



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 334**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)
C09B 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06290428 .9**
96 Fecha de presentación : **14.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1834996**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **Formulaciones pigmentarias sobre la base de un PY 155.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2009

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

72 Inventor/es: **Schweikart, Karl-Heinz;**
Lerch, Jean-Philippe y
Pourcheron, Laurent

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

ES 2 326 334 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

Formulaciones pigmentarias sobre la base de un PY 155.

5 El presente invento se refiere a una nueva formulación pigmentaria mejorada sobre la base de un C.I. Pigment Yellow (amarillo) 155 (en lo sucesivo designado como PY 155), a un procedimiento para su producción y a su utilización, en particular en la impresión por chorros de tinta (en inglés "ink-jet").

10 Las formulaciones pigmentarias son unas combinaciones de pigmentos de base y de los denominados agentes dispersivos pigmentarios, a saber unos pigmentos sustituidos con grupos específicamente activos. Los agentes dispersivos pigmentarios se añaden a los pigmentos, a fin de facilitar el dispersamiento en los medios de utilización, en particular en barnices y en tintas de impresión, y de mejorar las propiedades reológicas y colorísticas de los pigmentos.

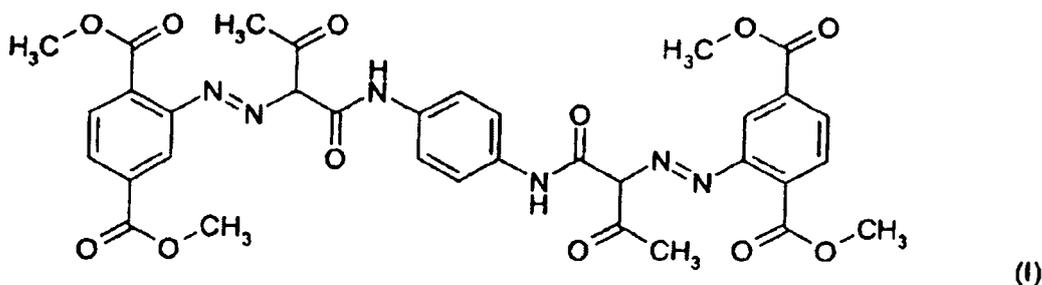
15 En el caso de la utilización de pigmentos para la tinción de materiales orgánicos de alto peso molecular, se establecen elevados requisitos en cuanto a las propiedades técnicas de aplicaciones de los pigmentos, tales como altas fuerzas cromáticas, una fácil dispersabilidad, una alta cromaticidad (chroma) y una pureza del tono de color, y una buena solidez frente a la luz y a las condiciones atmosféricas. Es deseable una capacidad de empleo lo más universal que sea posible para la tinción de diferentes sistemas de altos pesos moleculares, tales como, por ejemplo, tintas de impresión, barnices o materiales sintéticos, y por ejemplo, en el caso de barnices o de tintas de impresión, tanto de sistemas que contienen disolventes, como también de sistemas acuosos. Tanto en el caso de los barnices como también en el caso de las tintas de impresión, la tendencia (en inglés "trend") se dirige a unas altas concentraciones de pigmentos en el empaste, y por ello se solicitan unos concentrados de barnices y de tintas de impresión o unos materiales de molienda (en inglés "millbase") altamente pigmentados, con una viscosidad que, no obstante, sea baja, y asimismo, la viscosidad del barniz acabado o de la tinta de impresión acabada debe de estar adaptada a la utilización. En el caso de las tintas de impresión se desea una alta transparencia, en sistemas de barnices se desean unas irreprochables solidez frente al sobrebarnizado y frente a disolventes, una estabilidad frente a álcalis y ácidos, y en particular, en el caso de los barnizados metalizados se desean una alta transparencia y unos tonos brillantes de color. En el caso de la tinción de materiales sintéticos se solicita una alta solidez frente a la eflorescencia, una estabilidad frente al calor y una buena dispersabilidad, lo que pasa a expresarse, por ejemplo, en unas altas fuerzas cromáticas.

