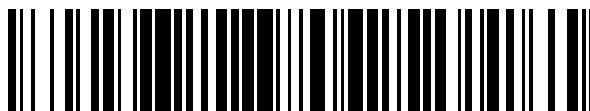


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 854**

51 Int. Cl.:
C09B 45/14 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09164931 .9**
96 Fecha de presentación: **08.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2272919**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de pigmentos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.09.2012

73 Titular/es:
LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Feldhues, Ulrich y
Linke, Frank

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 386 854 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de pigmentos

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de pigmentos que incluyen melamina.

Se sabe que en la preparación de complejos de ácido azobarbitúrico-Ni que contienen incluidos melamina, así como sus hidratos, puede conducir a fuertes oscilaciones de las propiedades del producto. Especialmente bajo condiciones de producción a escala industrial, especialmente en el procedimiento por lotes, determinados parámetros del material obtenido como, por ejemplo, la superficie específica según BET, están sometidos a oscilaciones más o menos fuertes. Naturalmente, esto es desventajoso, ya que los compradores de los productos mencionados desean una calidad de productos constante.

Es posible una cierta normalización de la calidad de productos (reproducibilidad) mediante una etapa de acondicionamiento térmico como se ha descrito, ejemplo, en los documentos EP A1-0994162 o DE 10328999 A1. Esto significa naturalmente, especialmente a escala industrial, una etapa adicional que requiere mucho tiempo y, por tanto, una elevación de los costes de fabricación.

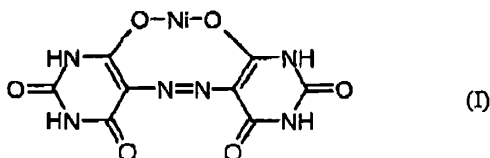
El documento EP-A 1 612 246 también describe grandes oscilaciones en la calidad en la producción por lotes del complejo de ácido azobarbitúrico-Ni según el estado de la técnica y propone evitar esta desventaja mediante determinados aditivos en la síntesis. No obstante, esto requiere un coste logístico adicional e influye en la composición del producto, ya que estos aditivos pueden contaminar el producto final.

En el documento EP A-1987045 se describe un procedimiento en el que una mezcla de los complejos de mono- y di-cationes de ácido azobarbitúrico conocida por el documento EP-A-1086992 se hace reaccionar con un compuesto de níquel y melamina. La reproducibilidad de este procedimiento ya está mejorada. Pero los productos obtenidos según este procedimiento todavía muestran deficiencias en la calidad, especialmente en lo referente al tamaño de partícula, distribución de tamaños de partícula y la transparencia.

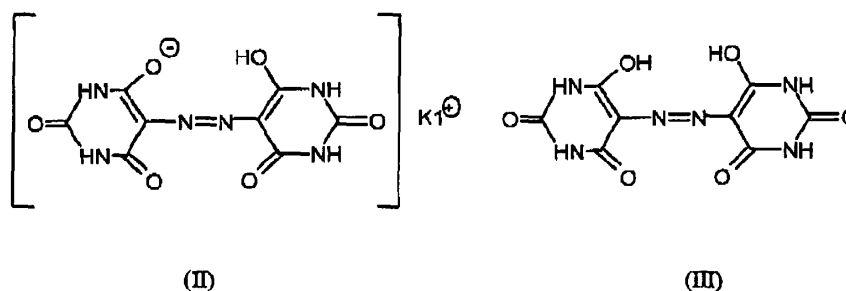
Los documentos EP-A-1 777 267 y EP-A-1 777 266 también describen procedimientos de preparación de complejos de ácido azobarbitúrico-Ni que se usan en filtros de color para pantallas de cristal líquido y poseen buenas calidades.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que la calidad del complejo de ácido azobarbitúrico-Ni que contiene incluido melamina puede mejorarse claramente cuando una mezcla del complejo de mono-catión y el ácido azobarbitúrico libre, especialmente una mezcla del complejo de mono-potasio del ácido azobarbitúrico y el ácido azobarbitúrico libre, se hace reaccionar con melamina y con un compuesto de níquel. El compuesto de fórmula (I) que contiene incluida melamina puede prepararse, incluso a gran escala, de forma reproducible según el procedimiento según la invención con superficie controlable, poder colorante muy alto, distribución de tamaños de partícula muy estrecha y transparencia muy alta. Esto es especialmente ventajoso para el uso de pigmentos así preparados para filtros de color para pantallas de cristal líquido.

