misión se pudo resolver mediante el procedimiento de preparación descrito a continuación.

60 Objeto del invento es un procedimiento para la preparación de una formulación pigmentaria de ftalocianina, caracterizado porque se distribuye finamente un pigmento en bruto de ftalocianina mediante un procedimiento seleccionado entre el conjunto que consiste en la molienda en seco, la molienda en húmedo en un medio líquido inerte en un habitual molino de bolas con mecanismo agitador que tiene un bajo consumo de energía, continuo o discontinuo, que se hace funcionar con una densidad de potencia situada por debajo de 2,5 kW por litro del espacio de molienda y con una velocidad periférica del mecanismo agitador situada por debajo de 12 m/s, preferiblemente por debajo de 10 m/s, bajo la acción de cuerpos de molienda, el amasado con una sal, el empastado con un ácido y el hinchamiento con un ácido, mediando formación de un pigmento previo, y luego el pigmento previo se somete a un tratamiento de acabado, en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico a un pH mayor o igual que 9, a una temperatura de 100 a 250°C y en presencia de por lo menos un agente dispersivo pigmentario seleccionado entre el conjunto que consiste

en ftalocianina - ácidos sulfónicos, ftalocianina - ácidos carboxílicos, sales de ftalocianina - ácidos sulfónicos, sales de ftalocianina - ácidos carboxílicos y ftalocianina-sulfonamidas.

Como pigmento en bruto se emplea una ftalocianina halogenada o exenta de halógenos, exenta de metales o que contiene átomos metálicos, tal como resulta por ejemplo a partir de la síntesis. Los metales pueden ser, por ejemplo, Cu, Fe, Co, Zn, Sn, Cd, Ni, Ti o Al, preferiblemente se emplea ftalocianina de cobre. La ftalocianina puede estar sustituida con hasta 16 átomos de halógenos, tales como, por ejemplo, de cloro o bromo. Las ftalocianinas empleadas se pueden presentar en diferentes fases, por ejemplo, en fase alfa, beta, gamma, delta o épsilon. Se prefieren ftalocianinas de cobre, que están exentas de halógenos o que tienen un contenido solamente pequeño de cloro, por ejemplo de hasta 6%, en particular se prefieren las ftalocianinas de cobre que resultan en la fase beta a partir de la síntesis. Como ftalocianinas de cobre en la fase alfa se emplean de manera preferida las que tienen un contenido de cloro de hasta 20%, por ejemplo semiclora-ftalocianina de cobre, monocloro-ftalocianina de cobre o la denominada tri-/tetra-cloro-ftalocianina de cobre. También se puede emplear una mezcla de diferentes pigmentos en bruto de ftalocianina. El pigmento en bruto de ftalocianina de cobre, que se presenta directamente después de la síntesis, contiene en la mayoría de los casos todavía hasta aproximadamente un 35% de las sales resultantes al realizar la síntesis. Habitualmente, estas sales procedentes de la síntesis se eliminan mediante una extracción acuosa en condiciones alcalinas y/o ácidas. En el procedimiento conforme al invento, se puede emplear tanto el pigmento en bruto que contiene sales procedentes de la síntesis como también el pigmento en bruto purificado a partir de la sal procedente de la síntesis.

La molienda en húmedo se efectúa con o sin agentes auxiliares de molienda. Como agentes auxiliares de molienda entran en cuestión sales de metales alcalinos o alcalino-térreos de ácidos inorgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico o sulfúrico, o de ácidos orgánicos con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo ácido fórmico y ácido acético. Sales preferidas son formiato de sodio, acetato de sodio, acetato de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, sulfato de sodio, sulfato de aluminio o mezclas de estas sales. Los agentes auxiliares de molienda se pueden emplear en una cantidad arbitraria, por ejemplo, en una cantidad de hasta 5 veces mayor, referida al peso del pigmento en bruto. También se pueden emplear cantidades mayores, pero éstas no son rentables.

En el caso de la molienda en seco se pueden emplear líquidos orgánicos en unas proporciones, p. ej. en hasta un 15% en peso, preferiblemente en hasta un 10% en peso, referidas al material molido, tales que este material molido conserve todavía una consistencia capaz de corrimiento. Ejemplos de tales líquidos son alcoholes con 1 a 10 átomos de C, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, butanoles, tales como n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol, pentanoles, tales como n-pentanol, 2-metil-2-butanol, hexanoles, tales como 2-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-etil-3-pentanol, octanoles, tales como 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol; o glicoles, tales como etilenglicol, di-, tri- o tetra-etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- o tetra-propilenglicol, sorbitol o glicerol; poliglicoles, tales como poli(etilenglicoles) o poli(propilenglicoles); éteres, tales como metil-isobutil-éter, tetrahidrofurano, dimetoxietano o dioxano; glicol-éteres, tales como monoalquil-éteres del etilen- o propilen-glicol o di(etilenglicol)-monoalquil-éteres, pudiendo el alquilo representar metilo, etilo, propilo y butilo, por ejemplo, butil-glicoles o metoxibutanol; poli(etilenglicol)-monometil-éteres, en particular los que tienen una masa molar media de 350 a 550 g/mol, y poli(etilenglicol)-dimetil-éteres, en particular los que tienen una masa molar media de 250 a 500 g/mol; cetona, tales como acetona, dietil-cetona, metil-isobutil-cetona o ciclohexanona; amidas de ácidos alifáticos, tales como formamida, dimetil-formamida, N-metil-acetamida o N,N-dimetil-acetamida; derivados de urea, tales como tetrametil-urea; o amidas de ácidos carboxílicos cíclicos, tales como N-metil-pirrolidona, valerolactama o caprolactama; ésteres, tales como ésteres alquílicos C₁-C₆ de ácidos carboxílicos, tales como éster butílico de ácido fórmico, éster etílico de ácido acético o éster propílico de ácido propiónico; o ésteres glicólicos C₁-C₆ de ácidos carboxílicos; o acetatos de glicol-éteres, tales como acetato de 1-metoxi-2-propilo; o diésteres alquílicos de ácido ftálico o ésteres alquílicos de ácido benzoico, tales como ésteres alquílicos C₁-C₄ de ácido benzoico o diésteres alquílicos C₁-C₁₂ de ácidos ftálicos; ésteres cíclicos, tales como caprolactona; nitrilos, tales como acetonitrilo, aminas alifáticas o aromáticas, tales como, por ejemplo, dimetil-anilina o dietil-anilina; hidrocarburos alifáticos eventualmente halogenados o hidrocarburos aromáticos tales como bencina, pineno, tetracloruro de carbono, tri- o tetra-cloroetileno, tetracloroetanos, benceno o un benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro, ciano o halógeno, por ejemplo, tolueno, xilenos, etilbenceno, anisol, nitrobenceno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, benzonitrilo o bromobenceno; u otros compuestos aromáticos sustituidos, tales como fenoles, aminofenoles, cresoles, nitrofenoles, fenoxi-etanol o 2-fenil-etanol; heterociclos aromáticos, tales como piridina, morfolina, picolina o quinolina; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; sulfonas y sulfóxidos, tales como dimetil-sulfóxido y sulfolano; así como mezclas de estos líquidos orgánicos. Preferiblemente, se emplean aquellos que tienen propiedades de cristalización y/o determinantes de fases. Preferiblemente, se emplean glicoles y glicol-éteres, tales como etilenglicol, di(etilenglicol) o butil-glicol, aminas, tales como, por ejemplo, anilina, dietil-anilina, dimetil-anilina, n-butil-amina, o-toluidina o (grasa de sebo)-propilen-diamina, dimetil-formamida, N-metil-pirrolidona, trietanol-amina, tolueno, xileno, cumeno, mesitileno u octil-benceno.

En el caso de la molienda en seco pueden pasar a emplearse, por lo demás, también ácidos en unas proporciones, p. ej. de hasta 15% en peso, preferiblemente de hasta 10% en peso, referidas al material molido, tales que este material molido conserve su consistencia capaz de corrimiento. Se pueden emplear los ácidos conocidos a partir de la bibliografía, por ejemplo los ácidos expuestos en el documento DE 28.51.752 o en el documento EP 780.446. Preferiblemente, se emplean ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido metano-sulfónico, ácido dodecil-benceno-sulfónico, y en particular ácido sulfúrico.

La molienda en seco se puede efectuar de manera conocida en molinos de bolas u oscilantes, discontinuos o continuos. Como cuerpos de molienda entran en cuestión todos los conocidos a partir de la bibliografía, por ejemplo

bolas, cilindros o barras, y como materiales entran en cuestión acero, porcelana, esteatita, óxidos, tales como p. ej. óxido de aluminio, o un óxido de zirconio eventualmente estabilizado, óxidos mixtos, tales como p. ej. un óxido mixto de zirconio, o un vidrio, tal como p. ej. vidrio cuarzoso. La molienda puede tener lugar a unas temperaturas de hasta 200°C, pero habitualmente se utilizan unas temperaturas situadas por debajo de 100°C. El período de tiempo de permanencia en el molino se orienta al requisito deseado y a la calidad del pigmento en bruto empleado y depende además considerablemente del equipo de molienda así como de la forma y del material de los cuerpos de molienda empleados. Éste puede estar p. ej., en el caso de la molienda oscilante, entre 15 minutos y 25 horas, convenientemente entre 30 minutos y 15 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 9 horas, y en el caso de la molienda con rodillos, entre 5 y 100 horas, convenientemente entre 8 y 50 horas, preferiblemente entre 10 y 30 horas.

Cuando se emplearon agentes auxiliares de molienda, líquidos orgánicos o ácidos en la molienda en seco, éstos se pueden eliminar antes del tratamiento con un disolvente. Esto se recomienda especialmente en el caso de emplearse cantidades mayores de agentes auxiliares de molienda. Para esto, el material molido se agita con agua para formar una suspensión acuosa, los materiales aditivos se disuelven y se separan mediante filtración con respecto del pigmento previo. En el caso de este tratamiento se ha acreditado el ajuste de un pH ácido por medio de la adición de un ácido, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. También se puede escoger un pH alcalino, p. ej. con el fin de disolver un ácido que se haya empleado. También se puede prescindir de una eliminación, especialmente al emplearse pequeñas cantidades de agentes auxiliares de molienda, líquidos orgánicos o ácidos. Éstos se pueden disolver también por medio del agua empleada al realizar el acabado, o bien se pueden neutralizar mediante una correspondiente cantidad de una base.

La molienda en húmedo: Como cuerpos de molienda sirven bolas hechas, por ejemplo, de acero, porcelana, esteatita, óxidos, tales como por ejemplo óxido de aluminio o un óxido de zirconio eventualmente estabilizado, óxidos mixtos, tales como, por ejemplo un óxido mixto de zirconio, un vidrio, tal como, por ejemplo, vidrio cuarzoso, con un diámetro de por lo menos 0,3 mm, preferiblemente de por lo menos 0,5 mm, en particular de por lo menos 1 mm. La separación de los cuerpos de molienda con respecto del material molido se efectúa, en los casos de molinos continuos de bolas con mecanismo agitador, preferiblemente mediante separación centrífuga. Como medio líquido entra en cuestión un medio acuoso, acuoso-orgánico u orgánico, preferiblemente acuoso o acuoso-orgánico. Como líquido orgánico entran en cuestión los disolventes arriba mencionados, que también pueden pasar a emplearse en la molienda en seco, preferiblemente alcanos C_1 - C_8 , tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, terc.-butanol, isobutanol, pentanoles, hexanoles o alquil-hexanoles; alcanos cíclicos tales como ciclohexanol; di(alquil C_1 - C_5)-cetonas tales como acetona, dietil-cetona, metil-isobutil-cetona o metil-etil-cetona; éteres y glicol-éteres tales como tetrahydrofurano, dimetoxietano, metil-glicol, etil-glicol, butil-glicol, etil-diglicol, metoxipropanol o metoxibutanol; amidas de ácidos alifáticos tales como formamida o dimetil-formamida; amidas de ácidos carboxílicos cíclicos, tales como N-metil-pirrolidona, valerolactama o caprolactama; bases heterocíclicas tales como piridina, morfolina o picolina; dimetil-sulfóxido; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xilenos o etil-benceno; hidrocarburos halogenados aromáticos tales como clorobenceno, o-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno o bromobenceno, así como compuestos aromáticos sustituidos tales como nitrobenzono o fenol. En particular se emplean mezclas de estos líquidos orgánicos con agua.

En el caso de un medio acuoso o acuoso-orgánico se puede moler a un pH arbitrario, preferiblemente se muele a un pH neutro o alcalino, teniendo que considerarse la estabilidad frente al pH al realizar la elección de un líquido orgánico.

La proporción de materiales sólidos en el material molido es dependiente de la reología de la suspensión, y es convenientemente a lo sumo de 40% en peso, preferiblemente de 2,5 a 35% en peso, en particular de 5 a 25% en peso, de la suspensión del material molido.