30 Además, se desea una aptitud para el empleo en diferentes sistemas lo más universal que sea posible, por ejemplo en sistemas acuosos y en sistemas que contienen disolventes.

35 Otros sectores de empleo de los pigmentos son, por ejemplo, tóneres y reveladores electrofotográficos, tintas tales como, por ejemplo, tintas para la impresión por chorros de tinta o tintas electrónicas (en inglés "e-inks", filtros cromáticos o barnices en polvo, que tienen en cada caso sus requisitos especiales adicionales.

40 En el caso del procedimiento de impresión por chorros de tinta se trata de un procedimiento de impresión sin contacto, en el que se dirigen unas gotitas del líquido de registro desde una o varias boquillas hacia el sustrato que se debe de imprimir. A fin de obtener unas impresiones con una calidad excelente, los líquidos de registro y los agentes colorantes, que están contenidos en ellos, deben de satisfacer unos altos requisitos, en particular también en lo que respecta al deseado tono de color y a la confiabilidad durante el proceso de impresión. Junto a las tintas que se basan en colorantes, se emplean de una manera aumentada unas tintas pigmentadas en la impresión por chorros de tinta. El carácter finamente dividido de los pigmentos que están contenidos en las tintas constituye una premisa fundamental para su utilización en la impresión por chorros de tinta, por una parte para impedir la obstrucción de las boquillas, y, por otra parte, también para conseguir una alta transparencia y un tono de color deseado, por ejemplo verdoso.

50 El empleo de un pigmento disazoico de la fórmula (I) en tintas para la impresión por chorros de tinta es conocido, y se describe, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente europea EP-A-0.908.789. El pigmento con la estructura de acuerdo con la fórmula (I) está en el comercio bajo la denominación C.I. Pigment Yellow 155



65 En este caso, la fórmula (I) se ha de entender como una representación idealizada. Los pigmentos disazoicos de la fórmula (I) se pueden presentar también parcial o totalmente en otra forma tautómera y/o en forma de isómeros cis/trans.

ES 2 326 334 T3

Unos procedimientos para la producción de un pigmento disazoico de la fórmula (I) mediante acoplamiento de un éster dimetílico de ácido 2-amino-tereftálico diazotado con 1,4-bis(acetoacetilamino)benceno se divulgan, por ejemplo, en el documento de patente de los EE.UU. US-A-3.997.521 (Ejemplo 20) y en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-20.58.849 (Ejemplo 72).

5 Los productos obtenidos, en lo sucesivo mencionados como pigmentos en bruto, tienen, no obstante, en la mayoría de los casos una mala calidad cristalina, están aglomerados y no muestran todavía las deseadas propiedades técnicas de aplicaciones. Para la consecución de una aplicabilidad óptima, frecuentemente se lleva a cabo un tratamiento posterior, por lo general designado como acabado (en inglés "finish", por ejemplo, en el seno de disolventes, y eventualmente
10 mediando adición de agentes con actividad superficial.

Así, el documento de solicitud de patente británica GB-A-2.239.254 divulga un procedimiento, en el que el pigmento en bruto con la estructura de acuerdo con la fórmula (I) se calienta en el seno de dimetil-formamida después de la síntesis.

15 El documento US-A-4.003.886 describe un procedimiento en el que unos pigmentos disazoicos, después de su síntesis, son sometidos a un acabado con o-diclorobenceno, a una temperatura de 130 a 135°C.

El documento de patente japonesa JP 1.241.365 propone el acabado de un pigmento en bruto, en particular de un pigmento azoico, de quinacridona o de dioxazina, en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico, a una más baja temperatura (< 100°C) y a un valor del pH alcalino, en presencia de un aditivo activo superficialmente, en particular de un poli(oxi-etileno)-alquil-éter.