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de pigmentos de fórmula (I)

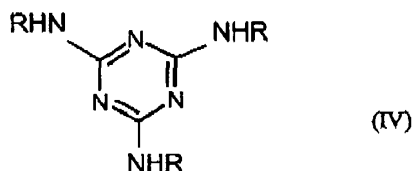


o estructuras tautómeras, así como hidratos de los mismos, que contienen incluidos melamina o derivados de melamina, que se caracteriza porque la mono-sal de ácido azobarbitúrico de fórmula (II) se hace reaccionar con un compuesto de níquel y la melamina o un derivado de melamina en presencia del ácido azobarbitúrico libre de fórmula (III)



en la que el catión $K1^+$ representa cationes monovalentes discrecionales o representa la proporción de un catión polivalente discrecional que se corresponde con una carga positiva de uno, excepto H^+ .

Como melamina o derivados de melamina se prefieren especialmente aquellos de fórmula (IV)



5

en la que

R representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , que dado el caso está sustituido con grupos OH,

de manera muy especialmente preferida en la que

R representa hidrógeno.

10 El compuesto (I) también puede contener incluidos, además de melamina, dado el caso otros compuestos como se han descrito, por ejemplo, en el documento EP 0994162 (allí página 5, línea 40 a página 7, línea 58). El compuesto (I) contiene incluidas preferiblemente 1,5 a 2,2 unidades de melamina o derivado de melamina, especialmente 1,9 a 2,1.

15 Con especial preferencia, el catión $K1^+$ en la fórmula (II) representa un catión alcalino, especialmente catión Li, Na o K, $\frac{1}{2}$ catión alcalinotérreo, especialmente $\frac{1}{2}$ catión Mg, $\frac{1}{2}$ catión Ca, $\frac{1}{3}$ catión Al o representa catión amonio dado el caso sustituido con restos discrecionales, especialmente representa catión amonio sin sustituir. $K1^+$ representa con especial preferencia K^+ .

Mono-sales de fórmula (II) preferidas son monohidratos.

20 La proporción de fórmula (III) se genera preferiblemente a partir de la mono-sal (II) mediante la adición de un compuesto ácido, especialmente mediante la adición de un ácido orgánico o inorgánico o sales ácidas, por ejemplo, en forma de una solución, directamente a partir del complejo de monocatión de ácido azobarbitúrico. Con especial preferencia se realiza mediante la adición de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, especialmente en forma de una solución. La mezcla se genera de manera muy especialmente preferida mediante la adición de una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico de la mono-sal (II).

25 Se prefiere el procedimiento según la invención en el que, referido a la suma de las fórmulas II y III, la proporción de ácido azobarbitúrico libre de fórmula III asciende al 5 - 80 % en peso, especialmente al 10 - 50 % en peso, de manera muy especialmente preferida al 10 - 30 % en peso.

Como compuestos de níquel se consideran especialmente formiato de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel, cloruro de níquel y/o acetato de níquel, se prefiere especialmente cloruro de níquel.

30 El compuesto de níquel se usa preferiblemente en una relación molar con respecto a la suma de ambos compuestos de fórmulas (II) y (III) del 95 % al 120 %, especialmente del 100 % al 110 %.

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente a una temperatura de 60 a 100 °C, especialmente 70

– 90 °C.

La reacción según la invención se realiza preferiblemente en un disolvente, usándose especialmente un sistema de disolventes que contiene agua. Como otros constituyentes del disolvente se consideran disolventes orgánicos. A este respecto se prefieren alcoholes C₁ - C₄.

- 5 Se prefiere especialmente un disolvente acuoso, especialmente con una proporción de agua de más del 50 % en peso, preferiblemente del 80 - 100 % en peso. El procedimiento según la invención se realiza de manera muy especialmente preferida en un sistema de disolventes acuoso sin la adición de disolventes orgánicos.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, a los compuestos de fórmula (II) y (III) se les añade primero la melamina o el derivado de melamina y después el compuesto de níquel.

- 10 El pH en la reacción con el compuesto de níquel y con la melamina es preferiblemente inferior a pH 7, preferiblemente inferior a pH 3, especialmente a pH 1 a 2.

La reacción con el compuesto (I) después de la adición del compuesto de níquel se completa preferiblemente mediante agitación de una a cinco horas, especialmente a temperaturas de 60 – 100 °C.