La molienda se lleva a cabo a unas temperaturas situadas en el intervalo de 0 a 100°C, convenientemente entre 10 y 60°C, preferiblemente a 15 hasta 50°C. El período de tiempo de permanencia del material molido en el molino de bolas con mecanismo agitador se sitúa por lo general entre 5 minutos y 5 horas, convenientemente entre 10 minutos y 2 horas.

La suspensión formada del pigmento previo se puede emplear sin ningún aislamiento intermedio al efectuar el acabado, el pigmento previo se puede aislar también de antemano. Cuando se desee, se puede separar también el líquido orgánico después de la molienda en húmedo. Esto se puede realizar, por ejemplo, en el caso de una correspondiente elección del líquido orgánico, mediante una destilación con vapor de agua.

El amasado con una sal se puede efectuar de una manera conocida a partir de la bibliografía. Para esto, el pigmento en bruto se amasa con un líquido orgánico y con una sal en forma de una pasta amasable, muy viscosa. Como sales y como líquidos orgánicos se pueden emplear los mismos que se han mencionado en el caso de la molienda en seco. La temperatura al realizar el amasado debe estar situada por encima del punto de fusión y por debajo del punto de ebullición del líquido orgánico.

También en el caso del amasado con una sal se pueden emplear los ácidos arriba mencionados. Como aparatos amasadores entran en consideración los conocidos amasadores continuos y discontinuos, se emplean de manera preferida amasadores discontinuos de dos brazos. En el caso del amasado con una sal se emplean en la mayoría de los casos grandes cantidades de la sal y del líquido orgánico, de tal manera que es usual su eliminación antes del acabado, mediante, por ejemplo, una extracción acuosa a un pH ácido.

ES 2 266 888 T5

Por la expresión hinchamiento con un ácido se describe un tratamiento conocido, en el que el pigmento en bruto se suspende en un ácido a una concentración y con una proporción del ácido tales que sean suficientes para la formación de la sal, pero no para la disolución del pigmento en bruto. Habitualmente, se emplea para esto un ácido sulfúrico aproximadamente al 50 hasta 80% en peso, de manera preferible aproximadamente al 60 hasta 80% en peso, convenientemente en una proporción en peso de 3 a 15 veces mayor, referida al pigmento en bruto.

Por empastado con un ácido se entienden la disolución y la precipitación totales del pigmento en bruto en ácidos apropiados. Se prefieren ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico y ácidos polifosfóricos. Como medio de precipitación entran en cuestión agua, disolventes orgánicos o mezclas de éstos. Preferiblemente, la precipitación se efectúa en condiciones de circulación turbulenta. Si se emplea ácido sulfúrico, su concentración debería ser mayor que 90% en peso, usualmente se emplea un ácido sulfúrico concentrado con aproximadamente 96% en peso o un monohidrato. Por lo general, se emplea la proporción en peso de 2 a 20 veces mayor de un ácido, referida al pigmento en bruto.

Tanto después del hinchamiento con un ácido como también después del empastado con un ácido, convenientemente el pigmento previo se aísla antes del acabado, a fin de eliminar ampliamente el ácido.

El pigmento previo formado por medio del escogido procedimiento de distribución fina se puede emplear en una forma seca o como torta prensada, al realizar el acabado, preferiblemente se emplea como una torta prensada acuosa-húmeda.

El sistema de disolventes que se emplea para el acabado consiste en agua, en disolventes orgánicos y en una cantidad de una base que se necesita para ajustar un pH alcalino.

Como disolvente orgánico entran en cuestión: alcoholes con 1 a 10 átomos de C, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, butanoles, tales como n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol, pentanoles, tales como n-pentanol, 2-metil-2-butanol, hexanoles, tales como 2-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-etil-3-pentanol, octanoles, tales como 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol; o glicoles, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol), sorbitol o glicerol; poliglicoles, tales como poli(etilenglicoles) o poli(propilenglicoles); éteres, tales como metil-isobutil-éter, tetrahidrofurano, dimetoxietano o dioxano; glicol-éteres, tales como monoalquil-éteres del etilenglicol o propilenglicol o di(etilenglicol)-monoalquil-éteres, pudiendo el alquilo representar metilo, etilo, propilo y butilo, por ejemplo butil-glicoles o metoxibutanol; poli(etilenglicol)-monometil-éteres, en particular los que tienen una masa molar media de 350 a 550 g/mol, y poli(etilenglicol)-dimetil-éteres, en particular los que tienen una masa molar media de 250 a 500 g/mol; cetonas, tales como acetona, dietil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona o ciclohexanona; amidas de ácidos alifáticos, tales como formamida, dimetil-formamida, N-metil-acetamida o N,N-dimetil-acetamida; derivados de urea, tales como tetrametil-urea; o amidas de ácidos carboxílicos cíclicos, tales como N-metil-pirrolidona, valerolactama o caprolactama; nitrilos, tales como acetonitrilo, aminas alifáticas o aromáticas, tales como, por ejemplo, n-butil-amina, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos aromáticos eventualmente halogenados, tales como ciclohexano, metil-ciclohexano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, di-, tri- o tetra-cloroetileno, di- o tetra-cloroetanos, o tales como benceno o un benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro, ciano o halógeno, por ejemplo tolueno, xilenos, mesitileno, etil-benceno, anisol, nitrobenceno, clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, benzonitrilo o bromobenceno; u otros compuestos aromáticos sustituidos, tales como fenoles, cresoles, nitrofenoles, tales como, por ejemplo, o-nitrofenol, fenoxietanol o 2-fenil-etanol; heterociclos aromáticos, tales como piridina, morfolina, picolina o quinolina; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; sulfonas y sulfóxidos, tales como dimetil-sulfóxido y sulfolano; así como mezclas de estos disolventes orgánicos.

Disolventes preferidos son alcoholes C_1 - C_6 , en particular metanol, etanol, n- e iso-propanol, iso-butanol, n- y terc.-butanol y alcohol terc.-amílico; cetonas C_3 - C_6 , en particular acetona, metil-etil-cetona o dietil-cetona; tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicol, di(etilenglicol) o etilenglicol-(alquil C_3 - C_5)-éteres, en particular 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, butil-glicol, tolueno, xileno, etil-benceno, clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenceno, ciclohexano o metil-ciclohexano.

A fin de ajustar un pH alcalino, se utilizan como bases preferiblemente hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, eventualmente en forma de sus soluciones acuosas, tales como hidróxido de sodio o de potasio. También son concebibles bases que contienen nitrógeno, tales como p. ej. amoníaco o metil-amina.

A fin de conseguir el efecto deseado, es ventajoso un pH mayor que o igual a 9,0, preferiblemente un pH mayor que o igual a 10, en particular un pH mayor que o igual a 10,5. Habitualmente se trabaja a un pH mayor que o igual a 11,0. La base se puede emplear también en grandes proporciones de hasta 20% en peso, preferiblemente de hasta 15% en peso, en particular de hasta 10% en peso, referidas a la cantidad de agua.

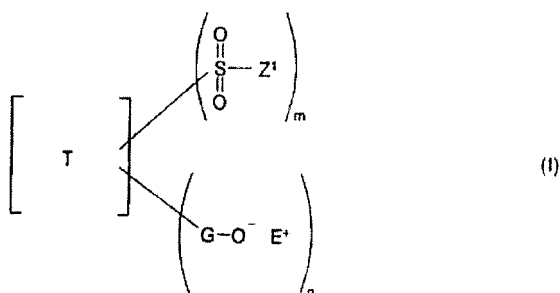
La relación de pesos del agua al del disolvente orgánico es de 5 por 95 hasta 95 por 5, preferiblemente de 7,5 por 92,5 hasta 92,5 por 7,5, en particular de 10 por 90 hasta 90 por 10, y de manera especialmente preferida de 20 por 80 hasta 80 por 20.

La proporción total del agua y del disolvente orgánico se sitúa en el intervalo de 0,5 a 40, preferiblemente de 1 a 20, en particular de 2 a 15, partes en peso por cada parte en peso de pigmento.

ES 2 266 888 T5

El sistema de disolventes puede presentarse en una forma monofásica o bifásica. Preferiblemente, se emplean aquellos disolventes orgánicos que no son totalmente miscibles con agua, y el acabado se lleva a cabo preferiblemente en un sistema bifásico de disolventes con una fase acuosa y una fase orgánica. El acabado se lleva a cabo en el procedimiento conforme al invento a una temperatura de 100 a 250°C, en particular de 100 a 190°C, y convenientemente durante un período de tiempo de 5 minutos a 24 horas, en particular de 5 minutos a 18 horas, en particular de 5 minutos a 12 horas. Preferiblemente, el acabado se lleva a cabo a la temperatura de ebullición, en particular a unas temperaturas situadas por encima del punto de ebullición del sistema de disolventes, bajo presión.

Los agentes dispersivos pigmentarios empleados en el procedimiento conforme al invento, son en sí conocidos y se reproducen por medio de la fórmula general (I),

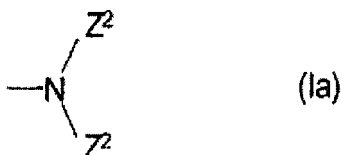


en la que

T representa un radical de ftalocianina, que o bien está exento de metales o contiene un átomo metálico seleccionado entre el conjunto que consiste en Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Al, Ti o Sn, en particular Cu, y que está sustituido con 1 a 4 átomos de cloro o preferiblemente está exento de cloro;

m y n son iguales o diferentes y representan un número de 0 a 4, con la condición de que la suma de m y n ha de ser un número de 1 a 4;

y en la que el radical Z^1 representa un radical de la fórmula (Ia),



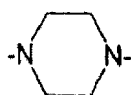
en la que los dos radicales Z^2 son iguales o diferentes y significan un radical de la fórmula (Ib),



en la que

h es un número de 0 a 100, preferiblemente de 0 a 20, de manera especialmente preferida de 0, 1, 2, 3, 4 ó 5;

X es un radical alquileo C_2-C_6 , un radical cicloalquileo C_5-C_7 , o una combinación de estos radicales, pudiendo estos radicales estar sustituidos con 1 a 4 radicales alquilo C_1-C_4 , radicales hidroxilo, radicales alcoxi C_1-C_4 , radicales hidroxilo-alquilo C_1-C_4 y/o con 1 a 2 radicales cicloalquilo C_5-C_7 adicionales, o en la que X, cuando h es > 1, puede ser también una combinación de los citados significados;



Y puede ser un grupo $-\text{O}-$, o $-\text{NR}^2$,

o en la que, Y, cuando h es > 1, puede ser también una combinación de los significados mencionados;

R^2 y R^3 representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o fluorado parcialmente o perfluorado, un grupo cicloalquilo C_5-C_8 sustituido o sin sustituir, o un grupo alqueno C_2-C_{20} sustituido o sin sustituir, o fluorado parcialmente o perfluorado, realizándose que los sustituyentes son hidroxilo, fenilo, ciano, cloro, bromo, amino, acilo C_2-C_4 o alcoxi C_1-C_4 , y preferiblemente pueden estar en un número de 1 a 4, o

R^2 y R^3 en común con el átomo de N del grupo NR^2 , forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, saturado, insaturado o aromático, que contiene en el anillo eventualmente 1 ó 2 otros átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre o grupos carbonilo, que eventualmente está sustituido con 1, 2 ó 3 radicales del conjunto formado por OH, NH_2 , fenilo, CN, Cl, Br, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , acilo C_2-C_4 y carbamoilo, y que lleva eventualmente 1 ó 2 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, condensados con benzo; o

Z^2 es hidrógeno, hidroxilo, amino, fenilo, (alquilen C_1-C_4)-fenilo, cicloalquilo C_5-C_{30} , alqueno C_2-C_{30} , o alquilo C_1-C_{30} ramificado o sin ramificar, realizándose que el anillo de fenilo, el grupo (alquilen C_1-C_4)-fenilo, el grupo cicloalquilo C_5-C_{30} , el grupo alqueno C_2-C_{30} y el grupo alquilo C_1-C_{30} pueden estar sustituidos con uno o varios, p. ej. 1, 2, 3 ó 4, sustituyentes seleccionados entre el conjunto que consiste en Cl, Br, CN, NH_2 , OH, C_6H_5 , C_6H_5 sustituido con 1, 2 ó 3 radicales alcoxi C_1-C_{20} , carbamoilo, carboxi, acilo C_2-C_4 , alquilo C_1-C_8 , NR_2R_3 , realizándose que R^2 y R^3 tienen los significados antes indicados, y alcoxi C_1-C_4 , p. ej. metoxi o etoxi, o que el grupo alquilo y el grupo alqueno pueden estar perfluorados o fluorados parcialmente;

