



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 511**

51 Int. Cl.:  
**C09B 67/10** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**F28D 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01114205 .6**  
86 Fecha de presentación : **12.06.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1167461**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2002**

54 Título: **Procedimiento para el acondicionamiento de pigmentos orgánicos.**

30 Prioridad: **28.06.2000 DE 100 31 558**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2008**

73 Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es: **Nickel, Uwe;**  
**Kund, Klaus;**  
**Dietz, Erwin;**  
**Weber, Joachim y**  
**Schupp, Olaf**

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

ES 2 292 511 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el acondicionamiento de pigmentos orgánicos.

5 El presente invento describe un procedimiento para el acondicionamiento de pigmentos orgánicos en microrreactores.

10 Se conocen pigmentos orgánicos desde hace mucho tiempo y han conseguido una gran importancia industrial para la pigmentación de materiales orgánicos macromoleculares tales como barnices, materiales sintéticos o tintas de impresión. Al realizarse la síntesis, los pigmentos resultan en la mayor parte de los casos o bien como pigmentos preliminares muy finos o como pigmentos en bruto gruesos, que todavía no satisfacen a los requisitos técnicos. Los pigmentos preliminares finamente divididos deben de ser sometidos con frecuencia a un tratamiento térmico, con el fin de conseguir las propiedades solicitadas. En el caso de pigmentos en bruto de partículas gruesas se lleva a cabo con frecuencia una fina división con el fin de disminuir el tamaño de los granos, a la que le debe seguir en la mayor parte de los casos un tratamiento térmico, con el fin de obtener pigmentos que correspondan a los requisitos técnicos.

15 El tratamiento térmico puede producir en este caso diferentes efectos deseados, por ejemplo la distribución de tamaños de granos se puede hacer más estrecha, el tamaño medio de los granos puede desplazarse hacia valores más altos, los pigmentos, desmenuzados mediante una molienda y fuertemente aglomerados, se pueden desaglomerar, se pueden añadir agentes auxiliares y éstos se pueden distribuir homogéneamente sobre la superficie de los pigmentos, en algunos casos, mediante el tratamiento térmico se puede producir un cambio entre diferentes modificaciones cristalinas. Estos efectos conducen entonces a los deseados requisitos técnicos, tales como por ejemplo la consecución del deseado tono de color, el aumento de la fuerza colorante o de la pureza del tono de color, el mejoramiento de la dispersabilidad, de la reología, de la solidez frente a la luz, del brillo o de la solidez frente a las condiciones atmosféricas, o la regulación de las propiedades de dispersión de la luz y por consiguiente del poder cubriente.

A partir de la bibliografía se conocen, para los más diferentes pigmentos orgánicos, procedimientos destinados al tratamiento térmico:

20 El documento de solicitud de alemana DE-A-12.61.106 divulga un procedimiento discontinuo (por cargas) para el tratamiento térmico de pigmentos de quinacridonas sustituidas, por calentamiento de los pigmentos en bruto en el seno de disolventes, bajo presión.

25 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.318.022 divulga un procedimiento discontinuo para la preparación de un pigmento cubriente de dimetilperilimida, en el cual el poder cubriente se consigue mediante un tratamiento térmico.

30 El documento EP-A-0.672.729 divulga un procedimiento discontinuo para la preparación de un pigmento cubriente de dicetopirrololpirrol, en el cual el poder cubriente se consigue mediante un tratamiento térmico.

35 Los documentos EP-A-0.655.485 y EP-A-0.799.863 divulgan procedimientos discontinuos para la preparación de pigmentos de quinacridonas, en los cuales la transformación de la fase alfa en la fase beta se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico con un disolvente orgánico y en presencia de un álcali acuoso.

40 Se conocen procedimientos discontinuos para la preparación de un pigmento azoico, en el cual se lleva a cabo un tratamiento térmico en el seno de un medio acuoso (documento EP-A-0.077.025) o en el de disolventes orgánicos (EP-A-0.894.831).

45 Una característica común de estos procedimientos discontinuos es la necesidad del control de los parámetros de procedimiento: por ejemplo, la temperatura y la duración del tratamiento térmico, la concentración de las suspensiones, el empleo de disolventes o la presencia de ácidos o lejías, son decisivas/os para las propiedades colorísticas de los pigmentos así como de la constancia de su calidad. También es costoso el aumento de escala de nuevos productos desde la escala de laboratorio a la gran escala técnica en el caso de procedimientos discontinuos y puede plantear dificultades, puesto que, por ejemplo, las geometrías de los recipientes y los agitadores o las transferencias de calor tienen una gran influencia sobre el tamaño de granos, la distribución de los tamaños de granos y las propiedades colorísticas.

50 El presente invento se estableció la misión de encontrar un procedimiento favorable para el medio ambiente (ecológico), barato y técnicamente confiable, para la preparación de pigmentos orgánicos mediante un tratamiento térmico, en el que los deseados parámetros del procedimiento se puedan mantener lo más constantes que sea posible y el aumento de la escala se puede realizar de una manera sencilla.

55 Es conocido llevar a cabo determinadas reacciones químicas en microrreactores. Los microrreactores están constituidos a base de apilamientos de placas provistas de estructuras superficiales y se describen en el documento de patente alemana DE 39.26.466 C2 y en el documento de patente de los EE.UU US-A-5.534.328. En el documento US-A-5.811.062 se hace mención a que unos reactores con microcanales se usan preferiblemente para reacciones que no necesitan ni producen ningún tipo de materiales ni de materiales sólidos, puesto que éstos pueden obstruir a los microcanales.