- 15 Evidentemente, los pigmentos obtenidos según el procedimiento según la invención pueden tratarse posteriormente mediante una etapa de acondicionamiento térmico como se describe, por ejemplo, en los documentos EP A1-0994162 o DE 10328999 A1. Pero este tratamiento posterior también puede suprimirse ventajosamente por completo.

La suspensión preferiblemente obtenida en la preparación se filtra preferiblemente y la torta prensada así obtenida puede secarse dado el caso después del lavado con agua.

- 20 A este respecto, por una parte se consideran procedimientos de secado habituales como el secado con paletas, etc. Con procedimientos de secado de este tipo y la posterior molienda del pigmento de forma habitual se obtienen pigmentos pulverulentos.

La torta prensada se liofiliza preferiblemente como suspensión acuosa. La suspensión que va a pulverizarse posee preferiblemente una proporción de sólidos del 10 al 40 % en peso, especialmente del 15 al 30 % en peso.

- 25 Los pigmentos secados se encuentran preferiblemente como hidratos en función de las condiciones de secado.

Los pigmentos preferidos preparados según el procedimiento según la invención poseen una superficie BET de > 100 m²/g, preferiblemente de 130 a 210 m²/g, especialmente de 150 a 190 m²/g, que se determinó según DIN 66131.

- 30 Los pigmentos preparados según el procedimiento según la invención son adecuados para la producción de preparaciones de pigmentos, en el que por lo menos se mezclan un pigmento preparado según la invención y por lo menos un dispersante. Estas preparaciones de pigmentos sirven preferiblemente para la incorporación en sistemas acuosos.

En relación con dispersantes adecuados puede remitirse al estado de la técnica, especialmente el documento EP-A1-0994164, página 8, línea 56 a página 11, línea 23, cuya revelación pertenece al objeto de esta solicitud.

- 35 Los pigmentos preparados según el procedimiento según la invención son adecuados para la preparación de una fotolaca que contiene por lo menos un monómero fotocurable y por lo menos un fotoiniciador y por lo menos un pigmento preparado según el procedimiento según la invención. Los pigmentos preparados según el procedimiento según la invención son además adecuados para la preparación de filtros de color y pantallas de cristal líquido fabricadas a partir de los mismos. En la fabricación de filtros de color para pantallas de cristal líquido, el pigmento
40 preparado según el procedimiento según la invención se muele, preferiblemente en un disolvente orgánico, dado el caso con la adición de una resina aglutinante y/o dispersante, a continuación se procesa con la adición de monómeros fotocurables, iniciadores de la fotorreacción y dado el caso otro aglutinante y/o disolvente en una fotolaca, que a continuación de esto se aplica mediante procedimientos de recubrimiento adecuados como, por ejemplo, recubrimiento por rodillo, pulverización, centrifugación, inmersión o cuchillas de aire sobre un sustrato
45 adecuado, en general una placa de vidrio, se expone mediante una fotomáscara y a continuación se cura y se revela para dar el filtro coloreado acabado.

Los pigmentos preparados según el procedimiento según la invención son además preferiblemente adecuados como filtro de color en pantallas de cristal líquido.

El compuesto (I) preparado según el procedimiento según la invención que contiene incluido melamina, o las

preparaciones de pigmento del mismo, son además excelentemente adecuados para todos los fines de aplicación de pigmentos.

Por ejemplo, son adecuados para pigmentar barnices de cualquier tipo para la fabricación de tintas de imprenta, pinturas al temple o pinturas a la emulsión, para la coloración en masa de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas o naturales como, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida, polietileno o polipropileno. También pueden usarse para la tinción de hilatura de fibras naturales, regeneradas o artificiales como, por ejemplo, fibras de celulosa, poliéster, policarbonato, poliacrilonitrilo o poliamida, así como para la impresión de textiles y papel. A partir de estos pigmentos pueden prepararse pigmentaciones finamente divididas estables acuosas de pinturas de dispersión y pinturas que son útiles para la coloración de papel, para la estampación con pigmentos de textiles, para la impresión de laminados o para la tinción de hilatura de viscosa, mediante molienda o amasado en presencia de tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos. Los pigmentos preparados según el procedimiento según la invención son excelentemente adecuados para aplicaciones de chorro de tinta y para filtros de color para pantallas de cristal líquido.

Ejemplos

a) Síntesis

Sal de monopotasio

El material de partida para el procedimiento según la invención fue el Ejemplo 1 del documento EP-A 1 086 992, es decir, la modificación α de la sal de monopotasio de ácido azobarbitúrico x 1 H₂O, que se describe a continuación.