G significa un grupo bivalente $-CO-$, $-SO_2-$, $-SO_2N(R^6)-R^5-CO-$, $-SO_2N(R^6)-R^5-SO_2-$, $-CON(R^6)-R^5-CO-$ ó $-CON(R^6)-R^5-SO_2-$, y R^5 significa un radical hidrocarbilo alifático, saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar, bivalente, con 1 a 20 átomos de C, o un radical cicloalquilen C_5-C_7 , o un radical aromático bivalente con 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2 anillos aromáticos, pudiendo los anillos presentarse condensados o pudiendo estar unidos a través de un enlace, tal como, por ejemplo, un radical fenilo, bifenilo o naftilo, o un radical heterocíclico con 1, 2 ó 3 anillos, que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos seleccionados entre el conjunto que consiste en O, N y S, o significa una combinación de estos; realizándose que los radicales hidrocarbilo, cicloalquilen, aromáticos y heteroaromáticos precedentemente mencionados pueden estar sustituidos con 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes seleccionados entre el conjunto que consiste en OH, CN, F, Cl, Br, NO_2 , CF_3 , alcoxi C_1-C_6 , S-alquilo C_1-C_6 , $NHCONH_2$, $NHC(NH)NH_2$, $NHCO$ -alquilo C_1-C_6 , alquilo C_1-C_6 , $COOR^{20}$, $CONR^{20}R^{21}$, $NR^{20}R^{21}$, SO_3R^{20} o $SO_2-NR^{20}R^{21}$, realizándose que R^{20} y R^{21} son iguales o diferentes y significan hidrógeno, fenilo o alquilo C_1-C_6 , y R^6 significa hidrógeno, R^5-H , $R^5-COO^-E^+$ o $R^5-SO_3^-E^+$; y

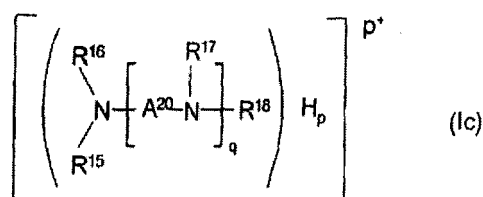
E^+ significa H^+ ;

el equivalente M^{s+}/s de un catión metálico M^{s+} , seleccionado preferiblemente entre los grupos principales 1° a 5° o entre los grupos secundarios 1° o 2° o 4° a 8° del sistema periódico de los elementos químicos, siendo s uno de los números 1, 2 ó 3, tal como p. ej. Li^{1+} , Na^{1+} , K^{1+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ó Fe^{3+} ; un ion de fosfonio; o un ion de amonio sustituido o sin sustituir.

Como ion de amonio sustituido entra en cuestión, por ejemplo, un ion de la fórmula $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$, realizándose que los sustituyentes R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} son iguales o diferentes y tienen el significado de Z^2 ; o realizándose que los sustituyentes R^9 y R^{10} pueden formar, en común con el átomo de N del ion de amonio, un sistema anular de cinco a siete miembros, saturado o insaturado, que contiene eventualmente todavía otros heteroátomos seleccionados entre el conjunto que consiste en O, S y N o grupos carbonilo, y que lleva eventualmente 1 ó 2 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, condensados; realizándose que el sistema anular y los anillos eventualmente condensados pueden estar sustituidos con 1, 2 ó 3 radicales seleccionados entre el conjunto que consiste en OH, NH_2 , fenilo, CN, Cl, Br, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , acilo C_2-C_4 y carbamoilo, por ejemplo, del tipo de pirrolidona, imidazolidina, hexametenilmina, piperidina, piperazina o morfolina;

o realizándose que los sustituyentes R^9 , R^{10} y R^{11} , en común con el átomo de N del ion de amonio, pueden formar un sistema anular aromático de cinco a siete miembros, que contiene eventualmente todavía otros heteroátomos seleccionados entre el conjunto que consiste en O, S y N o grupos carbonilo, y que lleva eventualmente 1 ó 2 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, condensados, realizándose que el sistema anular y los anillos eventualmente condensados pueden estar sustituidos con 1, 2 ó 3 radicales seleccionados entre el conjunto que consiste en OH, NH_2 , fenilo, CN, Cl, Br, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , acilo C_2-C_4 y carbamoilo, por ejemplo del tipo de pirrol, imidazol, piridina, picolina, piazina, quinolina o isoquinolina.

Como amonio sustituido entra en consideración además el equivalente 1/p de un ion de amonio de la fórmula (Ic)



ES 2 266 888 T5

en la que

R^{15} , R^{16} , R^{17} y R^{18} significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo (poli)alquilenoxi de la fórmula (Id);



en la que j es el número 2 ó 3, k es un número de 1 a 100, los radicales R^{80} pueden significar hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o, siempre y cuando que k sea > 1, pueden significar una combinación de éstos, y el radical R^{81} significa alquilo C_1-C_4 o el grupo $-(CH(R^{82}))_iNH_2$, i significa el número 2 ó 3, y los radicales R^{82} significan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o una combinación de estos;

q es un número de 1 a 10, preferiblemente 1, 2, 3, 4 ó 5;

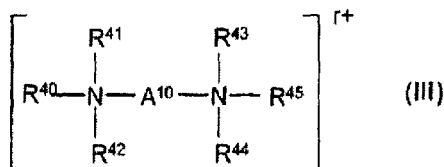
p es un número de 1 a 5, siendo $p \leq q+1$;

A^{20} significa un radical alquilenos C_2-C_6 ramificado o sin ramificar; o en la que A^{20} , cuando q es > 1, puede ser también una combinación de radicales alquilenos C_2-C_6 ramificados o sin ramificar.

Como ion de amonio sustituido entra en consideración además un ion de amonio que se deriva de un compuesto de poliaminoamídico o poliamínico, que tiene una proporción de grupos poliamino capaces de reaccionar, tal que el índice de amina está comprendido entre 100 y 800 mg de KOH por cada g del compuesto poliaminoamídico o poliamínico, tal como se divulga por ejemplo en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-27.39.775.

Como ion de amonio sustituido entra en consideración además un catión de una sal polimérica de amonio con un peso molecular medio de 500 a 2.500.000, que es soluble en agua o en un alcohol C_1-C_4 , tal como se divulga, por ejemplo, en el documento DE-A-42.14.868.

Como ion de amonio sustituido entra en consideración además el equivalente 1/r de un ion de amonio de la fórmula (III) que se deriva de una diamina



tal como se divulga, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente internacional WO 01/14479,

y en la que

R^{40} significa alquilo C_6-C_{30} , preferiblemente alquilo C_8-C_{20} lineal, o alquilenilo C_6-C_{30} , preferiblemente lineal,

R^{41} significa una valencia libre, hidrógeno, alquilo C_1-C_{30} , alquilenilo C_2-C_{30} , cicloalquilo C_3-C_{30} , arilo C_6-C_{14} o aralquilo C_7-C_{38} ,

R^{42} , R^{43} y R^{45} son iguales o diferentes y significan alquilo C_1-C_6 , preferiblemente metilo, cicloalquilo C_3-C_{30} , arilo C_6-C_{14} o aralquilo C_7-C_{38} ,

R^{44} significa una valencia libre, hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , preferiblemente metilo, cicloalquilo C_3-C_{30} , arilo C_6-C_{14} o aralquilo C_7-C_{38} ,

con la condición de que R^{41} y R^{44} no han de significar simultáneamente una valencia libre,

r significa el número 2, o, en el caso de que R^{41} o R^{44} signifique una valencia libre, significa el número 1,

A^{10} significa alquilenos C_1-C_{12} o alquilenilos C_2-C_{14} , preferiblemente contiene 2, 3 ó 4 átomos de C, en particular 3; o

R^{41} y R^{43} , en común con los dos átomos de nitrógeno, con los que están unidos, y con A^{10} , forman un anillo, preferiblemente de piperazinilo; y/o

R^{44} y R^{45} , en común con el átomo de nitrógeno, con el que están unidos, forman un anillo, preferiblemente de piperidinilo, morfolinilo, piperazinilo o N-(alquil C_1-C_6)-piperazinilo.

Los radicales citados en la definición de R^{40} hasta R^{45} están preferiblemente sin sustituir, o están sustituidos con sustituyentes seleccionados entre el conjunto que consiste en OH, alquilo C_1-C_6 , preferiblemente metilo, alcoxi C_1-C_6 , CN y halógeno, especialmente cloro o bromo. Un arilo significa preferiblemente fenilo, un aralquilo significa preferiblemente bencilo o 2-fenil-etilo, y un cicloalquilo significa preferiblemente ciclopentilo o ciclohexilo.

Se prefieren los iones de la fórmula (III), en la que R^{41} y R^{44} significan hidrógeno y R^{42} , R^{43} y R^{45} significan metilo, de manera especialmente preferida los iones de la fórmula (III), en la que R^{41} hasta R^{45} significan metilo. Además, se prefieren los iones de la fórmula (III), que se derivan de aminas de aceites y grasas naturales, tales como aceite de coco, aceite de maíz, aceite de cereales, aceite de pescado o aceite de ballena, en particular de grasa de sebo.

Presentan un interés especial agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en la que T representa un radical de ftalocianina de cobre no clorada.

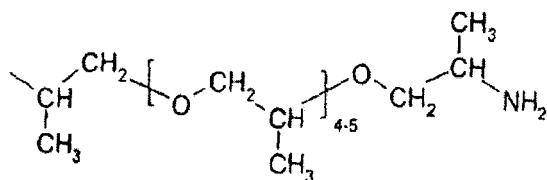
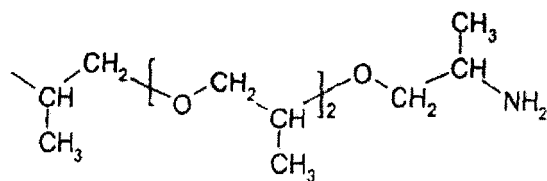
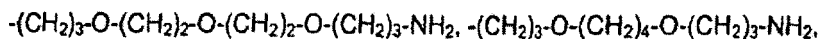
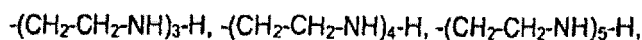
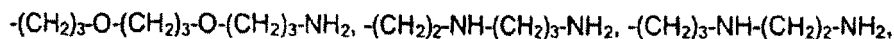
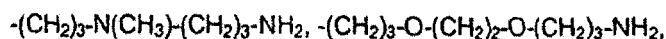
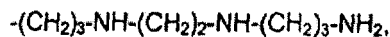
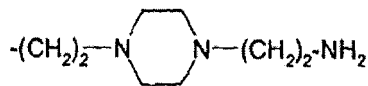
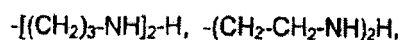
Presentan interés agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I) con m igual 1, 2 ó 3, y n = 0, y además agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I) con m igual a 0, n igual a 1, 2 ó 3 y en la que G significa $-SO_2-$.

Presentan interés además agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en la que R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_6 , en particular metilo, etilo, propilo, butilo o ciclohexilo, o un grupo alquilo C_1-C_6 , sustituido con 1 a 2 sustituyentes seleccionados entre el conjunto que consiste en hidroxilo, acetilo, metoxi, etoxi, cloro y bromo.

Presentan interés además agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en la que $-NR^2-$ y R^3 forman en común un anillo de imidazolilo, imidazolinilo, piperidinilo, morfolinilo, pipercolinilo, pirrolilo, pirrolidinilo, pirazolilo, pirrolidinilo, indolilo, hexameteniminilo o piperazinilo.

Presentan interés además agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en la que X significa un radical alquenilo C_2-C_4 o ciclohexileno.

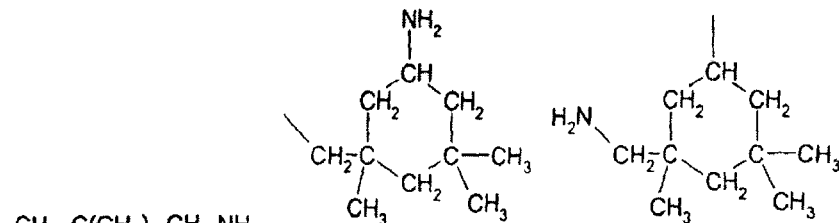
Presentan interés especial los agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en la que Z^2 tiene el significado



$-(CH_2)_2-OH$, $-(CH_2)_3-OH$, $-CH_2-CH(CH_3)-OH$, $-CH(CH_2-CH_3)CH_2-OH$, $-CH(CH_2OH)_2$,

$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OH$ oder $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OH$;

$-(CH_2)_2-NH_2$, $-(CH_2)_3-NH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$,



$-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-NH_2$,

$-(CH_2)_2-NH-CH_3$, $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-NH-CH_2-CH_3$, $-(CH_2)_2-N(CH_2-CH_3)_2$,

$-(CH_2)_3-NH-CH_3$, $-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$, $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_3$ oder $-(CH_2)_3-N(CH_2-CH_3)_2$.

Presentan interés además agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en la que Z^2 es hidrógeno, amino, alquilo C_1-C_8 , fenilo, bencilo, o un alquilo C_2-C_8 sustituido con 1 o 2 sustituyentes seleccionados entre el conjunto que consiste en $-NR^2R^3$, hidroxilo, acetilo, metoxi y etoxi, fenilo o bencilo, de manera especialmente preferida es hidrógeno, dimetilaminofenilo, dietilaminofenilo, metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo, bencilo, hidroxietilo, hidroxipropilo o metoxipropilo.