## ES 2 292 511 T3

Se encontró por fin que ciertos microrreactores son adecuados de un modo sorprendente para el acondicionamiento de pigmentos orgánicos mediante un tratamiento térmico de sus suspensiones de pigmentos preliminares.

La denominación utilizada de "microrreactor" se presenta aquí de modo representativo para reactores miniaturizados, que preferiblemente trabajan en un régimen continuo, que son conocidos bajo las denominaciones de microrreactor, minirreactor, micromezclador o minimezclador, y que se diferencian por razón de las dimensiones y la constitución de las estructuras de canales. Por ejemplo, se emplean unos microrreactores, tal como son conocidos a partir de los documentos reseñados o a partir de publicaciones del Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH [Instituto para microtecnología de Maguncia], Alemania, o del Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, [Instituto Fraunhofer para tecnología química], Pfnztal, o también unos microrreactores obtenibles comercialmente, tales como, por ejemplo, el Selecto<sup>®</sup> que se basa en Cytos<sup>®</sup> de la entidad Cellular Process Chemistry GmbH [Química de procesos celulares], Frankfurt/Main.

Es objeto del invento un procedimiento para el acondicionamiento de pigmentos orgánicos, que está caracterizado porque una suspensión líquida de un pigmento preliminar se trata térmicamente en un microrreactor.

Convenientemente, la suspensión de un pigmento preliminar se aporta en un régimen continuo al microrreactor. En tal caso se puede realizar el orden de sucesión, utilizado en procedimientos habituales, de la adición de la suspensión del pigmento preliminar, de agua, de disolventes orgánicos, de ácidos y/o de lejías; también, los agentes auxiliares utilizados en procedimientos habituales se pueden emplear asimismo en el procedimiento conforme al invento.

Pigmentos orgánicos apropiados son por ejemplo pigmentos de perileno, perinona, quinacridona, quinacridonaquinona, antraquinona, antantrona, bencimidazolona, disazoicos de condensación, azoicos, y de indantrona, ftalocianina, triarilcarbonio, dioxazina, aminoantraquinona, dicetopirrololpirrol, tioíndigo, tiazina-índigo, isoindolina, isoindolina, pirantrona y de isoviolantrona, o mezclas de ellos.

Pigmentos orgánicos preferidos en el sentido del presente invento son por ejemplo los C.I. Pigment [pigmento] Red [rojo] 123 (C.I. No. 71 145), C.I. Pigment Red 149 (C.I. No. 71 137), C.I. Pigment Red 178 (C.I. No. 71 155), C.I. Pigment Red 179 (C.I. No. 71 130), C.I. Pigment Red 190 (C.I. 71 140), C.I. Pigment Red 224 (C.I. No. 71 127), C.I. Pigment Violet [violeta] 29 (C.I. No. 71 129), C.I. Pigment Orange [anaranjado] 43 (C.I. No. 71 105), C.I. Pigment Red 194 (C.I. No. 71 100), C.I. Pigment Violet 19 (C.I. No. 73 900), C.I. Pigment Red 122 (C.I. No. 73 915), C.I. Pigment Red 192, C.I. Pigment Red 202 (C.I. No. 73 907), C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 209 (C.I. No. 73 905), C.I. Pigment Red 206 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 48 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 49 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 42, C.I. Pigment Yellow [amarillo] 147, C.I. Pigment Red 168 (C.I. No. 59 300), C.I. Pigment Yellow 120 (C.I. No. 11 783), C.I. Pigment Yellow 151 (C.I. No. 13 980), C.I. Pigment Brown [pardo] 25 (C.I. No. 12 510), C.I. Pigment Violet 32 (C.I. No. 12 517), C.I. Pigment Orange 64; C.I. Pigment Brown 23 (C.I. No. 20 060), C.I. Pigment Red 166 (C.I. No. 20 730), C.I. Pigment Red 170 (C.I. No. 12 475), C.I. Pigment Orange 38 (C.I. No. 12 367), C.I. Pigment Red 188 (C.I. No. 12 467), C.I. Pigment Red 187 (C.I. No. 12 486), C.I. Pigment Orange 34 (C.I. No. 21 115), C.I. Pigment Orange 13 (C.I. No. 21 110), C.I. Pigment Red 9 (C.I. No. 12 460), C.I. Pigment Red 2 (C.I. No. 12 310), C.I. Pigment Red 112 (C.I. No. 13 370), C.I. Pigment Red 7 (C.I. No. 12 420), C.I. Pigment Red 210 (C.I. No. 12 477), C. I. Pigment Red 12 (C.I. No. 12 385), C.I. Pigment Blue [azul] 60 (C.I. No. 69 800), C.I. Pigment Green [verde] 7 (C.I. No. 74 260), C.I. Pigment Green 36 (C.I. No. 74 265); C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 15 (C.I. No. 74 160); C.I. Pigment Blue 56 (C.I. No. 42 800), C.I. Pigment Blue 61 (C.I. No. 42 765:1), C.I. Pigment Violet 23 (C.I. No. 51 319), C.I. Pigment Violet 37 (C.I. No. 51 345), C.I. Pigment Red 177 (C.I. No. 65 300), C.I. Pigment Red 254 (C.I. No. 56 110), C.I. Pigment Red 255 (C.I. No. 56 1050), C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 (C.I. No. 56 1150), C.I. Pigment Red 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Red 88 (C.I. No. 73 312), C.I. Pigment Yellow 175 (C.I. No. 11 784), C.I. Pigment Yellow 154 (C.I. No. 11 781), C.I. Pigment Yellow 83 (C.I. No. 21 108), C.I. Pigment Yellow 180 (C.I. No. 21 290), C.I. Pigment Yellow 181 (C.I. No. 11 777), C.I. Pigment Yellow 74 (C.I. No. 11 741), C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Orange 36 (C.I. No. 11 780), C.I. Pigment Orange 62 (C.I. No. 11 775), C.I. Pigment Orange 72, C.I. Pigment Red 48:2/3/4 (C.I. No. 15 865: 2/3/4), C.I. Pigment Red 53:1 (C.I. No. 15 585:1), C.I. Pigment Red 208 (C.I. No. 12 514), C.I. Pigment Red 185 (C.I. No. 12 516) y C.I. Pigment Red 247 (C.I. No. 15 915).