En 810 g de agua dest. se incorporaron 136 g de bicarbonato de aminoguanidina y se disolvieron con 280 g de ácido clorhídrico (del 30 %). Después se enfrió con 780 g de hielo a aproximadamente -10 °C y a continuación se mezcló con 232 g de una solución de nitrito de potasio del 37 % en agua hasta aproximadamente 15 °C. Después se agitó a aproximadamente 15 °C durante 15 min y a continuación se mezcló con 2,0 g de ácido amidosulfúrico. Después se incorporaron 269 g de ácido barbitúrico, a continuación se calentó a 55 °C y se agitó 2 h. A continuación se ajustó a pH 2,5 con potasa cáustica acuosa y se agitó 30 min. Después se ajustó a pH 4,8 con potasa cáustica acuosa y se agitó 30 min. A continuación la mezcla se calentó a 80 °C y se agitó durante 3 h a pH 4,8. Después se aisló en un filtro de succión y se lavó liberándola de electrolitos.

Ejemplo comparativo de síntesis N no según la invención

425 g de pasta húmeda con agua de la modificación α anteriormente descrita de la sal de monopotasio de ácido azobarbitúrico x 1 H₂O con un contenido seco del 40 %, correspondientemente a 170 g secos (0,5 moles), se agitaron en 5000 ml de agua destilada con un agitador de laboratorio y se calentaron a 95 °C. En el transcurso de 30 min se añadieron 1060 g de solución acuosa de cloruro de níquel del 6,5 %. Después se añadieron 126 g de melamina (1 mol) y se agitó durante 1,5 h a 95 °C. Después se ajustó a pH 5,5 con potasa cáustica. A continuación se aisló en un filtro de succión, se lavó liberándola de electrolitos, se secó a vacío a 80 °C en la estufa de secado y se molió.

La superficie específica se determinó según DIN 66131: Determinación de la superficie específica de sólidos por adsorción de gas según Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.).

El producto tuvo una superficie BET de 83 m²/g, el producto mostró en el microscopio electrónico partículas muy irregulares, en parte con forma de plaquitas, en parte marcadamente aciculares.

Las síntesis de repetición mostraron una variación considerable (57 m²/g - 92 m²/g).

Ejemplo de síntesis 1 según la invención

425 g de pasta húmeda con agua de la modificación α anteriormente descrita de la sal de monopotasio de ácido azobarbitúrico x 1 H₂O con un contenido seco del 40 %, correspondientemente a 170 g secos (0,5 moles), se agitaron en 5000 ml de agua destilada con un agitador de laboratorio y se calentaron a 80 °C.

Se añadieron gota a gota 12 g de ácido clorhídrico del 30 % (0,1 moles; 20 % referido a la sal de monopotasio de ácido azobarbitúrico usada) y se agitó 30 min. A este respecto se formó una mezcla en la relación molar 80 partes de sal de monopotasio y 20 partes de ácido azobarbitúrico libre. Se añadieron 126 g de melamina (1 mol). En el transcurso de 30 min se añadieron 1060 g de solución acuosa de cloruro de níquel del 6,5 % y después se agitó 3 h a 80 °C. Después se ajustó a pH 5,5 con potasa cáustica. A continuación se aisló en un filtro de succión, se lavó liberándola de electrolitos, se secó a vacío a 80 °C en la estufa de secado y se molió.

La superficie específica se determinó según DIN 66131: Determinación de la superficie específica de sólidos por

adsorción de gas según Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.).

El producto tuvo una superficie BET de 170 m²/g. El producto mostró en el microscopio electrónico partículas muy regulares, pequeñas, casi con forma de plaquitas.

Las síntesis de repetición mostraron poca variación (161 m²/g - 178 m²/g).

5 **Ejemplo de síntesis 2 según la invención**

Reacción como en el Ejemplo 1, pero se añadieron gota a gota 6 g de ácido clorhídrico del 30 % (0,05 moles; 10 % referido a la sal de monopotasio de ácido azobarbitúrico usada). A este respecto se formó una mezcla en la relación molar 90 partes de sal de monopotasio y 10 partes de ácido azobarbitúrico libre.

10 El producto tuvo una superficie BET de 166 m²/g. El producto mostró en el microscopio electrónico partículas muy regulares, pequeñas, casi con forma de plaquitas.

Las síntesis de repetición mostraron poca variación (158 m²/g - 171 m²/g).