Se conocen ciertas combinaciones a base del pigmento disazoico de la fórmula (I) y de unos derivados de pigmentos mono- o respectivamente disazoicos, que llevan grupos de ácidos sulfónicos. Los documentos GB-A-2.356.634 y GB-A-2.356.866 divulgan unos compuestos mono- o respectivamente disazoicos sustituidos con grupos de ácidos carboxílicos y sulfónicos, y su empleo en común con un C.I. Pigment Yellow 155 en composiciones de pigmentos y tintas. Los compuestos monoazoicos o respectivamente disazoicos se añaden en este caso al C.I. Pigment Yellow 155 durante una etapa de dispersamiento para la producción de una formulación pigmentaria en forma de sus soluciones acuosas. Los tamaños medios de partículas, obtenidos, de las correspondientes dispersiones pigmentarias y de tintas para la impresión por chorros de tinta (> 160 nm) no corresponden a los tamaños de partículas, de < 100 nm, que son preferidos para las aplicaciones de impresión por chorros de tinta.

Las propiedades técnicas de aplicaciones de un PY 155 ya no satisfacen en todos sus detalles a los requisitos antes descritos, en particular en lo que respecta al carácter finamente dividido y a la transparencia en diferentes medios de utilización.

El documento EP-A-0.076.024 divulga ciertos compuestos diazoicos, que sirven para la fluidificación o licuación de dispersiones pigmentarias en sistemas no acuosos.

40 El documento de solicitud de patente internacional WO-2004/029.167 A1 divulga unas formulaciones pigmentarias, que contienen los compuestos divulgados en el documento EP-A-0.076.024.

Subsistía la necesidad de buscar un pigmento disazoico, que supere las desventajas de los conocidos pigmentos disazoicos, y que cumpla los requisitos antes mencionados en los diferentes medios de utilización. En particular, subsistía una necesidad de un PY 155 con una cromaticidad más alta y un mejor carácter finamente dividido, en particular para aplicaciones de impresión por chorros de tinta.

Sorprendentemente, el problema planteado por esta misión se pudo resolver mediante la formulación pigmentaria descrita a continuación.

Es objeto del invento una formulación pigmentaria sobre la base de un C.I. Pigment Yellow 155, que contiene de 0,1 a 50% en peso, de manera preferida de 0,5 a 20% en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 10% en peso, en particular de 1 a 5% en peso, referido al peso del C.I. Pigment Yellow 155, de por lo menos un agente dispersivo pigmentario escogido entre el conjunto formado por los pigmentos mono- o disazoicos sustituidos con por lo menos un grupo de ácido sulfónico, la cual está caracterizada porque, en un barniz de una resina alquídica y de melamina, basado en un disolvente, con una concentración de 6,7% en peso de la formulación pigmentaria, ella tiene un valor de cromaticidad chroma C mayor que 53, de manera preferida, mayor que 55, y de manera especialmente preferida, mayor que 57, en el sistema de CIELAB, y/o porque, en un sistema acuoso de un barniz de base, ella tiene en un aclaramiento a blanco, con una concentración de 0,2% en peso de la formulación pigmentaria, un Chroma C mayor que 35, de manera preferida mayor que 36, y de manera especialmente preferida, mayor que 37, en el sistema de CIELAB.

Es objeto del invento también un procedimiento para la producción de la formulación pigmentaria conforme al invento, caracterizado porque un pigmento en bruto PY 155 se calienta a una temperatura de más que 60°C, de manera preferida de más que 90°C, en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición (a la presión normal) de por encima de 100°C, de manera preferida un disolvente aromático, en particular o-diclorobenceno, a un valor alcalino del pH, en particular a un pH mayor que o igual a 9, y en presencia de 0,1 a 50% en peso, de manera

ES 2 326 334 T3

preferida de 0,5 a 20% en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 10% en peso, en particular de 1 a 5% en peso, referido al peso del C.I. Pigment Yellow 155, del agente dispersivo pigmentario.