Presentan un interés especial además agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en la que E^+ tiene el significado de H^+ ;

o realizándose que, en el caso del equivalente M^{s+} , el catión metálico M^{s+} tiene el significado de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} ó Al^{3+} ;

o realizándose que E^+ es una amina terciaria protonada, que se había obtenido a partir de aceites y grasas, tales como sebo, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de cereales, aceite de pescado o de ballena, y es, por ejemplo, triisooctil-amina, dimetil-(amina grasa de sebo), dimetil-(amina de soja), dimetil-octadecil-amina o monometil-di (amina grasa de sebo) hidrogenada o un derivado alcoxilado de una amina grasa, por ejemplo, alquil-di(2-hidroxietil)-amina de sebo, poli(oxietilen)(5)amina de sebo, poli(oxietilen)(8)oleíl-amina, N,N',N'' -tris(2-hidroxietil)-N-sebo-1,3-diamino-propano, N,N',N'' -polioxietilen(12)-N-sebo-1,3-diamino-propano;

o realizándose que E^+ es un ion de amonio cuaternario, que se deriva preferiblemente de las aminas obtenidas a partir de los aceites y las grasas anteriores o de aminas grasas alcoxiladas, por ejemplo, mediante metilación o mediante reacción con cloruro de bencilo, y es, por ejemplo, estearil-bencil- o (alquil de coco)-dimetil-bencil-amonio o -2,4-dicloro-bencil-amonio, hexadecil-, estearil-, dodecil- o cetil-trimetil-amonio, (alquil de grasa de sebo)-, di-(alquil de coco)-o diestearil-dimetil-amonio dihidrogenado, oleíl- o coco-di(2-hidroxietil)metil-amonio, poli(oxietilen)(15)-sebo-metil-amonio hidrogenado, N,N,N',N'',N''' -pentametil-N-sebo-1,3-propano-diamonio, N-estearil-dietilen-triamina permetilada, N-estearil-trietilen-tetraamina permetilada, N-(3-dodeciloxi-2-hidroxipropil)-octadecil-dimetil-amonio, metil-tri(2-octil)-amonio, N,N -di-(beta-estearoil-etil)- N,N -dimetil-amonio, lauril-piridinio, 2-hidroxil-[5-cloro-, 5-isooctil-, 5-t-butil- o n-nonil-]-1,3-xililen-bispiridinio, 2-metoxi-5-isooctil-1,3-xililen-bispiridinio, 2-hidroxil-5-isooctil-1,3-xililen-bisquinolinio, 2-hidroxil-5-isooctil-1,3-xililen-bisisoquinolinio o behenil-trimetil-amonio;

o realizándose que E^+ es un ion de fosfonio tal como hexadecil-tributil-fosfonio, etil-trioctil-fosfonio o tetrabutil-fosfonio;

realizándose que los aniones originales de los compuestos de amonio o fosfonio cuaternarios empleados pueden haber sido, por ejemplo, halogenuro, sulfato, alcoxi-sulfato o alcoxi-fosfato.

Presentan un interés especial además agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (I), en los que la amina, que se presenta como fundamento del radical Z^1 o del ion de amonio $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$, es una amina primaria o secundaria, en particular mezclas de aminas primarias y secundarias con radicales hidrocarbilo eventualmente mezclados de aceites y grasas que se presentan en la naturaleza, tales como sebo, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de cereales, aceite de pescado o de ballena o una resina de madera; se han de citar concretamente, por ejemplo, amoniaco, metil-amina, trietil-amina, butil-aminas, dibutil-aminas, tributil-amina, hexil-aminas, dodecil-amina, estearil-amina, dietil-amina, di-n-butil-amina, etilen-diamina, anilina, N-metil-anilina, bencil-amina, fenil-etil-amina, ciclohexil-amino-etil-amina, 2-ciclohexilamino-propil-amina, 3-estearilamino-propil-amina, 2-dimetilamino-etil-amina, 2-dietilamino-etil-amina, 2-dipropilamino-etil-amina, 2-dibutilamino-etil-amina, 3-dimetilamino-propil-amina, 3-dietilamino-propil-amina, 3-ciclohexilamino-propil-amina, N-metil-piperazina, N-aminopropil-morfolina, N-aminoetil-piperidina, N-aminoetil-pirrolidina, N-aminopropil-pipecolona, 4-dietilamino-1-metil-butil-amina-(1), lauril-amina, amina de coco o amina

de grasa de sebo, lauril-, oleíl- o (grasa de sebo)-propilen-diamina, (grasa de sebo)-dipropilen-triamina, (grasa de sebo)-tripropilen-tetraamina, 1,1,3,3-tetrametil-butil-amina, aminas primarias con grupos alquilo C₁₆-C₂₂ terciarios, N,N-bis-aminopropil-amina de grasa de sebo, 2-etil-hexoxi-propil-amina o deshidro-abietil-amina.

- 5 En el procedimiento conforme al invento se emplean habitualmente varios diferentes de estos agentes dispersivos pigmentarios en una proporción total de 0,1 a 25% en peso, preferiblemente de 0,5 a 20% en peso, en particular de 1 a 17,5% en peso, referida al peso del pigmento en bruto de ftalocianina.

10 Las sales de ftalocianina - ácidos sulfónicos o carboxílicos se pueden preparar *in situ*, por ejemplo, mediante adición de los ácidos de ftalocianina y de la sustancia que contiene el ion antagonista que forma sales, a una suspensión del pigmento previo. Ellas se pueden preparar también por separado, por ejemplo reuniendo el ftalocianina -ácido sulfónico o -carboxílico, que constituye su fundamento, con la sustancia que contiene el ion antagonista que forma sales, en el seno de un disolvente acuoso u orgánico, eventualmente con aislamiento. Ellas también se pueden formar ya durante la preparación de los agentes dispersivos pigmentarios ácidos que constituyen su fundamento. La adición de los ácidos libres de los agentes dispersivos pigmentarios y de las sustancias que contienen los iones antagonistas que forman sales, se puede efectuar también en diferentes momentos en el procedimiento. La formación de la sal deseada puede tener lugar también mediante una metátesis, por ejemplo a partir de sales de metales alcalinos del ácido del agente dispersivo pigmentario y de una amina o una sal de amonio.

20 Los agentes dispersivos pigmentarios empleados conforme al invento se pueden emplear en cualquier etapa arbitraria del procedimiento, con la condición de que la adición tenga lugar antes del acabado. Si ellos se añaden tan sólo durante el acabado, tienen que estar presentes por lo menos 5 minutos durante el acabado. Por lo tanto, éstos se pueden añadir también ya a la síntesis del pigmento en bruto de ftalocianina o se pueden formar simultáneamente en la síntesis del pigmento en bruto, por ejemplo mediante adición de ácido trimelítico. También es concebible una adición antes de la molienda, del amasado con una sal, del empastado con un ácido o del hinchamiento con un ácido. Preferiblemente, éstos se añaden directamente antes del acabado.

Después del acabado se puede disminuir de nuevo el pH. Por ejemplo, la formación de sales puede ser favorecida a un pH ácido, por ejemplo a un pH de 3 a 6.

30 En los casos de disolventes orgánicos, que se pueden separar desde la fase acuosa mediante destilación con vapor de agua, se recomienda eliminar éstos de esta manera antes del aislamiento de la formulación pigmentaria, especialmente cuando se desee una recuperación del disolvente empleado.

35 Las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento se pueden aislar con los métodos usuales, por ejemplo, mediante filtración, decantación o centrifugación. Los disolventes se pueden eliminar también mediante lavado. Las formulaciones pigmentarias se pueden emplear como tortas prensadas preferiblemente acuosas, por regla general se trata, no obstante, de sistemas sólidos secados, con una constitución pulverulenta, capaz de corrimiento, o de granulados.

40 Al realizar la preparación de las formulaciones pigmentarias se pueden añadir agentes auxiliares, tales como, por ejemplo, agentes tensioactivos adicionales, otros agentes dispersivos no pigmentarios y pigmentarios, materiales de carga, agentes de ajuste, resinas, ceras, agentes antiespumantes, agentes contra el desprendimiento de polvo fino, extendedores, agentes colorantes para matizar, agentes conservantes, agentes retardadores de la desecación, aditivos para regular la reología, agentes humectantes, antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV, agentes fotoestabilizadores, o una combinación de éstos.

Los agentes auxiliares se pueden añadir en un sitio arbitrario del procedimiento, por ejemplo, ya antes de la distribución fina, antes del acabado o tan sólo después del acabado, o también mediante mezcladura en estado seco.

50 Como agentes tensioactivos entran en consideración sustancias aniónicas o activas aniónicamente, sustancias catiónicas o activas catiónicamente, y sustancias no iónicas o anfóteras, o mezclas de estos agentes.

55 Como sustancias activas aniónicamente entran en consideración, por ejemplo, tauridas de ácidos grasos, N-metil-tauridas de ácidos grasos, isetionatos de ácidos grasos, alquil-fenil-sulfonatos, por ejemplo ácido dodecil-benceno-sulfónico, alquil-naftaleno-sulfonatos, (alquil-fenol)-poliglicol-éter-sulfatos, (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfatos, (amida de ácido graso)-poliglicol-éter-sulfatos, alquil-sulfo-succinamatos; semiésteres de ácidos alquenil-succínicos, (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfosuccinatos; alcanos-sulfonatos, glutamatos de ácidos grasos, alquil-sulfo-succinatos, sarcósidas de ácidos grasos; ácidos grasos, p. ej. los ácidos palmítico, esteárico y oleico; las sales de estas sustancias aniónicas y jabones, p. ej. sales de metales alcalinos de ácidos grasos, ácidos nafténicos y ácidos resínicos, p. ej. ácido abiético, resinas solubles en álcalis, p. ej. resinas de maleato modificadas con colofonia, y productos de condensación sobre la base de cloruro cianúrico, taurina, N,N'-dietilamino-propil-amina, y p-fenilen-diamina. Se prefieren jabones resinosos, es decir sales de metales alcalinos de ácidos resínicos.

65 Como sustancias activas catiónicamente entran en cuestión, por ejemplo, sales cuaternarias de amonio, compuestos oxialquilados de aminas grasas, poli(oxialquilen)-aminas, poliaminas oxialquiladas, (amina grasa)-poliglicol-éteres, aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo, alquil-, cicloalquil- o (alquil ciclizado)-aminas, en particular aminas grasas, di- y poli-aminas que se derivan de aminas grasas o de alcoholes grasos y sus compuestos oxialquilados;

imidazolinas que se derivan de ácidos grasos, compuestos poliaminoamídicos o poliamínicos o resinas poliaminoamídicas o poliamínicas, con un índice de amina comprendido entre 100 y 800 mg de KOH por g del compuesto poliaminoamídico o poliamínico, y sales de estas sustancias activas catiónicamente, tales como, por ejemplo, acetatos y cloruros.

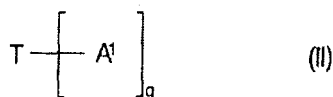
Como sustancias no ionógenas y anfóteras entran en consideración, por ejemplo, carboxiglicinatos de aminas grasas, óxidos de aminas, (alcohol graso)-poliglicol-éteres, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, betaínas, tales como N-propil-betaínas de amidas de ácidos grasos, ésteres con ácido fosfórico de alcoholes alifáticos y aromáticos, alcoholes grasos o (alcohol graso)-poliglicol-éteres, compuestos etoxilados de amidas de ácidos grasos, aductos con óxidos de alquilenos de alcoholes grasos, y (alquil-fenol)-poliglicol-éteres.

También es posible llevar a cabo el acabado en una emulsión a base de agua, un agente tensioactivo y un disolvente orgánico.