También se pueden emplear más de un pigmento orgánico o cristales mixtos (soluciones sólidas) de pigmentos orgánicos o combinaciones de pigmentos orgánicos con pigmentos inorgánicos.

La fase líquida de la suspensión de pigmento preliminar puede componerse de agua, de disolventes orgánicos, de ácidos, de lejías o de una mezcla de sustancias individuales o de todas estas sustancias.

Como disolventes orgánicos son apropiados, por ejemplo, alcoholes con 1 a 10 átomos de C, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, terc.-butanol, n-pentanol, 2-metil-2-butanol, 2-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-etil-3-pentanol, 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol; o glicoles, tales como etilenglicol, di(etilenglicol) o glicerol; éteres, tales como tetrahidrofurano, dimetoxietano o dioxano; éteres de glicoles, tales como el éter monometílico o el éter monoetílico de etilenglicol o propilenglicol, éter monometílico de di(etilenglicol), éter monoetílico de di(etilenglicol), butilglicol o metoxibutanol; cetonas tales como acetona, dietil cetona, metil isobutil cetona, metil etil cetona o ciclohexanona; amidas de ácidos alifáticos, tales como formamida, dimetil-formamida o N,N-dimetil-acetamida; derivados de urea, tales como tetrametil-urea; o amidas cíclicas de ácidos carboxílicos, tales como N-metil-pirrolidona, valero- o caprolactama; ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos carboxílicos,

## ES 2 292 511 T3

tales como éster butílico de ácido fórmico, éster etílico de ácido acético o éster propílico de ácido propiónico; o ésteres con glicoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos carboxílicos; o ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácido ftálico o ácido benzoico, tales como éster etílico de ácido benzoico; nitrilos, tales como acetonitrilo o benzonitrilo; hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como ciclohexano o benceno; o benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro o halógeno, tales como tolueno, los xilenos, etil-benceno, anisol, nitro-benceno, cloro-benceno, o-dicloro-benceno, 1,2,4-tricloro-benceno o bromo-benceno; u otros compuestos aromáticos sustituidos, tales como ácido benzoico o fenol; heterociclos aromáticos, tales como piridina, morfolina, picolina o quinolina; así como dimetil-sulfóxido y sulfolano. Los mencionados disolventes se pueden emplear también en forma de mezclas.

Disolventes orgánicos preferidos son alcoholes con 1 a 6 átomos de C, en particular etanol, los propanoles, los butanoles, los pentanoles; amidas de ácidos carboxílicos alifáticos, en particular dimetil-formamida o N,N-dimetil-acetamida; amidas cíclicas de ácidos carboxílicos, en particular N-metil-pirrolidona; hidrocarburos aromáticos, en particular tolueno, los xilenos o etil-benceno; hidrocarburos aromáticos, en particular cloro-benceno, o-dicloro-benceno; y dimetil-sulfóxido.

Convenientemente, se utilizan de 3 a 40, de manera preferida de 4 a 20, en particular de 5 a 15, partes en peso del medio líquido (agua, un disolvente, un ácido, una lejía) de la suspensión de pigmento preliminar por 1 parte en peso de pigmento preliminar.

En el caso de los ácidos se trata por ejemplo de ácidos inorgánicos, tales como p.ej. ácido clorhídrico, ácido fosfórico, y de manera preferida ácido sulfúrico; o de ácidos carboxílicos o sulfónicos alifáticos o aromáticos, tales como p.ej. ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido fenil-acético, ácido benceno-sulfónico o ácido p-tolueno-sulfónico, de manera preferida ácido acético y ácido fórmico, o se trata de mezclas de ácidos.

En el caso de las lejías se trata por ejemplo de bases inorgánicas, tales como p.ej. una solución de hidróxido de sodio, una solución de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio e hidróxido de calcio, preferiblemente una solución de hidróxido de sodio; o de mezclas de tales lejías; o se trata de bases tales como p.ej. trimetil-amina, trietil-amina o amoníaco; o se trata de sales de ácidos orgánicos tales como p.ej. acetato de sodio o formiato de sodio.

Antes, durante o después del acondicionamiento térmico se pueden añadir uno o varios agentes auxiliares seleccionados entre el conjunto que se compone de los dispersantes pigmentarios, agentes tensioactivos, materiales de carga y relleno, agentes de ajuste, resinas, antiespumantes, agentes contra el desprendimiento de polvillo, extendedores, agentes colorantes para matizar, agentes de conservación, agentes para retrasar la desecación y aditivos destinados a la regulación de la reología de la suspensión de pigmento (preliminar).