5 Como pigmento en bruto PY 155 se emplea convenientemente un pigmento disazoico de la fórmula (I), que se puede producir según procedimientos conocidos, y que se puede presentar en una forma amorfa, cristalina o como una mezcla de una forma amorfa y de otra cristalina. La forma cristalina se puede componer en este contexto en cada caso de una determinada modificación (fase) cristalina o de una mezcla de varias modificaciones cristalinas. También se puede emplear una mezcla de diferentes pigmentos en bruto de la fórmula (I).

10 En caso de que sea necesario, el pigmento en bruto obtenido a partir de la síntesis se puede someter a una usual distribución fina, p.ej. mediante un empaste con ácidos (en inglés acidpasting), un hinchamiento con ácidos (en inglés acidswelling), o bien a una molienda en seco o en húmedo.

15 El pigmento en bruto se puede emplear al realizar el acabado en una forma seca o como una torta de prensa, de manera preferida se emplea en una forma seca.

20 La desecación se efectúa en este caso según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante una desecación en armario, una desecación en cinta transportadora (banda), una desecación en un aparato desecador de rueda de paletas, una desecación oscilante por bamboleo, una desecación por contacto, una desecación instantánea giratoria o una desecación por atomización.

El sistema de disolventes empleado para el acabado conforme al invento se compone de agua, de un disolvente orgánico y de una cantidad de una base, que es necesaria para el ajuste de un valor alcalino del pH.

25 Como disolventes orgánicos entran en cuestión en principio todos los disolventes orgánicos así como mezclas de estos disolventes orgánicos, que tienen un punto de ebullición de más que 100°C, de manera preferida de más que 110°C. Como especialmente adecuados se manifiestan en este caso los disolventes aromáticos. Éstos pueden estar sustituidos con uno o varios átomos de un halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo o yodo, con un grupo nitro y/o alquilo de C₁-C₄. En particular, en este caso se piensa en un benceno sustituido, tal como, por ejemplo, 30 clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos o bromobenceno. Como muy especialmente adecuado se manifiesta el o-diclorobenceno.

35 A fin de ajustar un pH alcalino, como bases se utilizan de manera preferida hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalino-térreos, eventualmente en forma de sus soluciones acuosas, tales como hidróxido de sodio o de potasio. También son concebibles ciertas bases nitrogenadas, tales como p.ej. amoníaco o metil-amina.

40 A fin de conseguir el efecto deseado, es ventajoso un pH mayor que o igual a 9,0, de manera preferida 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, de manera preferida de hasta 15% en peso, en particular de hasta 10% en peso, referidas a la cantidad del agua.

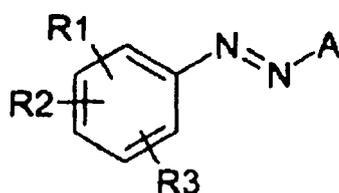
La relación ponderal del agua al disolvente orgánico es de 5 por 95 a 95 por 5, de manera preferida de 7,5 por 92,5 a 92,5 por 7,5, en particular de 10 por 90 a 90 por 10, y de manera especialmente preferida de 20 por 80 a 80 por 20.

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

50 El sistema de disolventes se puede presentar en una o dos fases. De manera preferida se emplean los disolventes orgánicos, que no son totalmente miscibles con agua, y el acabado se lleva a cabo de manera preferida en el seno de un sistema bifásico de disolventes con una fase acuosa y una fase orgánica.

55 El acabado conforme al invento se puede llevar a cabo a una temperatura de 60 a 250°C, de manera preferida de 90 a 200°C, en particular de 100 a 190°C, y convenientemente durante un período de tiempo de 5 minutos a 24 horas, especialmente de 5 minutos a 18 horas, en particular de 5 minutos a 12 horas. De manera preferida, 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.