Por el concepto de agentes dispersivos no pigmentarios se entienden sustancias, que se derivan estructuralmente de pigmentos orgánicos. Ellos se añaden como agentes dispersivos o bien ya en la preparación de pigmentos, pero frecuentemente también al realizar la incorporación de los pigmentos en los medios de aplicación que se han de teñir, por ejemplo, al realizar la preparación de barnices o tintas de impresión mediante dispersamiento de los pigmentos en los correspondientes agentes aglutinantes. Ellos pueden ser sustancias poliméricas, por ejemplo poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliiminas, poliacrilatos, poliisocianatos, copolímeros de bloques preparados a partir de éstos, copolímeros a base de los correspondientes monómeros o polímeros de una clase, que están modificados con pocos monómeros de otra clase. Estas sustancias poliméricas llevan grupos polares de anclaje, tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, amino, imino y de amonio, grupos de ácidos carboxílicos y carboxilatos, grupos de ácidos sulfónicos y sulfonatos o grupos de ácidos fosfónicos y fosfonatos, y pueden estar modificados también con sustancias aromáticas, no pigmentarias. Los agentes dispersivos no pigmentarios pueden ser, por lo demás, también sustancias aromáticas modificadas químicamente con grupos funcionales, que no se derivan de pigmentos orgánicos. Tales agentes dispersivos no pigmentarios son conocidos para un experto en la especialidad y en parte se pueden obtener en el comercio (p. ej. Solsperse®, de la entidad Avecia; Disperbyk®, de la entidad Byk-Chemie, y Efka®, de la entidad Efka). A continuación, se han de mencionar de modo representativo algunos tipos, pero en principio pueden pasar a emplearse cualesquiera otras sustancias descritas, por ejemplo productos de condensación de isocianatos y alcoholes, di- o poli-oles, aminoalcoholes o di- o poli-aminas, polímeros de ácidos hidroxilo-carboxílicos, copolímeros de monómeros olefínicos o monómeros vinílicos y ácidos carboxílicos, así como ésteres de ácidos carboxílicos, insaturados etilénicamente, polímeros que contienen uretanos de monómeros insaturados etilénicamente, poliésteres modificados con uretanos, productos de condensación sobre la base de halogenuros cianúricos, polímeros que contienen compuestos de nitroxilo, poli(éster-amidas), poliamidas modificadas, polímeros acrílicos modificados, agentes dispersivos con una estructura a modo de peine a base de poliésteres y polímeros acrílicos, ésteres de ácido fosfórico, polímeros que se derivan de triazina, poliéteres modificados, o agentes dispersivos que se derivan de sustancias aromáticas no pigmentarias. En este caso se modifican adicionalmente múltiples veces estas estructuras fundamentales, por ejemplo, mediante conversión química con otras sustancias que llevan grupos funcionales, o mediante formación de sales.

Por el concepto de agentes dispersivos pigmentarios se entienden agentes dispersivos, que se derivan de un pigmento orgánico como estructura fundamental, y que se preparan mediante modificación química de esta estructura fundamental, por ejemplo agentes dispersivos pigmentarios que contienen sacarina, agentes dispersivos pigmentarios que contienen piperidilo, agentes dispersivos pigmentarios que se derivan de naftaleno o perileno, agentes dispersivos pigmentarios con grupos funcionales, que están unidos a través de un grupo metileno con la estructura fundamental de un pigmento, estructuras fundamentales de pigmentos que han sido modificadas químicamente con polímeros, agentes dispersivos pigmentarios que contienen grupos de ácidos sulfónicos, sulfonamidas o ésteres de ácidos sulfónicos, agentes dispersivos pigmentarios que contienen grupos de éter o tioéter, o agentes dispersivos pigmentarios que contienen grupos de ésteres de ácidos carboxílicos o grupos de carboxamida.

Como otros agentes dispersivos pigmentarios se entienden en particular los que están constituidos sobre la base de una ftalocianina de cobre de la fórmula general (II),



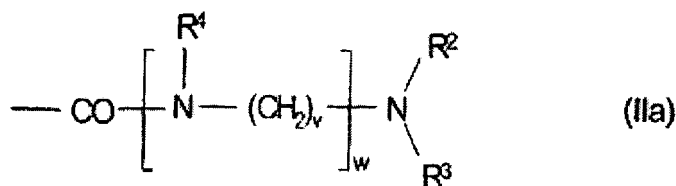
en la que

T tiene el significado precedentemente indicado,

g significa un número de 1 a 4, y

ES 2 266 888 T5

A¹ representa un grupo de la fórmula (IIa)



en la que

R² y R³ tienen los significados precedentemente indicados, preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R⁴ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o metilo,

v significa un número de 1 a 6, preferiblemente 2 ó 3,

w significa el número 0 ó 1, preferiblemente 1;

o en la que

T tiene el significado precedentemente indicado,

g significa un número de 1 a 6, preferiblemente de 2 a 4, y

A¹ representa un grupo aminometileno de la fórmula (IIb)



en la que

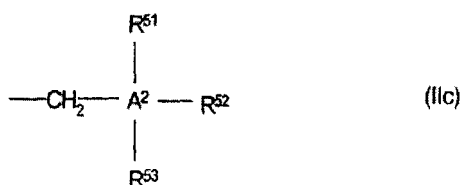
R² y R³ tienen los significados precedentemente indicados, preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

o en la que

T tiene el significado precedentemente indicado,

g significa un número de 1 a 4, y

A¹ representa un grupo de la fórmula (IIc)



en la que

A² representa un anillo aromático de cinco a seis miembros o un heterociclo aromático condensado, que contiene de 1 a 3 heteroátomos iguales o diferentes seleccionados entre el conjunto que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre, y el heterociclo está unido a través de un átomo de carbono con el grupo metileno,

R^{51} y R^{52} son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_4 , un grupo hidroxi-alquilo C_1-C_4 , o un grupo alquenilo C_2-C_4 , preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo o hidroxietilo, o significan un grupo arilo, representando el arilo un fenilo no sustituido o sustituido con 1 a 4 radicales seleccionados entre el conjunto que consiste en alquilo C_1-C_6 , halógeno, preferiblemente F, Cl ó Br, alcoxi C_1-C_6 , ciano, $CONH_2$ y $COOR^{54}$, significando R^{54} hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ,

R^{51} y R^{52} pueden formar también en común un anillo alifático o aromático, preferiblemente un anillo de fenilo,

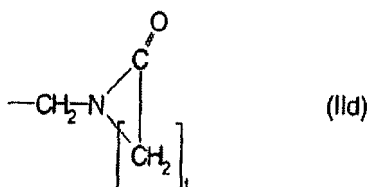
R^{53} significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_4 , un grupo hidroxialquilo C_1-C_4 , o un grupo alquenilo C_2-C_4 ;

o en la que

T tiene el significado precedentemente mencionado,

g significa un número de 1 a 4, y

A^1 representa un grupo de la fórmula (IId)



en la que

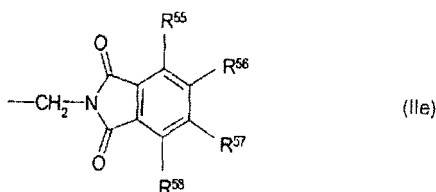
t es un número de 3 a 6, preferiblemente de 3 a 5;

o en la que

T tiene el significado precedentemente mencionado y eventualmente puede estar sustituido adicionalmente con 1, 2 ó 3 grupos de ácido sulfónico,

g significa un número de 1 a 4, preferiblemente 1, 2 ó 3 y

A^1 representa un grupo ftalimido-metileno de la fórmula (IIe)



en la que

R^{55} , R^{57} y R^{58} son iguales o diferentes y significan hidrógeno, fluoro, cloro o bromo, preferiblemente hidrógeno,

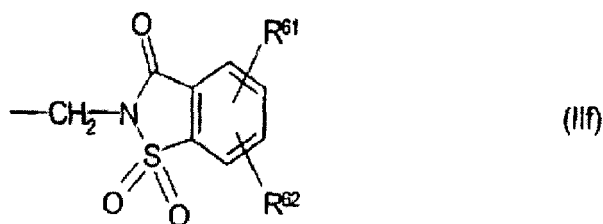
R^{56} significa hidrógeno, nitro, alquilo C_1-C_5 , alcoxi C_1-C_6 , benzoil-amino, fluoro, cloro o bromo, preferiblemente hidrógeno;

o en la que

T tiene el significado precedentemente mencionado,

g significa un número de 1 a 4, y

A¹ representa un grupo de (o-sulfobenzóil)-imidometileno de la fórmula (IIf)



en la que

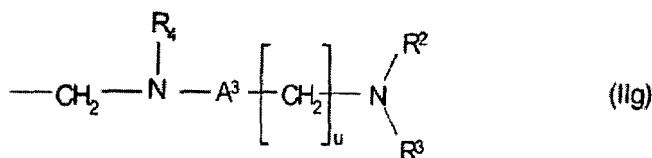
R⁶¹ y R⁶² son iguales o diferentes y significan hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o nitro, preferiblemente hidrógeno;

o en la que

T tiene el significado precedentemente mencionado,

g significa un número de 1 a 4, y

A¹ representa un grupo de la fórmula (IIg)



en la que

A³ es un grupo carbonilo o sulfonilo, preferiblemente un grupo carbonilo,

R², R³ tienen los significados precedentemente mencionados,

R⁴ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno y metilo;

u es el número 1 ó 2, preferiblemente 1.

Se prefieren especialmente los agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula general (II), en la que A¹ significa un grupo ftalimido-metileno de la fórmula (IIe), un grupo imidazolil-metileno de la fórmula (IIc) o un grupo amino-metileno, un grupo N-metil-amino-metileno, un grupo N,N-dimetil-amino-metileno, un grupo N-etil-amino-metileno o un grupo N,N-dietil-amino-metileno de la fórmula (IIb).

Grupos aniónicos de los agentes dispersivos pigmentarios y no pigmentarios, que se emplean como agentes auxiliares, de los agentes tensioactivos o de las resinas, se pueden enlazar también, por ejemplo con iones de Ca, Mg, Ba, Sr, Mn o Al, o con iones de amonio cuaternarios. Esto puede suceder también antes o después del acabado.

Por materiales de carga y respectivamente extendedores se entienden un gran número de sustancias según las normas DIN 55.943 y DIN EN 971-1, por ejemplo, los diferentes tipos de talco, caolín, mica, dolomita, carbonato de calcio, sulfato de bario o dióxido de titanio. En este caso se ha acreditado la adición especialmente antes de la molienda del pigmento en bruto o antes de la pulverización de una formulación pigmentaria desecada.

También se ha acreditado la adición durante la molienda de pequeñas cantidades de sustancias aditivas seleccionadas entre el conjunto que consiste en ftalimida, anhídrido de ácido ftálico, una resina de madera hidrogenada o monooleato de glicerol.

Después del acabado, la suspensión se puede someter todavía a un tratamiento mecánico o térmico, por ejemplo, a un dispersamiento por medio de un molino de perlas o, preferiblemente después de haber eliminado el disolvente mediante destilación con vapor de agua, a la adición de agentes auxiliares adicionales o al mencionado enlacado de grupos aniónicos a una temperatura elevada.

ES 2 266 888 T5

Las formulaciones pigmentarias, preparadas según el procedimiento conforme al invento, se pueden emplear para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular, de procedencia natural o sintética, por ejemplo de materiales sintéticos, resinas, barnices, pinturas o tóneres y reveladores electrofotográficos, así como de tintas (de escritura y dibujo) y tintas de impresión.

Materiales orgánicos de alto peso molecular, que se pueden pigmentar con las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento, son, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, tales como etilcelulosa, nitro-celulosa, acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas naturales o resinas sintéticas, tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de formaldehído con urea y melamina, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas, tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietileno, polipropileno, poli(acrilonitrilo), poli(ésteres de ácido acrílico), poliamidas, poliuretanos o poliésteres, goma (= caucho vulcanizado), caseína, silicona y resinas de silicona, individualmente o en mezclas.

En este caso, carece de importancia que los mencionados compuestos orgánicos de alto peso molecular se presenten como masas plásticas, como masas fundidas o en forma de soluciones de hilatura, barnices, pinturas o tintas de impresión. Según sea la finalidad de utilización, se manifiesta como ventajoso utilizar las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento, como una mezcla preparada (en inglés “blend”) o en forma de preparaciones o dispersiones. Referido al material orgánico de alto peso molecular, que se ha de pigmentar, las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento se emplean en una proporción de 0,05 a 30% en peso, de manera preferida de 0,1 a 15% en peso.

Las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento son también adecuadas como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, tales como por ejemplo tóneres en polvo de un solo componente o de dos componentes (también llamados reveladores de un solo componente o de dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de polimerización, así como tóneres especiales.

Típicos agentes aglutinantes para tóneres son resinas de polimerización, de poliadición y de policondensación, tales como resinas epoxídicas de estireno, de acrilato y estireno, de estireno y butadieno, de acrilato, de poliésteres y de fenoles, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, así como polietilenos y polipropilenos, que pueden contener todavía otras sustancias constituyentes (ingredientes), tales como agentes reguladores de las cargas eléctricas, ceras o agentes auxiliares de fluidez, o se pueden modificar posteriormente con estos aditivos.

Por lo demás, las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento son apropiadas como agentes colorantes en polvo y barnices en polvo, en particular en barnices en polvo proyectables triboeléctrica- o electrocinéticamente, que pasan a utilizarse para el revestimiento superficial de objetos a base de, por ejemplo, metal, madera, materiales sintéticos, vidrio, materiales cerámicos, hormigón, materiales textiles, papel o caucho.

Como resinas para barnices en polvo se emplean típicamente resinas epoxídicas, resinas de poliésteres que contienen grupos carboxilo e hidroxilo, resinas de poliuretanos y acrílicas, en común con agentes endurecedores usuales. También encuentran utilización ciertas combinaciones de resinas. Así, por ejemplo, frecuentemente se emplean resinas epoxídicas en combinación con resinas de poliésteres que contienen grupos carboxilo e hidroxilo. Típicos componentes endurecedores (en dependencia del sistema de resina) son, por ejemplo, anhídridos de ácidos, imidazoles así como diciandiamida y sus derivados, isocianatos rematados, bis-acil-uretanos, resinas fenólicas y de melamina, isocianuratos de triglicidilo, oxazolininas y ácidos dicarboxílicos.