Ejemplo de síntesis 3 según la invención

15 Reacción como en el Ejemplo 1, pero se añadieron gota a gota 18 g de ácido clorhídrico del 30 % (0,15 moles; 30 % referido a la sal de monopotasio de ácido azobarbitúrico usada). A este respecto se formó una mezcla en la relación molar 70 partes de sal de monopotasio y 30 partes de ácido azobarbitúrico libre.

El producto tuvo una superficie BET de 178 m²/g. El producto mostró en el microscopio electrónico partículas muy regulares, pequeñas, aciculares cortas.

Las síntesis de repetición mostraron poca variación (165 m²/g - 186 m²/g).

Ejemplos de uso

20 Producción de una preparación amarilla y uso para la fabricación de un filtro de color amarillo

Ejemplo de uso 1 (según la invención):

Pigmento usado: Pigmento del Ejemplo de síntesis 1 según la invención

25 En un recipiente con agitación se mezclaron homogéneamente 774 partes en peso de acetato de metoxibutilo y 286 partes en peso de una solución del 21 % de un copolímero alcalinamente soluble (resina aglutinante) basado en metacrilato de bencilo (70 p) / metacrilato de 2-hidroxietilo (15 p) / ácido metacrílico (15 p), peso molar aproximadamente 25.000 g/mol, en acetato de metoxipropilo. Se obtuvo una "preparación".

A continuación, 100 partes en peso del pigmento del Ejemplo 1, que se secaron previamente a 80 °C a una humedad residual inferior al 1 % en peso, se incorporaron homogéneamente en la preparación.

30 La suspensión de pigmento se molió en un molino de perlas cerrado horizontal usando perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio (diámetro 0,6 a 1,0 mm).

Preparación de una fotolaca

35 A 1000 partes en peso de la preparación así obtenida se incorporaron homogéneamente con agitación 34,5 partes en peso de triacrilato de trimetilolpropano (diluyente reactivo monomérico) y 13,8 partes en peso de un iniciador de la fotorreacción basado en benzofenona y N,N'-tetraetil-4,4'-diaminobenzofenona en la relación de 3/1 partes en peso.

Se obtuvo una fotolaca curable por radiación UV que se aplicó sobre un sustrato transparente y se reveló dando el filtro de color.

40 Para esto, la fotolaca se recubrió mediante recubrimiento por centrifugación sobre un trozo de 300 x 350 mm de tamaño de vidrio de borosilicato limpio (Corning® 7059, Owens Corning Corp.) y se secó a 110 °C durante 5 minutos en un horno bajo condiciones limpias dando una película de aproximadamente 1,5 – 2 µm de espesor.

A continuación, la película se expuso a UV después del enfriamiento mediante una máscara negativa para conseguir el patrón de imágenes en tira deseado y a una lámpara de vapor de mercurio de presión ultra-alta a una dosis de 200 mJ / cm² y luego se reveló mediante solución acuosa de hidróxido de potasio del 0,06 % a temperatura ambiente, se lavó con agua desmineralizada y se secó. A continuación se realizó un poscurado de 30

minutos a 235 °C en un horno bajo condiciones limpias.

El filtro de color 1 amarillo según la invención así obtenido poseyó una transparencia espectral muy claramente mejorada en comparación con el filtro de color N no según la invención fabricado según el Ejemplo de uso N. La pureza del color y el brillo del filtro de color 1 es excelente.

5 **Ejemplo de uso N** (no según la invención):

Pigmento usado: Pigmento del Ejemplo comparativo de síntesis N no según la invención

Análogamente al Ejemplo de uso 1, 100 partes en peso del pigmento del Ejemplo comparativo N no según la invención, que se secó previamente a 80 °C a una humedad residual inferior al 1 % en peso, se incorporaron homogéneamente en la preparación del Ejemplo de uso 1.

- 10 La suspensión de pigmento obtenida se molió en un molino de perlas cerrado horizontal usando perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio análogamente al Ejemplo de uso 1.

La preparación de la fotolaca también se realizó análogamente al Ejemplo de uso 1.

Ejemplo de uso 2 (según la invención)

Pigmento usado: Pigmento del Ejemplo de síntesis 2 según la invención

- 15 Análogamente al Ejemplo de uso 1, 100 partes en peso del pigmento del Ejemplo de síntesis 2, que se secó previamente a 80 °C a una humedad residual inferior al 1 % en peso, se incorporaron homogéneamente en la preparación del Ejemplo de uso 1.