60 Los agentes dispersivos pigmentarios, que se derivan de pigmentos monoazoicos, son por ejemplo, los de la fórmula (II)

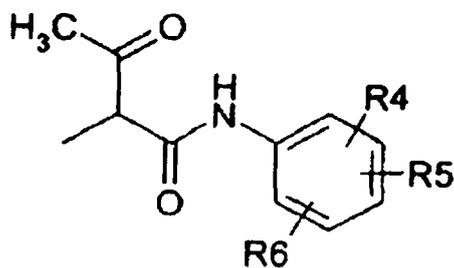


(II)

ES 2 326 334 T3

en la que A representa un radical de la fórmula (III) o (IV)

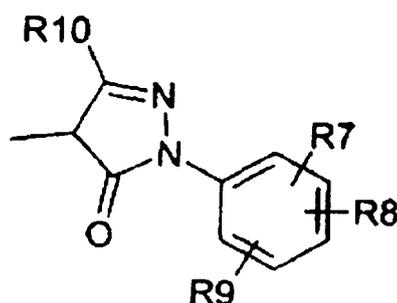
5



(III)

15

20



(IV)

30

y en las que

35

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 y R9 son, independientemente unos de otros,

40

H, un halógeno, por ejemplo F, Cl, Br ó I, SO₃M, un radical alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, o un radical alqueno de C₂-C₁₀, ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalqueno de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, arilo, ariloxi, aril-alquilo de C₁-C₄, hetarilo, hetariloxi, hetaril-alquilo de C₁-C₄ o alcoxi de C₁-C₁₀,

45

R10 es H, COOM, COO-alquilo de C₁-C₁₀, un radical alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, y

M significa H, un catión metálico univalente, el equivalente de un catión plurivalente, NH₄⁺, un ión de amonio secundario, terciario o cuaternario,

con la condición de que por lo menos uno de los dos anillos de fenilo ha de estar sustituido con por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

50

Por "arilo" se entiende en este contexto, así como también en las siguientes definiciones, un radical aromático, que contiene de manera preferida de 6 a 15 átomos de C. Ejemplos de ello son fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo.

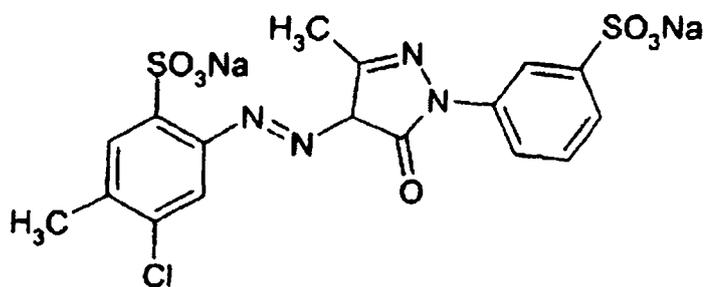
55

Por "hetarilo" se entiende en este contexto, así como también en las siguientes definiciones, un radical aromático, que, de manera preferida, junto a 1 hasta 10 átomos de C, contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos escogidos entre el conjunto formado por O, N, S ó P. Ejemplos de ello son pirrolilo, furilo, tiofenilo, indolilo, isoindolilo, indoliznilo, benzofurilo, benzotiofenilo, pirazolilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo y triazinilo.

60

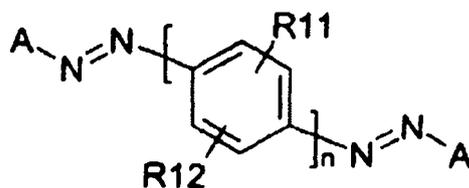
65

En una forma de realización preferida del presente invento pasan a emplearse en este caso unos agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (V)



(V).