Además de esto, las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento se adecuan como agentes colorantes en tintas para la impresión por chorros de tinta (en inglés “Ink-Jet”) sobre una base acuosa y no acuosa, así como en las tintas que trabajan según el procedimiento de fusión en caliente (en inglés “hot-melt”).

Las tintas para impresión por chorros de tinta contienen, por lo general, en total de 0,5 a

15% en peso, preferiblemente de 1,5 a 8% en peso, (calculado como peso en seco), de una o varias de las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento.

Las tintas en microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua y eventualmente en una sustancia hidrófoba adicional (mediadora de interfases). Las tintas en microemulsión contienen, por lo general, de 0,5 a 15% en peso, preferiblemente de 1,5 a 8% en peso, de una o varias de las formulaciones pigmentarias preparadas conforme al invento, de 5 a 99% en peso de agua y de 0,5 a 94,5% en peso de un disolvente orgánico y/o de un compuesto hidrófobo.

Las tintas para impresión por chorros de tinta “basadas en disolventes” (en inglés “solvent based”) contienen preferiblemente de 0,5 a 15% en peso de una o varias de las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento, de 85 a 99,5% en peso de un disolvente orgánico y/o compuestos hidrófobos.

Las tintas de fusión en caliente se basan en la mayoría de los casos en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que están en estado sólido a la temperatura ambiente y que se vuelven al estado líquido al calentar, situándose el intervalo preferido de fusión entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 140°C. Las tintas para

impresión por chorros de tinta de fusión en caliente constan p. ej. esencialmente de 20 a 90% en peso de una cera y de 1 a 10% de peso de una o varias de las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento. Además, puede estar contenido de un 0 a 20% en peso de un polímero adicional (como “disolvente de los colorantes”), de 0 a 5% en peso de un agente auxiliar de dispersamiento, de 0 a 20% en peso de un agente modificador de la viscosidad, de 0 a 20% en peso de un agente plastificante, de 0 a 10% en peso de un aditivo para conferir pegajosidad, de 0 a 10% en peso de un estabilizador de la transparencia (que impide p. ej. la cristalización de las ceras), así como de 0 a 2% en peso de un agente antioxidante.

Además, las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento, son apropiadas también como agentes colorantes para filtros cromáticos, para la generación de color tanto aditiva como substractiva, así como para tintas electrónicas (del inglés “electronic inks”).

El procedimiento conforme al invento permite la preparación de un gran número de formulaciones pigmentarias de alta calidad sobre la base de diferentes ftalocianinas y respectivamente de diferentes modificaciones cristalinas, mediante la combinación deliberada de las materias primas, de las etapas del procedimiento y de los parámetros del procedimiento. Éste se adecua en particular para la preparación de formulaciones pigmentarias con pigmentos de ftalocianina de cobre de la fase beta y de formulaciones pigmentarias sobre la base de tri- y tetracloro-ftalocianinas de cobre.

Las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento se distinguen por sus sobresalientes propiedades colorísticas y reológicas, en particular por una estabilidad frente a la floculación, una dispersabilidad, una reología, un brillo, una transparencia y una intensidad del color sobresalientes. Ellas se pueden dispersar fácilmente en muchos medios de aplicación y hasta llegar a altas finuras. Tales dispersiones pigmentarias muestran unas sobresalientes propiedades reológicas incluso en el caso de una alta pigmentación de los concentrados de barnices y de tintas de impresión. Con ellas se pueden conseguir unos barnizados y unas impresiones con una alta intensidad del color, un alto brillo, una alta transparencia y con excelentes propiedades de solidez.

A fin de evaluar las propiedades de los pigmentos en el sector de los materiales sintéticos, se seleccionó, entre el gran número de los materiales sintéticos conocidos, un poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado. La determinación de la solidez frente al sangrado se efectuó según la norma DIN 53775.

A fin de evaluar las propiedades de los pigmentos en el sector de los barnices, en sistemas de barnices anhidros, sobre la base de disolventes, se seleccionaron, entre el gran número de los barnices conocidos: un barniz de una resina alquídica y de melamina (AM), sobre la base de una resina alquídica media en aceite y de una resina de melamina eterificada con butanol, un barniz para curado en horno de una resina acrílica con un alto contenido de materiales sólidos (HS), sobre la base de una dispersión no acuosa, así como un barniz de poliéster (PE), sobre la base de aceto-butirato de celulosa y una resina de melamina.

A fin de evaluar las propiedades de los pigmentos en el sector de los barnices en sistemas acuosos de barnices, se seleccionó, entre el gran número de los sistemas conocidos de barnices, un barniz acuoso sobre la base de poliuretano (PUR).

A fin de evaluar las propiedades de los pigmentos en el sector de las tintas de impresión se seleccionó, entre el gran número de los sistemas de impresión conocidos, un sistema de huecograbado a base de nitrocelulosa y un alcohol con una concentración de pigmento de 12% en peso de pigmento, referida al material molido, al efectuar el dispersamiento para dar el concentrado de tinta de impresión (NC-A), un sistema de huecograbado a base de nitrocelulosa y un alcohol con una alta concentración de pigmento de 28% en peso, referida al material molido, al efectuar el dispersamiento para dar el concentrado de tinta de impresión (NC-A-HK), y un sistema de huecograbado a base de nitrocelulosa y un éster con una concentración de pigmento de 12% en peso, referida al material molido, al realizar el dispersamiento para dar el concentrado de tinta de impresión (NC-E).

La determinación de las propiedades colorísticas se efectuó de acuerdo con la norma DIN 55.986. La reología del material molido después del dispersamiento (reología de la base de molienda) se valoró visualmente con ayuda de la siguiente escala de cinco etapas.

- | | |
|---|---------------------------|
| 5 | muy fluida |
| 4 | fluida |
| 3 | espesa |
| 2 | ligeramente congestionada |
| 1 | congestionada |

La determinación de la solidez frente al sobrebarnizado se efectuó de acuerdo con la norma DIN 53.221.

ES 2 266 888 T5

La determinación de la viscosidad se efectuó después de haber diluido el material molido a la concentración de pigmentos con la viscoespátula según Rossmann, tipo 301, de la entidad Erichsen.

En los siguientes Ejemplos, los tantos por ciento significan tantos por ciento en peso y las partes significan partes en peso, siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta.

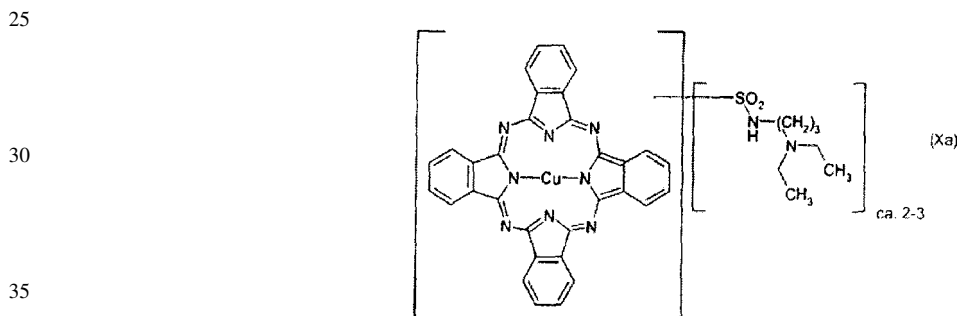
Ejemplo 1

10 A) Molienda y extracción por agitación con un ácido

550 partes del pigmento en bruto P. Blue 15, 550 partes de sulfato de sodio y 120 partes de di(etilenglicol) se muelen en un molino oscilante durante 90 min con barras de hierro. El material molido se agita en 4.000 partes de un ácido sulfúrico acuoso al 5% durante 2 h a 90°C. La suspensión se filtra y se lava con agua hasta quedar exenta de sales. Se obtienen 740,6 partes de una torta prensada al 60,4% del pigmento previo.

B) Acabado

20 82,8 partes de la torta prensada al 60,4%, preparada de acuerdo con el Ejemplo 1A), se suspenden en 350 partes de alcohol terc.-amílico y 283,5 partes de agua. A la suspensión se le añaden 15 partes de hidróxido de sodio y 5 partes de una ftalocianina de cobre-sulfonamida de la fórmula (Xa).



40 La suspensión se agita durante 3 horas a 145°C, el alcohol amílico se elimina por destilación y la suspensión se filtra, se lava con agua y la torta prensada se seca a 80°C. Se obtienen 50,5 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

45 C) Acabado: Ejemplo de comparación sin solución de hidróxido de sodio

El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 1B), con la única diferencia de que no se añade nada de hidróxido de sodio. Se obtienen 52,6 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

50 D) Comprobación

La formulación pigmentaria preparada según el Ejemplo 1B) se compara con la formulación pigmentaria preparada según el Ejemplo 1C). En el sistema de impresión NC-A-HK, la formulación pigmentaria del Ejemplo 1B) tiene un color apreciablemente más intenso y es más transparente, el tono de color es manifiestamente más puro y la impresión es apreciablemente más brillante.

En el sistema de barniz de PUR, la formulación pigmentaria del Ejemplo 1B) tiene un color esencialmente más intenso, el tono de color es manifiestamente más puro y el barnizado metálico es de color esencialmente más intenso y brillante.

En el sistema de barniz de AM, la formulación pigmentaria del Ejemplo 1B) tiene un color manifiestamente más intenso y el tono de color es manifiestamente más puro.

ES 2 266 888 T5

Ejemplo 2

A) Acabado

- 5 153,3 partes de una torta prensada al 58,7%, preparada según el Ejemplo 1A), se suspenden en 558 partes de iso-butanol y 299,6 partes de agua. Se añaden 15,1 partes de hidróxido de sodio y 13,9 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, y se calienta a 150°C. Se agita a 150°C durante 5 horas, luego el iso-butanol se elimina por destilación, la suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de agua y
10 se seca a 80°C Se obtienen 88 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

B) Ejemplo de comparación: Acabado sin ningún ftalocianina - ácido sulfónico

- 15 El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 2A), con la única diferencia de que no se añade ningún ftalocianina - ácido sulfónico. Se obtienen 85 partes del pigmento de ftalocianina.

C) Ejemplo de comparación: Acabado: adición de un ftalocianina -ácido sulfónico tan sólo después de la eliminación del disolvente orgánico

- 20 El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 2A), con la única diferencia de que el ftalocianina -ácido sulfónico se añade tan sólo después de la eliminación por destilación del iso-butanol, y de que luego se agita la suspensión acuosa durante 2 horas a la temperatura de ebullición. Se obtienen 87 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.
25

D) Ejemplo de comparación: Acabado: Adición de un ftalocianina - ácido sulfónico y de hidróxido de sodio tan sólo después de haber eliminado el disolvente orgánico

- 30 El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 2A), con la única diferencia de que el ftalocianina - ácido sulfónico y el hidróxido de sodio se añaden tan sólo después de la eliminación por destilación del iso-butanol y luego la suspensión acuosa se agita durante 2 horas a la temperatura de ebullición. Se obtienen 86 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.
35

E) Ejemplo de comparación: Acabado: Adición de hidróxido de sodio tan sólo después de haber eliminado el disolvente orgánico

- 40 El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 2A), con la única diferencia de que el hidróxido de sodio se añade tan sólo después de la eliminación por destilación del iso-butanol y luego se agita la suspensión acuosa durante 2 horas a la temperatura de ebullición. Se obtienen 84,5 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

F) Comprobación

- 45 En un PVC, la formulación pigmentaria del Ejemplo 2A) proporciona unas coloraciones y tinciones azules-verdosas de color intenso, con una alta pureza y una muy buena solidez frente al sangrado. En el sistema de barniz de AM, la formulación pigmentaria del Ejemplo 2A) proporciona unas coloraciones y tinciones azules-verdosas transparentes, de color intenso, con una alta pureza, la medición del brillo arroja el valor de 73.
50

En el sistema NC-A, la formulación pigmentaria del Ejemplo 2A) proporciona unas coloraciones y tinciones azules-verdosas transparentes, de color intenso y brillantes.

- 55 La formulación pigmentaria del Ejemplo 2A) tienen, en comparación con las formulaciones pigmentarias de los Ejemplos 2B), 2C), 2D) y 2E) en un PVC, un color más intenso y puro, en el sistema de barniz de AM tiene en la mayoría de los casos un color más intenso, y en el sistema NC-A tiene un color más intenso, más transparente y más brillante:
60

60

65

ES 2 266 888 T5

Formulación pigmentaria del Ejemplo 2A	en PVC	en PVC	en AM
es, comparada con el	Intensidad del color	Pureza	Intensidad del color
Ejemplo 2B	color manifiestamente más intenso	apreciablemente más pura	color esencialmente más intenso
Ejemplo 2C	color manifiestamente más intenso	apreciablemente más pura	color esencialmente más intenso
Ejemplo 2D	color algo más intenso	algo más pura	color manifiestamente más intenso
Ejemplo 2E	color esencialmente más intenso	esencialmente más pura	color igual de intenso

Formulación pigmentaria del Ejemplo 2A	en NC-A	en NC-A	en NC-A
es, comparada con el	Intensidad del color	Transparencia	Brillo
Ejemplo 2B	color esencialmente más intenso	significativamente más transparente	significativamente más brillante
Ejemplo 2C	color esencialmente más intenso	significativamente más transparente	significativamente más brillante
Ejemplo 2D	color manifiestamente más intenso	manifiestamente más transparente	esencialmente más brillante
Ejemplo 2E	algo más intenso	apreciablemente más transparente	manifiestamente más brillante

En los sistemas de barnices de PE y PUR, la formulación pigmentaria del Ejemplo 2A) proporciona unas coloraciones y tinciones azul-verdosas, transparentes, de color intenso, con una alta pureza, los barnizados metálicos son de color intenso y brillantes.