La suspensión de pigmento obtenida se molió en un molino de perlas cerrado horizontal usando perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio análogamente al Ejemplo de uso 1.

- 20 La preparación de la fotolaca también se realizó análogamente al Ejemplo de uso 1.

El filtro de color 2 amarillo según la invención así obtenido poseyó una transparencia espectral muy claramente mejorada en comparación con el filtro de color N no según la invención fabricado según el Ejemplo de uso N. La pureza de color y el brillo del filtro de color 2 es excelente.

Ejemplo de uso 3 (según la invención)

- 25 Pigmento usado: Pigmento del Ejemplo de síntesis 3 según la invención

Análogamente al Ejemplo de uso 1, 100 partes en peso del pigmento del Ejemplo de síntesis 3, que se secó previamente a 80 °C a una humedad residual inferior al 1 % en peso, se incorporaron homogéneamente en la preparación del Ejemplo de uso 1.

- 30 La suspensión de pigmento obtenida se molió en un molino de perlas cerrado horizontal usando perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio análogamente al Ejemplo de uso 1.

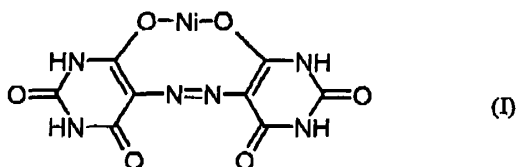
La preparación de la fotolaca también se realizó análogamente al Ejemplo de uso 1.

El filtro de color 3 amarillo según la invención así obtenido poseyó una transparencia espectral muy claramente mejorada en comparación con el filtro de color N no según la invención fabricado según el Ejemplo de uso N. La pureza de color y el brillo del filtro de color 3 es excelente.

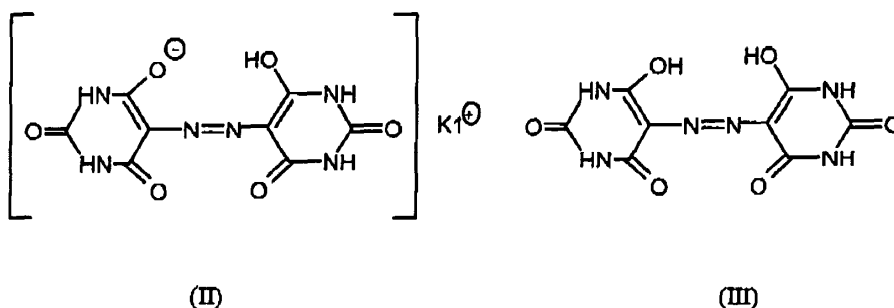
35

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de pigmentos de fórmula (I)



5 o estructuras tautómeras, así como hidratos de los mismos, que contienen incluidos melamina o derivados de melamina, caracterizado porque la mono-sal de ácido azobarbitúrico de fórmula (II) se hace reaccionar con un compuesto de níquel y melamina o un derivado de melamina en presencia del ácido azobarbitúrico libre de fórmula (III)



10 en la que el catión $K1^{\oplus}$ representa cationes monovalentes discrecionales o representa la proporción de un catión polivalente discrecional que se corresponde con una carga positiva de uno, excepto H^+ .

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión $K1^{\oplus}$ de la fórmula (II) representa un catión alcalino, especialmente un catión Li, Na, K, $\frac{1}{2}$ catión alcalinotérreo, especialmente $\frac{1}{2}$ catión Mg, $\frac{1}{2}$ catión Ca, representa $\frac{1}{3}$ catión Al o representa catión amonio dado el caso sustituido, especialmente representa catión amonio sin sustituir.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión $K1^{\oplus}$ representa $K^{\oplus}$.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, referido a la suma de ambos compuestos de fórmulas (II) y (III), la proporción de ácido azobarbitúrico libre de fórmula (III) asciende al 5 - 80 % en peso, especialmente al 10 - 50 % en peso, de manera muy especialmente preferida al 10 - 30 % en peso.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de fórmula (III) se genera a partir de la monosal II mediante la adición de un compuesto ácido, especialmente mediante la adición de un ácido orgánico o inorgánico.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a los compuestos de fórmulas (II) y (III) se les añade primero melamina o un derivado de melamina y luego el compuesto de níquel.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los pigmentos preparados poseen una superficie BET, determinada según DIN 66131, superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente de 130 a $210 \text{ m}^2/\text{g}$.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmulas (II) y (III) se hacen reaccionar a $\text{pH} < 7$ con melamina y una sal de níquel.