Como dispersantes pigmentarios entran en consideración los derivados de pigmentos orgánicos conocidos en la bibliografía, que contienen grupos de imidazol, de pirazol, de ftalimida, de sulfonamida, de aminometileno, de amidas cíclicas de ácidos carboxílicos o de sacarina, o de grupos de ácidos sulfónicos o ácidos carboxílicos o sus sales.

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

Como sustancias aniónicamente activas entran en consideración por ejemplo tauridas de ácidos grasos, N-metil-tauridas de ácidos grasos, isetonatos de ácidos grasos, alquil-fenil-sulfonatos, alquil-naftaleno-sulfonatos, alquil-fenol-poliglicol-éter-sulfatos, (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfatos, (amida de ácido graso)-poliglicol-éter-sulfatos, alquil-sulfo-succinatos, semiésteres de ácidos alquencil-succínicos, (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfo-succinatos, alcanos-sulfonatos, glutamatos de ácidos grasos, alquil-sulfosuccinatos, sarcosidas de ácidos grasos; ácidos grasos, p.ej. los ácidos palmítico, esteárico y oleico; jabones, p.ej. sales de metales alcalinos de ácidos grasos, de ácidos nafténicos y de 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'-dietil-amino-propil-amina y p-fenilen-diamina. Se prefieren especialmente jabones de resinas, es decir sales de metales alcalinos de ácidos resínicos.

Como sustancias catiónicamente activas entran en consideración por ejemplo sales cuaternarias de amonio, compuestos oxialquilados de aminas grasas, poliaminas oxialquiladas, (amina grasa)-poliglicol-éteres, aminas grasas, di- y poliaminas que se derivan de aminas grasas o de alcoholes grasos y sus compuestos oxialquilados, imidazolininas derivadas de ácidos grasos, y sales de estas sustancias activas catiónicamente.

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

La cantidad total de los agentes auxiliares añadidos puede ser de 0 a 40% en peso, de preferida de 0,5 a 20% en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 15% en peso, referida al pigmento (preliminar).

## ES 2 292 511 T3

A continuación se mencionan sustancias de empleo, que comprenden un pigmento previo, agua, un disolvente, un ácido, una lejía y agentes auxiliares.

5 Con el fin de llevar a cabo el acondicionamiento conforme al invento, las sustancias de empleo se introducen individualmente o en forma de mezclas dentro un microrreactor. En principio, son posibles todas las combinaciones imaginables de las sustancias de empleo; en tal caso, las corrientes de materiales deben de ser manipulables a una escala técnica.

10 La preparación de mezclas de sustancias de empleo para formar corrientes de materiales puede tener lugar también previamente en micromezcladores o en zonas de mezcladura conectadas previamente. Se pueden añadir dosificada- mente también sustancias de empleo en zonas de mezcladura conectadas posteriormente o en micromezcladores o microrreactores conectados posteriormente.

15 El tratamiento térmico se lleva a cabo a unas presiones comprendidas entre la presión normal y 100 bares, de manera preferida entre la presión normal y 25 bares. La temperatura puede estar situada dentro de amplios intervalos, de manera preferida entre 20 y 300°C, en particular entre 50 y 250°C, sobre todo entre 60 y 200°C.

20 La realización del tratamiento térmico conforme al invento puede tener lugar también directamente a continua- ción de una síntesis, llevada a cabo en un microrreactor, de un pigmento orgánico en un microrreactor conectado posteriormente.

Las suspensiones de pigmentos, que se han preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se tratan de acuerdo con procedimientos conocidos y el pigmento se aísla. Los disolventes pueden ser reciclados.

25 Un microrreactor está constituido a base de múltiples plaquitas apiladas unas sobre otras y unidas unas con otras, sobre cuyas superficies se encuentran unas estructuras producidas por tecnología micromecánica, que en su coopera- ción forman unos espacios, para poder realizar reacciones químicas. Está contenido por lo menos un canal que conduce a través de todo el sistema, cuyo canal está unido con la entrada y con la salida.

30 Los caudales de las corrientes de materiales están limitados en lo que se refiere a los aparatos, por ejemplo, por las presiones que se ajustan dependiendo de la estructuración geométrica del microrreactor. Es deseable que el tratamiento térmico transcurra totalmente en el microrreactor, sin embargo, puede seguir también una zona de permanencia, con el fin de proporcionar un período de tiempo de permanencia, eventualmente necesario.

35 Los caudales están situados convenientemente entre 0,05 ml/min y 5 l/min, de manera preferida entre 0,05 ml/min y 500 ml/min, de manera especialmente preferida entre 0,05 ml/min y 250 ml/min, y en particular entre 0,1 ml/min y 100 ml/min.

40 A modo de ejemplo se describe en la figura 1 un microrreactor que se puede emplear para la preparación de pigmentos orgánicos mediante un tratamiento térmico. El presente sistema para microrreacciones es en este caso un módulo tecnológico de de procesos, constituido a base de seis capas de chapa microestructuradas, apiladas unas sobre otras y unidas unas con otras, y en cada caso una placa de tapa (DP) y una placa de fondo (BP), el cual mediante el montaje conjunto es mantenido bajo presión o unido firmemente, con el fin de comprimir entre las placas unas superficies de estanqueidad.

45 El presente sistema para microrreacciones comprende dos intercambiadores de calor para un medio de enfriamiento y/o un medio de calentamiento, una zona de mezcladura para una mezcladura eventualmente necesaria de las sustancias de empleo, así como un corto tramo de permanencia.