En el sistema de barniz de PE, la formulación pigmentaria del Ejemplo 2A), en comparación con las formulaciones pigmentarias de los Ejemplos 2B), 2C), 2D) y 2E), son de color más intenso, en la mayoría de los casos más transparente, más pura y el barnizado metálico es de color más intenso y brillante; en el sistema de barniz de PUR, la formulación pigmentaria del Ejemplo 2A), en comparación con las formulaciones pigmentarias de los Ejemplos 2B), 2C) y 2D), es asimismo de color más intenso, más transparente, más pura y el barnizado metálico es de color más intenso y brillante;

int. = más intenso, tra. = más transparente, cub. = más cubriente, pur. = más puro,

brill. = más brillante, form. pig. = formulación pigmentaria, Ej. = Ejemplo

ES 2 266 888 T5

Form. pig. Ej.2A	en PE	en PE	en PE	en PE
es, comparada con el	Intensidad del color	Transparencia	Pureza	Barnizado metálico
Ejemplo 2B	significativament e int.	significativamente tra.	significativamente pur.	Significativamente int. y brill.
Ejemplo 2C	esencialmente int.	esencialmente tra.	manifiestamente pur.	esencialmente int. y brill.
Ejemplo 2D	manifiestamente int.	manifiestamente tra.	apreciablemente pur.	manifiestamente int. y brill.
Ejemplo 2E	apreciablemente int.	algo tra.	Algo pur.	manifiestamente int. y brill.

Form. pig. Ej.2A	en PUR	en PUR	en PUR	en PUR
es, comparada con el	Intensidad del color	Transparencia	Pureza	Barnizado metálico
Ejemplo 2B	esencialmente int.	manifiestamente tra.	esencialmente pur.	significativamente int. y brill.
Ejemplo 2C	esencialmente int.	manifiestamente tra.	esencialmente pur.	esencialmente int. y brill.
Ejemplo 2D	manifiestamente int.	algo tra.	apreciablemente pur.	manifiestamente int. y brill.

G) Ejemplo de comparación: Acabado sin hidróxido de sodio

El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 2A), con la única diferencia de que no se añade nada de hidróxido de sodio. Se obtienen 90 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

Esta formulación pigmentaria es, en comparación con las formulaciones pigmentarias del Ejemplo 2A), en el sistema NC-A de color apreciablemente más débil, apreciablemente más cubriente y manifiestamente más opaca.

En el sistema de barniz de PE, ella es manifiestamente más cubriente, de color manifiestamente más débil, significativamente más turbia y el barnizado metálico es de color esencialmente más débil.

Ejemplo 3

A) Acabado

165,6 partes de una torta prensada al 60,4%, preparada según el Ejemplo 1A), se suspenden en 620 partes de alcohol terc.-amílico y 350,2 partes de agua. Se añaden 4,2 partes de hidróxido de sodio y 15,4 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre y se calienta a 150°C. A 150°C se agita durante 2 horas, luego el alcohol amílico se elimina por destilación, la suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales. Se obtienen 239 partes de una torta prensada al 40,4% de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

B) Desección

59 partes de una torta prensada, preparada según el Ejemplo 3A), se secan a 80°C. Se obtienen 23,8 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la reología se valora con 5, la medición del brillo arroja el valor de 77 y la viscosidad es de 4,0 s (segundos).

ES 2 266 888 T5

En el sistema de barniz de PUR, los barnizados son asimismo transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena y la reología se valora con 3.

En el sistema de impresión NC-A-HK se obtienen unas impresiones transparentes, de color azul-verdoso e intenso, con un alto brillo, y la viscosidad del concentrado de tinta de impresión después del empastado es muy baja.

C) Tratamiento posterior

79,7 partes de una torta prensada, preparada según el Ejemplo 3A), se empastan en 250 partes de agua y se calientan a 80°C. Se añaden 7,7 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre y se calienta durante 1 hora a 80°C. La suspensión se filtra, la torta prensada se lava y se seca. Se obtienen 32,6 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la reología se valora con 5, la medición del brillo arroja el valor de 55 y la viscosidad es de 3,3 s.

En el sistema de impresión NC-A-HK se obtienen unas impresiones transparentes, de color azul-verdoso e intenso, con un alto brillo, y la viscosidad del concentrado de tinta de impresión después del empastado es muy baja.

D) Tratamiento posterior

100,3 partes de una torta prensada, preparada según el Ejemplo 3A), se empastan en 300 partes de agua. Después de haber añadido 1.200 partes de perlas de vidrio con un diámetro de 1 mm como cuerpos de molienda, se carga la suspensión en un molino de bolas con mecanismo agitador de discos (fabricante: entidad Draiswerke GmbH, Mannheim, Alemania) y se muele durante 10 minutos con una velocidad periférica de 10,2 m/s y una densidad de potencia de 0,45 kW/l del recinto de molienda a 20°C. Después de esto se separan los cuerpos de molienda mediante tamizado con respecto del material molido, luego se filtra con succión, se lava con agua y se seca a 80°C.

Se obtienen 38,3 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la reología se valora con 5, la medición del brillo arroja el valor de 76 y la viscosidad es de 3,1 s.

En el sistema de impresión NC-A-HK se obtienen unas impresiones transparentes, de color azul-verdoso e intenso, con un alto brillo, y la viscosidad del concentrado de tinta de impresión después del empastado es muy baja.

E)

Se prepara una torta prensada según el Ejemplo 3A), con la única diferencia de que no se emplea un 5% en peso, sino un 15% en peso, referido al pigmento previo, de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico. La desecación se efectúa según el Ejemplo 3B). Con la formulación pigmentaria de ftalocianina se producen impresiones en diferentes sistemas de tintas de impresión:

En los sistemas de impresión NC-A-HK, NC-A y NC-E se obtienen unas impresiones transparentes, con un tono de color azul verdoso, intenso y puro, y con un alto brillo. La viscosidad en el sistema NC-A-HK del concentrado de tinta de impresión después del empastado es muy baja. La estabilidad frente a la floculación en el sistema NC-E es muy buena.

Ejemplo 4

165,6 partes de una torta prensada al 60,4%, preparada según el Ejemplo 1A), se suspenden en 300 partes de metil-etil-cetona y 220 partes de agua. Se añaden 15 partes de hidróxido de sodio, 24,7 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de un ftalocianina de cobre-ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre y 6 partes de una resina de colofonia desproporcionada con un índice de acidez de 150-160, y se calientan a 120°C. Se agita durante 5 horas a 120°C, luego se elimina por destilación la metil-etil-cetona. Después de haber enfriado a 80°C, se añade una solución de 15 partes de cloruro de calcio en 100 partes de agua. Con un ácido clorhídrico al 31% se ajusta un pH de 10 y se agita durante 1 hora a 80°C. La suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales y se seca a 80°C. Se obtienen 105,6 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la reología se valora con 5, la medición del brillo arroja el valor de 71 y la viscosidad es de 3,7 s.

ES 2 266 888 T5

En el sistema de barniz de PUR los barnizados son asimismo transparentes, de color azul-verdoso e intenso, y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

5 Ejemplo 5

165,6 partes de una torta prensada al 60,4%, preparada según el Ejemplo 1A), se suspenden en 240 partes de alcohol terc.-amílico y 207,4 partes de agua. Se añaden 7 partes de hidróxido de sodio, 24,7 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de una ftalocianina de cobre-ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, 2 partes de dicloruro de N,N,N',N',N'-pentametil-N-sebo-1,3-propano-diamonio al 50% y 3 partes de cloruro de (alquil de coco)-dimetil-bencil-amonio al 50% y se calienta a 170°C. Se agita durante 30 minutos a 170°C, luego se elimina por destilación el alcohol terc.-amílico. La suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales y se seca a 80°C. Se obtienen 99,2 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

15 En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la reología se valora con 5, la medición del brillo arroja el valor de 77 y la viscosidad es de 3,8 s.

20 En el sistema de barniz de PUR los barnizados son asimismo transparentes, de color azul-verdoso e intenso, y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

Ejemplo 6

25 A) Molienda y extracción por agitación con un ácido

30 30 partes del pigmento en bruto P. Blue 15, 90 partes de cloruro de sodio y 3,5 partes de butil-glicol se muelen en un molino oscilante con cuerpos de acero denominados "cilpebs", de 10 a 15 mm. El material molido se agita en 440 partes de ácido sulfúrico acuoso al 5% durante 2 h a 90°C. La suspensión se filtra y se lava con agua hasta quedar exenta de sales. Se obtienen 76 partes de una torta prensada al 36,9% del pigmento previo.

B) Acabado

35 76 partes de una torta prensada al 36,9%, preparada según el Ejemplo 6A), se suspenden en 149 partes de iso-butanol y 149 partes de agua. Se añaden 9,2 partes de una torta prensada acuosa al 27,4% de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,3 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, 0,65 partes de una (grasa de sebo)-propilendiamina y 0,28 partes de una amina grasa de coco. Con aproximadamente 1,8 partes de una solución de hidróxido de sodio al 33% se ajusta un pH de 11,8 y luego se calienta a 140°C. Se agita a 140°C durante 5 horas, y luego se elimina por destilación el iso-butanol. La suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales y se seca a 80°C. Se obtienen 29,2 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

45 En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la reología se valora con 5, la medición del brillo arroja el valor de 64, la viscosidad es de 3,7 s y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

Ejemplo 7

50 A) Molienda y extracción por agitación con un ácido

55 30 partes del pigmento en bruto P. Blue 15, 10 partes de sulfato de aluminio hidrato y 1 parte de butil-glicol se muelen en un molino oscilante con cuerpos "cilpebs" de acero de 10 a 15 mm. El material molido se agita en 160 partes de ácido sulfúrico acuoso al 5% durante 2 h a 90°C. La suspensión se filtra y se lava con agua hasta quedar exenta de sales. Se obtienen 50,6 partes de una torta prensada al 56,7% del pigmento previo.

B) Acabado

60 47,3 partes de una torta prensada al 56,7%, preparada según el Ejemplo 7A), se suspenden en 375 partes de alcohol terc.-amílico y 137,1 partes de agua. Se añaden 3,2 partes de hidróxido de sodio, 7,1 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, 0,62 partes de una (grasa de sebo)-N,N-bis-amino-propil-amina, 0,62 partes de abietil-amina estabilizada y 0,45 partes de una resina de colofonia desproporcionada con un índice de acidez de 150-160. Luego se calienta a 145°C. Se agita a 145°C durante 2 horas, luego se elimina por destilación el alcohol terc.-amílico. La suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales y se seca a 80°C. Se obtienen 27,5 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

ES 2 266 888 T5

En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

5 Ejemplo 8

164,9 partes de una torta prensada al 60,6%, preparada según el Ejemplo 1A), se suspenden en 240 partes de metil-etil-cetona y 208,1 partes de agua. Se añaden 7 partes de hidróxido de sodio, 37 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de una ftalocianina de cobre-ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, 2 partes de N,N',N'-poli(oxietilen)(12)-N-sebo-1,3-diamino-propano y 2 partes de oleil-amina, que se había hecho reaccionar con un exceso 8 veces mayor de óxido de etileno. Luego se calienta a 110°C. Se agita durante 9 horas a 110°C. La metil-etil-cetona se elimina por destilación, la suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales y se seca a 80°C. Se obtienen 104,4 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

15 En el sistema de barniz de PUR se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, el barnizado metálico es de color intenso y brillante y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

20 Ejemplo 9

164,9 partes de una torta prensada al 60,6%, preparada según el Ejemplo 1A), se suspenden en 130 partes de alcohol-terc.-amílico y 305,6 partes de agua. Se añaden 19,5 partes de hidróxido de sodio, 27,4 partes de una torta prensada acuosa al 27,4% de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,3 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, 3,2 partes de cloruro de coco-di(2-hidroxi-etil)-metil-amonio al 77% y 2 partes de cloruro de poli(oxietilen)(15)sebo-metil-amonio hidrogenado. Luego se calienta a 125°C Se agita durante 6 horas a 125°C. El alcohol terc.-amílico se elimina por destilación, la suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales y se seca a 80°C. Se obtienen 106,3 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

30 En el sistema de barniz de PUR se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, el barnizado metálico es de color intenso y brillante y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

35 Ejemplo 10

164,9 partes de una torta prensada al 60,6%, preparada según el Ejemplo 1A), se suspenden en 240 partes de isobutanol y 208,1 partes de agua. Se añaden 7 partes de hidróxido de sodio, 30,8 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de un ftalocianina de cobre - ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, 7 partes de cloruro de hexadecil-trimetil-amonio al 30% y 4 partes de una resina de colofonia modificada con anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico, con un índice de acidez de aproximadamente 260. Luego se calienta a 135°C. Se agita durante 3 horas a 135°C. Se elimina por destilación el isobutanol, la suspensión se filtra, la torta prensada se lava hasta quedar exenta de sales y se seca a 80°C. Se obtienen 105 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

45 En el sistema de barniz de AM se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, la reología se valora con 5, la medición del brillo arroja el valor de 82, la viscosidad es de 3,5 s y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

50 En el sistema de barniz de PUR se obtienen unos barnizados transparentes, de color azul-verdoso e intenso, el barnizado metálico es de color intenso y brillante y la solidez frente al sobrebarnizado es muy buena.