50 Con ayuda del intercambiador de calor (W1) se atemperan previamente las corrientes de materiales que afluyen por separado en la placa (E). En las placas (M), que forman un volumen común, tiene lugar entonces eventualmente la mezcladura de las corrientes de materiales o respectivamente de las sustancias de empleo. En la zona de permanencia (R), la suspensión de pigmento preliminar es llevada, con ayuda del intercambiador de calor (W2), a la temperatura precedentemente mencionada, de manera tal que puede tener lugar el tratamiento térmico.

55 Un sistema para microrreacciones se hace funcionar preferiblemente en un régimen continuo, fluctuando las can- tidades de materiales que se encuentran dentro del microrreactor en la región desde los microlitros ( $\mu$ l) hasta los mililitros (ml).

60 Son decisivas para el tratamiento térmico de pigmentos orgánicos dentro de un sistema para microrreacciones, las dimensiones de las zonas microestructuradas dentro de un reactor. Éstas deben de estar dimensionadas de tal manera que, en particular, las partículas de materiales sólidos puedan pasar sin problemas y por lo tanto no aparezca ninguna obstrucción de los canales. La más pequeña anchura interior libre de las microestructuras es ventajosamente alrededor de diez veces mayor que el diámetro de las partículas más grandes. Además, mediante una correspondiente estructu- ración geométrica, se procura que no esté presente ningún volumen muerto (inactivo), tales como p.ej. callejones sin salida o esquinas agudas, en las cuales se puedan sedimentar p.ej. partículas. Se prefieren por lo tanto bandas continuas sin esquinas o con esquinas redondeadas. Las estructuras deben ser lo suficientemente pequeñas para aprovechar las

## ES 2 292 511 T3

ventajas inherentes de la técnica de microrreacciones, a saber un sobresaliente control del calor, una corriente laminar por capas, una mezcla difusiva y un pequeño volumen interno.

5 La anchura interior libre de los canales que conducen a la suspensión es convenientemente de 5 a 10.000  $\mu\text{m}$ , de manera preferida de 5 a 3.000  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de 10 a 800  $\mu\text{m}$ , en particular de 20 a 700  $\mu\text{m}$ .

10 La anchura interior libre de los canales de intercambiadores de calor se ajusta en primer término a la anchura interior libre de los canales que conducen a la suspensión y es convenientemente menor o igual que 10.000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor o igual que 3.000  $\mu\text{m}$ , en particular menor o igual que 800  $\mu\text{m}$ . El límite inferior de la anchura interior libre de los canales de los intercambiadores de calor no es crítico, y en cualquier caso es limitado por el aumento de la presión del líquido intercambiador de calor que se ha de bombear y de la necesidad de la aportación o evacuación óptima del calor.

15 Las dimensiones de un sistema para microrreacciones utilizado de manera preferente, que se representa a modo de ejemplo en la Figura 1, son:

20	<b>Estructuras de intercambiadores de calor:</b>	<b>anchura de los canales</b>	<b>~600 <math>\mu\text{m}</math></b>
		<b>altura de los canales</b>	<b>~250 <math>\mu\text{m}</math></b>
25	<b>Mezclador:</b>	<b>anchura de los canales</b>	<b>~600 <math>\mu\text{m}</math></b>
		<b>altura de los canales</b>	<b>~500 <math>\mu\text{m}</math></b>

30 En el tipo de microrreactor descrito a modo de ejemplo, las seis capas de chapas, situadas unas sobre otras y unidas herméticamente unas con otras, son cargadas, preferiblemente desde arriba, con todos los fluidos para intercambiador de calor y con todas las sustancias de empleo. La evacuación de la suspensión de pigmento y de los fluidos de intercambiador de calor se efectúa preferiblemente asimismo en dirección hacia arriba. La eventual aportación de otras sustancias de empleo que participen en el tratamiento térmico (p.ej. agua, disolventes, ácidos o lejías) se puede realizar también a través de una ramificación en T que se encuentra directamente delante o detrás del reactor. El control de las necesarias concentraciones y de los caudales necesarios se lleva a cabo preferiblemente a través de bombas de émbolos de precisión y de una regulación controlada por ordenador. La temperatura es vigilada a través de unos sensores integrados y se controla con ayuda del sistema de regulación y de un termostato/criostato.

40 El sistema aquí representado se fabrica a base de un acero inoxidable; se pueden emplear asimismo otros materiales distintos, tales como por ejemplo vidrio, material cerámico, silicio, material sintético u otros metales.

Era sorprendente y no previsible que el acondicionamiento de pigmentos orgánicos mediante un tratamiento térmico sea posible de esta manera técnicamente sencilla y confiable, puesto que en el caso de que resulten materiales sólidos en el microrreactor se partía hasta ahora del hecho de que el sistema se obstruye.

45 Los pigmentos orgánicos preparados conforme al invento, son apropiados para la pigmentación de materiales orgánicos naturales o sintéticos macromoleculares, tales como por ejemplo éteres y ésteres de celulosa, tales como etilcelulosa, nitro-celulosa, acetato de celulosa, butirato de celulosa, resinas naturales o resinas artificiales, tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, p.ej. aminoplastos, en particular las resinas de formaldehído con urea y con 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, caucho vulcanizado, caseína, silicona y resinas de siliconas, individualmente o en mezclas.

55 En este caso carece de importancia alguna que los mencionados compuestos orgánicos macromoleculares se presenten como masas plásticas, como masas fundidas o en forma de soluciones de hilatura, barnices, materiales de pintura o tintas de impresión. Dependiendo de la finalidad de utilización, se manifiesta como ventajoso usar los pigmentos obtenidos conformes al invento en forma de mezclas preparadas o en forma de formulaciones o dispersiones. Referido al material orgánico macromolecular, que se ha de pigmentar, los pigmentos orgánicos preparados conforme al invento se emplean en una proporción de preferiblemente 0,05 a 30% en peso, de manera preferida de 0,1 a 15% en peso.

65 Con los pigmentos preparados de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se pueden pigmentar los barnices de curado en horno técnicamente habituales tomados entre las clases de los barnices de resinas alquídicas y de melamina, los barnices de resinas acrílicas y de melamina, los barnices de poliésteres, los barnices de resinas acrílicas con un alto contenido de materiales sólidos, los barnices acuosos sobre la base de poliuretanos, así como los barnices de dos componentes sobre la base de resinas acrílicas reticulables con poliisocianatos, y en particular los barnices metalizados para automóviles.

## ES 2 292 511 T3

Los pigmentos acondicionados conformes al invento son apropiados también como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, tales como tóneres en polvo de un solo componente o de dos componentes (también denominados 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, poliadición y policondensación, tales como resinas epoxídicas con estireno, con estireno y un acrilato, con estireno y butadieno, con un acrilato, con un poliéster o con un fenol, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, así como un polietileno y un polipropileno, que pueden contener además otras sustancias constituyentes adicionales tales como agentes para el control de las cargas eléctricas, ceras o agentes coadyuvantes de la fluidez, o que posteriormente se modifican con estos aditivos.

Además, los pigmentos acondicionados conformes al invento son apropiados como agentes colorantes en polvos y en barnices en polvo, en particular en barnices en polvo atomizables triboeléctrica o electrocinéticamente, que pasan a utilizarse para el revestimiento superficial de objetos hechos a base de, por ejemplo, metal, madera, material sintético, vidrio, material cerámico, hormigón, material textil, 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 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 (dependiendo del sistema de resinas) son por ejemplo anhídridos de ácidos, imidazoles, así como diisocianato y sus derivados, isocianatos rematados, bis-acil-uretanos, resinas de fenoles y melamina, isocianuratos de triglicidilo, oxazolinas y ácidos dicarboxílicos.

Además, los pigmentos acondicionados conforme al invento son apropiados como agentes colorantes en tintas para la impresión por chorros de tinta (en inglés ink-jet) sobre una base acuosa o no acuosa, así como en las tintas que trabajan según el procedimiento de fusión en caliente (en inglés hot melt).

Además de esto, los pigmentos acondicionados conformes al invento son apropiados también como agentes colorantes para filtros cromáticos, para la generación de color tanto substractiva como también aditiva.

Para la evaluación de las propiedades de los pigmentos acondicionados según el invento en el sector de los barnices, entre el gran número de los barnices conocidos se escogieron un barniz de resina alquídica y de melamina (AM) que contiene grupos aromáticos, sobre la base de una resina alquídica media en aceite y de una resina de melamina eterificada con butanol, un barniz de curado en horno de resina acrílica con un alto contenido de materiales sólidos (en inglés high-solid) sobre la base de una dispersión no acuosa (HS), así como un barniz acuoso sobre la base de un poliuretano (PUR).

La determinación de la fuerza colorante y del tono de color se efectuó de acuerdo con la norma DIN 55986.

La reología del material molido después del dispersamiento (reología de "mill base") se valoró de acuerdo con la siguiente escala de cinco escalones:

5 líquido diluido

4 líquido

3 líquido espeso

2 ligeramente congestionado

1 congestionado.

Después de la dilución del material molido hasta la concentración final del pigmento, la viscosidad se valoró con la viscospátula de acuerdo con Rossmann, tipo 301. de la entidad Erichsen.

Las mediciones del brillo se efectuaron en infusiones coladas sobre láminas bajo un ángulo de 20° según la norma DIN 67530 (ASTMD 523) con el aparato de medición del brillo "multigloss" de la entidad Byk-Mallinckrodt.

La determinación de la fase cristalina de los pigmentos se efectuó mediante una espectroscopia con rayos X. El registro de los espectros de rayos X se efectuó con una radiación de Cu K $\alpha$ . Los espectros de difracción de rayos X se reproducen en forma digital. Las intensidades relativas de líneas gruesas son de 51-100%, las de líneas medianas de 11-50% y las de líneas débiles de 2-10%.

En los siguientes Ejemplos, las partes se refieren en cada caso a partes en peso y los porcentajes se refieren en cada caso a tantos por ciento en peso.

## ES 2 292 511 T3

### Ejemplo 1

0,1 moles del hidrocloreuro de éster dimetílico de ácido amino-tereftálico se diazotan a 0 hasta 10°C con nitrito de sodio. La solución clarificada de sal de diazonio se añade gota a gota a la temperatura ambiente en el transcurso de 1 hora a una suspensión, tamponada con un acetato, de 0,1 moles de N-acetoacetil-6-metoxi-7-amino-quinoxalina-2,3-diona, en presencia de un agente tensioactivo, p.ej. <sup>®</sup>Lutensol AT 25. Tan pronto como está terminado el acoplamiento, se calienta a 96°C, se filtra y se lava hasta la ausencia de sales. La torta de prensa húmeda se seca a 80°C y se obtiene el pigmento preliminar de C.I. Pigment Yellow 213.