55 Ejemplo 11

A) Distribución fina mediante empastado con un ácido

200 partes de azul crudo de tri-/tetra-cloro-ftalocianina se disuelven en 2.000 partes de ácido sulfúrico al 95-98%. La solución se vierte sobre una mezcla de 5.000 partes de hielo y 5.000 partes de agua. Después de haber calentado a 80°C, se agita durante 30 minutos a 80°C, luego la suspensión se filtra y la torta prensada se lava con agua hasta quedar exenta de sales. Se obtienen 945 partes de una torta prensada al 20,3%.

65 B) Acabado

246 partes de una torta prensada al 20,3%, preparada según el Ejemplo 2A), se suspenden en 330 partes de alcohol terc.-amílico y 120,8 partes de agua. Después de haber añadido 13,2 partes de hidróxido de sodio, 5 partes de cloruro de hexadecil-trimetil-amonio al 30% y 15,4 partes de una torta prensada acuosa al 32,4% de un ftalocianina de cobre -

ES 2 266 888 T5

ácido sulfónico con un grado promedio de sustitución de 1,5 grupos de ácido sulfónico por cada radical de ftalocianina de cobre, la suspensión se calienta a 130°C y se agita durante 3 horas a 130°C. Después de haber enfriado, se elimina por destilación el alcohol terc.-amílico, la suspensión se filtra, la torta prensada se lava y se seca a 80°C. Se obtienen 50,8 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

En los sistemas de barnices de HS, PUR y PE se obtienen unos barnizados transparentes, brillantes, de color azul-verdoso e intenso, con un tono de color puro, los barnizados metálicos son de color intenso y brillantes. El valor del brillo, medido en láminas moldeadas por colada en el sistema de barniz de PE, es de 10.

C) Acabado: Ejemplo de comparación sin hidróxido de sodio

El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 11B), con la única diferencia de que no se añade nada de hidróxido de sodio. Se obtienen 50 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

En el sistema de barniz de PE, los barnizados son, comparados con el Ejemplo 11B), manifiestamente más cubrientes, de color manifiestamente más débil y manifiestamente más turbios, el valor del brillo medido en láminas moldeadas por colada es sólo de 2, y el barnizado metálico es de color esencialmente más débil con un tono de color pálido.

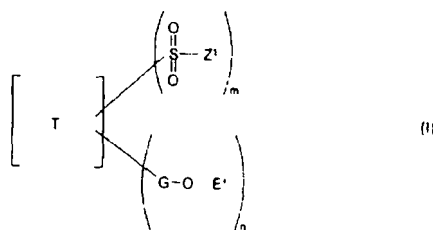
D) Acabado: Ejemplo de comparación sin hidróxido de sodio y sin sal de ftalocianina de cobre-ácido sulfónico

El ensayo se lleva a cabo según el Ejemplo 11B), con la única diferencia de que no se añade nada de hidróxido de sodio, nada de ftalocianina de cobre-ácido sulfónico ni nada de compuesto de cloruro de amonio. Se obtienen 37 partes de una formulación pigmentaria de ftalocianina.

En el sistema de barniz de PE, los barnizados son, comparados con el Ejemplo 11B), manifiestamente más cubrientes, de color manifiestamente más débil y manifiestamente más turbios, el valor del brillo medido en láminas moldeadas es sólo de 4, y el barnizado metálico es de color esencialmente más débil con un tono de color pálido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una formulación pigmentaria de ftalocianina, **caracterizado** porque se distribuye finamente un pigmento en bruto de ftalocianina mediante un procedimiento seleccionado entre el conjunto que consiste en la molienda en seco, la molienda en húmedo en un medio líquido inerte en un habitual molino de bolas con mecanismo agitador que tiene un bajo consumo de energía, continuo o discontinuo, que se hace funcionar con una densidad de potencia situada por debajo de 2,5 kW por litro del espacio de molienda y con una velocidad periférica del mecanismo agitador situada por debajo de 12 m/s, bajo la acción de cuerpos de molienda, el amasado con una sal, el empastado con un ácido y el hinchamiento con un ácido, mediando formación de un pigmento previo, y luego el pigmento previo se somete a un tratamiento de acabado, en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico a un pH mayor o igual que 9, a una temperatura de 100 a 250°C y en presencia de por lo menos un agente dispersivo pigmentario seleccionado entre el conjunto que consiste en ftalocianina - ácidos sulfónicos, ftalocianina - ácidos carboxílicos, sales de ftalocianina - ácidos sulfónicos, sales de ftalocianina - ácidos carboxílicos y ftalocianina-sulfonamidas.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la ftalocianina está exenta de halógenos o está sustituida con hasta 16 átomos de halógeno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la ftalocianina es una ftalocianina de cobre.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el disolvente orgánico del tratamiento de acabado es un disolvente seleccionado entre el conjunto formado por alcoholes C₁-C₁₀, glicoles, poliglicoles, éteres, glicol-éteres, cetonas, amidas de ácidos alifáticos, derivados de urea, amidas de ácidos carboxílicos cíclicos, nitrilos, aminas alifáticas y aromáticas, hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos aromáticos, compuestos aromáticos sustituidos, heterociclos aromáticos, sulfonas y sulfóxidos, así como mezclas de éstos.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la relación de pesos del agua al disolvente orgánico es de 5 : 95 hasta 95 : 5.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque por cada parte en peso de pigmento se emplean de 0,5 a 40 partes en peso de la mezcla de agua y de un disolvente orgánico.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el agente dispersivo pigmentario es un compuesto de la fórmula (I),

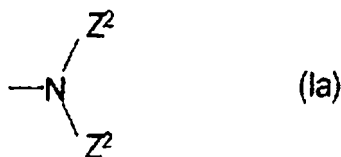


en la que

T representa un radical de ftalocianina, que o bien está exento de metales o contiene un átomo metálico seleccionado entre el conjunto que consiste en Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Al, Ti o Sn, en particular Cu, y que está sustituido con 1 a 4 átomos de cloro o preferiblemente está exento de cloro;

m y n son iguales o diferentes y representan un número de 0 a 4, con la condición de que la suma de m y n ha de ser un número de 1 a 4;

y en la que el radical Z¹ representa un radical de la fórmula (Ia),



en la que los dos radicales Z² son iguales o diferentes y significan un radical de la fórmula (Ib),



en la que

h es un número de 0 a 100, preferiblemente de 0 a 20, de manera especialmente preferida de 0, 1, 2, 3, 4 ó 5;

X es un radical alquileo C_2-C_6 , un radical cicloalquileo C_5-C_7 , o una combinación de estos radicales, pudiendo estos radicales estar sustituidos con 1 a 4 radicales alquilo C_1-C_4 , radicales hidroxilo, radicales alcoxi C_1-C_4 , radicales hidroxilo-alquilo C_1-C_4 y/o con 1 a 2 radicales cicloalquilo C_5-C_7 adicionales, o en la que X, cuando h es > 1, puede ser también una combinación de los citados significados;

Y puede ser un grupo -O-,  o $-NR^2$,

o en la que, Y, cuando h es > 1, puede ser también una combinación de los significados mencionados;

R^2 y R^3 representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o fluorado parcialmente o perfluorado, un grupo cicloalquilo C_5-C_8 sustituido o sin sustituir, o un grupo alqueno C_2-C_{20} sustituido o sin sustituir, o fluorado parcialmente o perfluorado, realizándose que los sustituyentes son hidroxilo, fenilo, ciano, cloro, bromo, amino, acilo C_2-C_4 o alcoxi C_1-C_4 , y preferiblemente pueden estar en un número de 1 a 4, o

R^2 y R^3 en común con el átomo de N del grupo NR^2 , forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, saturado, insaturado o aromático, que contiene en el anillo eventualmente 1 ó 2 otros átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre o grupos carbonilo, que eventualmente está sustituido con 1, 2 ó 3 radicales del conjunto formado por OH, NH_2 , fenilo, CN, Cl, Br, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , acilo C_2-C_4 y carbamoilo, y que lleva eventualmente 1 ó 2 anillos carbocíclicos o heterocíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, condensados con benzo; o

Z^2 es hidrógeno, hidroxilo, amino, fenilo, (alquilo C_1-C_4)-fenilo, cicloalquilo C_5-C_{30} , alqueno C_2-C_{30} , o alquilo C_1-C_{30} ramificado o sin ramificar, realizándose que el anillo de fenilo, el grupo (alquilo C_1-C_4)-fenilo, el grupo cicloalquilo C_5-C_{30} , el grupo alqueno C_2-C_{30} y el grupo alquilo C_1-C_{30} pueden estar sustituidos con uno o varios, p. ej. 1, 2, 3 ó 4, sustituyentes seleccionados entre el conjunto que consiste en Cl, Br, CN, NH_2 , OH, C_6H_5 , C_6H_5 sustituido con 1, 2 ó 3 radicales alcoxi C_1-C_{20} , carbamoilo, carboxi, acilo C_2-C_4 , alquilo C_1-C_8 , NR^2R^3 , realizándose que R^2 y R^3 tienen los significados antes indicados, y alcoxi C_1-C_4 , p. ej. metoxi o etoxi, o que el grupo alquilo y el grupo alqueno pueden estar perfluorados o fluorados parcialmente;

G significa un grupo bivalente $-CO-$, $-SO_2-$, $-SO_2N(R^6)-R^5-CO-$, $-SO_2N(R^6)-R^5-SO_2-$, $-CON(R^6)-R^5-CO-$ ó $-CON(R^6)-R^5-SO_2-$, y R^5 significa un radical hidrocarbilo alifático, saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar, bivalente, con 1 a 20 átomos de C, o un radical cicloalquilo C_5-C_7 , o un radical aromático bivalente con 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2 anillos aromáticos, pudiendo los anillos presentarse condensados o pudiendo estar unidos a través de un enlace, tal como, por ejemplo, un radical fenilo, bifenilo o naftilo, o un radical heterocíclico con 1, 2 ó 3 anillos, que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos seleccionados entre el conjunto que consiste en O, N y S, o significa una combinación de estos; realizándose que los radicales hidrocarbilo, cicloalquilo, aromáticos y heteroaromáticos precedentemente mencionados pueden estar sustituidos con 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes seleccionados entre el conjunto que consiste en OH, CN, F, Cl, Br, NO_2 , CF_3 , alcoxi C_1-C_6 , S-alquilo C_1-C_6 , $NHCONH_2$, $NHC(NH)NH_2$, $NHCO$ -alquilo C_1-C_6 , alquilo C_1-C_6 , $COOR^{20}$, $CONR^{20}R^{21}$, $NR^{20}R^{21}$, SO_3R^{20} o $SO_2-NR^{20}R^{21}$, realizándose que R^{20} y R^{21} son iguales o diferentes y significan hidrógeno, fenilo o alquilo C_1-C_6 , y R^6 significa hidrógeno, R^5-H , $R^5-COO^-E^+$ o $R^5-SO_3^-E^+$; y

E^+ significa H^+ ; el equivalente M^{s+}/s de un catión metálico M^{s+} , seleccionado preferiblemente entre los grupos principales 1º a 5º o entre los grupos secundarios 1º o 2º o 4º a 8º del sistema periódico de los elementos químicos, siendo s uno de los números 1, 2 ó 3;

un ion de fosfonio; o un ion de amonio sustituido o sin sustituir.

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se emplea por lo menos un agente dispersivo pigmentario en una proporción de 0,1 a 25% en peso, referida al pigmento en bruto de ftalocianina.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque se emplean adicionalmente agentes auxiliares, tales como, por ejemplo, agentes tensioactivos adicionales, agentes dispersivos pigmentarios y no pigmentarios, materiales de carga, agentes de ajuste, resinas, ceras, agentes antiespumantes, agentes contra el desprendimiento de polvo, extendedores, agentes colorantes para matizar, agentes conservantes, agentes retardadores de la desecación, aditivos para regular la reología, agentes humectantes, antioxidantes, agentes absorbentes de UV, agentes fotoestabilizadores, o una combinación de éstos.