150 partes del pigmento preliminar de C.I. Pigment Yellow 213 se suspenden en 1.850 partes de N-metil-pirrolidona y se bombean, a través de una bomba de émbolo calibrada en la entrada del microrreactor, con un caudal de 6 ml/min. Allí, la suspensión se calienta a 180°C. La suspensión de reacción, que sale del reactor, se filtra, la torta de prensa se lava con N-metil-pirrolidona y se seca en vacío.

El pigmento preliminar se presenta en la fase alfa, caracterizada especialmente por líneas intensas a 2Theta 3,2, 7,9 y 8,8; y por una línea ancha, mediana, a 26,6.

Durante el acondicionamiento en el microrreactor tiene lugar un cambio de modificaciones cristalinas, el pigmento aislado después del acondicionamiento se presenta en la fase beta: Las tres líneas características para la fase alfa ya no se pueden observar; en vez de esto aparece una nueva línea gruesa a 2Theta 9,2; la línea a 26,6 se convierte en la línea más gruesa en el diagrama.

Los tamaños de granos del pigmento preliminar son manifiestamente menores que 70 nm; el pigmento acondicionado tiene una distribución de tamaños de granos con un diámetro medio de tamaños de granos de 221 nm.

El pigmento preliminar posee un tono de color amarillo rojizo, mientras que el pigmento acondicionado tiene un color amarillo verdoso.

### Ejemplo 2

El pigmento se prepara igual que en el Ejemplo 1, con la única diferencia de que el acondicionamiento no tiene lugar a 180°C, sino a 130°C.

El pigmento así preparado se presenta asimismo en la fase beta, tiene también el tono de color amarillo verdoso, pero, en comparación con el pigmento preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, es significativamente más transparente y de color esencialmente más intenso.

# ES 2 292 511 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el acondicionamiento de pigmentos orgánicos, **caracterizado** porque una suspensión líquida pigmento preliminar se trata térmicamente en un microrreactor.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la suspensión líquida de pigmento preliminar se introduce en un régimen continuo en el microrreactor.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se trata térmicamente una suspensión de un pigmento preliminar de perileno, perinona, quinacridona, quinacridonaquinona, antraquinona, antantrona, bencimidazolona, disazoicos de condensación, azoicos, o de indantrona, ftalocianina, triarilcarbonio, dioxazina, aminoantraquinona, dicetopirrolpirrol, tioíndigo, tiazina-índigo, isoindolina, isoindolinona, pirantrona o isoviolantrona, o una mezcla de estos pigmentos.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se trata térmicamente una suspensión de un pigmento preliminar de C.I. Pigment Red 123 (C.I. No. 71 145), C.I. Pigment Red 149 (C.I. No. 71 137), C.I. Pigment Red 178 (C.I. No. 71 155), C.I. Pigment Red 179 (C.I. No. 71 130), C.I. Pigment Red 190 (C.I. No. 71 140), C.I. Pigment Red 224 (C.I. No. 71 127), C.I. Pigment Violet 29 (C.I. No. 71 129), C.I. Pigment Orange 43 (C.I. No. 71 105), C.I. Pigment Red 194 (C.I. No. 71 100), C.I. Pigment Violet 19 (C.I. No. 73 900), C.I. Pigment Red 122 (C.I. No. 73 915), C.I. Pigment Red 192, C.I. Pigment Red 202 (C.I. No. 73 907), C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 209 (C.I. No. 73 905), C.I. Pigment Red 206 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 48 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 49 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 42, C.I. Pigment Yellow 147, C.I. Pigment Red 168 (C.I. No. 59 300), C.I. Pigment Yellow 120 (C.I. No. 11 783), C.I. Pigment Yellow 151 (C.I. No. 13 980), C.I. Pigment Brown 25 (C.I. No. 12 510), C.I. Pigment Violet 32 (C.I. No. 12 517), C.I. Pigment Orange 64; C.I. Pigment Brown 23 (C.I. No. 20 060), C.I. Pigment Red 166 (C.I. No. 20 730), C.I. Pigment Red 170 (C.I. No. 12 475), C.I. Pigment Orange 38 (C.I. No. 12 367), C.I. Pigment Red 188 (C.I. No. 12 467), C.I. Pigment Red 187 (C.I. No. 12 486), C.I. Pigment Orange 34 (C.I. No. 21 115), C.I. Pigment Orange 13 (C.I. No. 21 110), C.I. Pigment Red 9 (C.I. No. 12 460), C.I. Pigment Red 2 (C.I. No. 12 310), C.I. Pigment Red 112 (C.I. No. 12 370), C.I. Pigment Red 7 (C.I. No. 12 420), C.I. Pigment Red 210 (C.I. No. 12 477), C.I. Pigment Red 12 (C.I. No. 12 385), C.I. Pigment Blue 60 (C.I. No. 69 800), C.I. Pigment Green 7 (C.I. No. 74 260), C.I. Pigment Green 36 (C.I. No. 74 265); C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 15 (C.I. No. 74 160); C.I. Pigment Blue 56 (C.I. No. 42 800), C.I. Pigment Blue 61 (C.I. No. 42 765:1), C.I. Pigment Violet 23 (C.I. No. 51 319), C.I. Pigment Violet 37 (C.I. No. 51 345), C.I. Pigment Red 177 (C.I. No. 65 300), C.I. Pigment Red 254 (C.I. No. 56 110), C.I. Pigment Red 255 (C.I. No. 56 1050), C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 (C.I. No. 56 1150), C.I. Pigment Red 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Red 88 (C.I. No. 73 312) C.I. Pigment Yellow 175 (C.I. No. 11 784), C.I. Pigment Yellow 154 (C.I. No. 11 781), C.I. Pigment Yellow 83 (C.I. No. 21 108), C.I. Pigment Yellow 180 (C.I. No. 21 290), C.I. Pigment Yellow 181 (C.I. No. 11 777), C.I. Pigment Yellow 74 (C.I. No. 11 741), C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Orange 36 (C.I. No. 11 780), C.I. Pigment Orange 62 (C.I. No. 11 775), C.I. Pigment Orange 72, C.I. Pigment Red 48:2/3/4 (C.I. No. 15 865:2/3/4), C.I. Pigment Red 53:1 (C.I. No. 15 585:1), C.I. Pigment Red 208 (C.I. No. 12 514), C.I. Pigment Red 185 (C.I. No. 12 516), C.I. Pigment Red 247 (C.I. No. 15 915), o una mezcla de los mismos.
- 45 5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la suspensión de pigmento preliminar se compone en lo esencial de un pigmento preliminar, así como de un medio líquido, que se compone en lo esencial de agua, de uno o varios disolventes orgánicos, de un ácido, de una lejía o de una mezcla de ellos/as.
- 50 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque la suspensión de pigmento preliminar contiene, por cada parte en peso del pigmento preliminar, de 3 a 40 partes en peso, de manera preferida de 4 a 20 partes en peso, del medio líquido.
7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 300°C, preferiblemente entre 50 y 250°C.
- 55 8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a una presión comprendida entre la presión normal y 100 bares.
- 60 9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el caudal de la suspensión líquida de pigmento preliminar que se ha introducido y la temperatura del tratamiento térmico se determinan y controlan a través de sensores y de circuitos de regulación que están integrados en el microrreactor.
- 65 10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el pigmento preliminar, que es tratado térmicamente en forma de una suspensión líquida de pigmento preliminar dentro de un microrreactor, se había preparado en un microrreactor.
11. Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos naturales o sintéticos macromoleculares o de tintas para la impresión por chorros de tinta, **caracterizado** porque se trata una suspensión líquida de pigmento preliminar

## ES 2 292 511 T3

de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 y se pigmenta con ella el material orgánico macromolecular o la tinta para la impresión por chorros de tinta.

5 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el material orgánico macromolecular es un tóner o revelador electrofotográfico, un barniz en polvo o un filtro cromático.

10

15

20

25

30

35

40

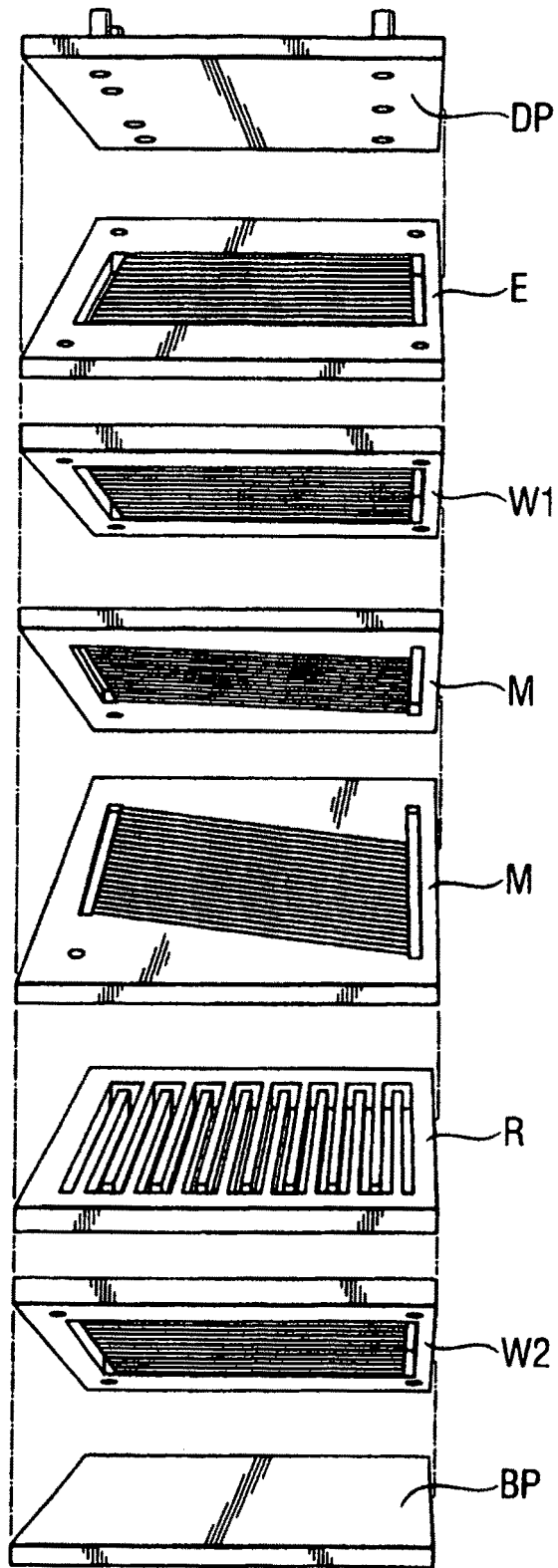
45

50

55

60

65



**Fig. 1**