20 Unos agentes dispersivos pigmentarios, que se derivan de pigmentos disazoicos, son en particular los de la fórmula (VI)



(VI)

35 en la que

A posee el significado antes descrito y

R11 y R12 son, independientemente uno de otro,

40 H, un halógeno, por ejemplo, F, Cl, Br ó I, un radical alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, o un radical alqueno de C₂-C₁₀, ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalqueno de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, o alcoxi de C₁-C₁₀, y

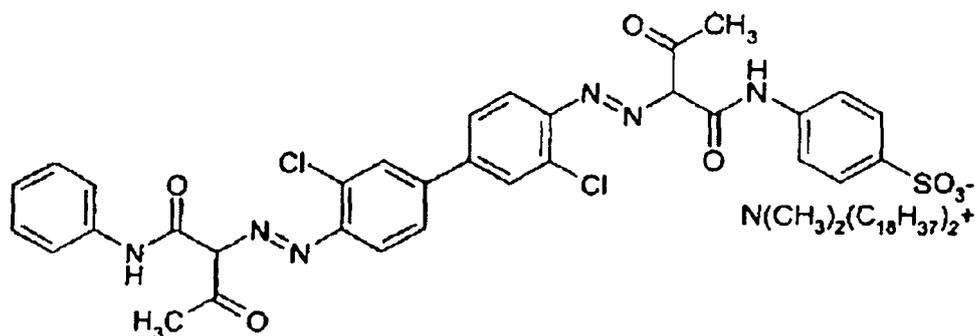
45 n significa 1 ó 2, de manera preferida 2,

con la condición de que por lo menos uno de los dos anillos terminales de fenilo en el radical A ha de estar sustituido con por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

50 La sal de amonio es formada de manera preferida por un ion de amonio cuaternario, el cual posee por lo menos una cadena de hidrocarburo lineal, saturada, con más que 6 átomos de carbono, en particular dos cadenas de hidrocarburo lineales, saturadas, en cada caso con más que 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, estearil-bencil- o (alquil de coco)-dimetil-bencil-amonio o -2,4-dicloro-bencil-amonio, hexadecil-, estearil, dodecil, octadecil- o cetil-trimetil-amonio, (alquil de grasa de sebo dihidrogenado)-, (di-alquil de coco)-, dioctadecil- o diestearil-dimetil-amonio dihidrogenados, oleíl- o coco-di(2-hidroxietyl)-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-hidroxi-propil)-octadecil-dimetil-amonio, metil-tri(2-octil)-amnio, N,N-di-(beta-estearoil-etyl)-N,N-dimetil-amonio, lauril-piridinio, 2-hidroxi-[5-cloro-, 5-isoocetil-, 5-terc.-butil- o n-nonil]-1,3-xililen-bispiridinio, 2-metoxi-5-isoocetil-1,3-xililen-bispiridinio, 2-hidroxi-5-isoocetil-1,3-xililen-bisquinolinio, 2-hidroxi-5-isoocetil-1,3-xililen-bisisoquinolinio o behenil-trimetil-amonio.

60 Los agentes dispersivos pigmentarios, que se derivan de pigmentos disazoicos, son conocidos y se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4.461.647.

Se prefieren en particular los agentes dispersivos pigmentarios de la fórmula (VII)



(VII).

Las formulaciones pigmentarias preparadas según el procedimiento conforme al invento se pueden aislar con los métodos usuales, por ejemplo, mediante filtración, decantación o centrifugación. De manera preferida, se filtra o se destila con vapor de agua. Los disolventes se pueden eliminar también mediante lavado. Las formulaciones pigmentarias conformes al invento pueden pasar a emplearse también como una torta de prensa preferiblemente acuosa, por regla general se trata, sin embargo, de sistemas sólidos, secados, que tienen una constitución pulverulenta, capaz de corrimiento, o se trata de granulados.

Después de la síntesis del pigmento en bruto, antes o después del acabado, o también después de la desecación, se pueden añadir otros agentes auxiliares, tales como, por ejemplo, agentes tensioactivos, agentes dispersivos no pigmentarios y pigmentarios, materiales de carga, agentes de ajuste, resinas, ceras, agentes antiespumantes, agentes antiestáticos, agentes contra el polvillo, agentes extendedores, agentes colorantes para el matizado, agentes conservantes, agentes retardadores de la desecación, aditivos para la regulación de la reología, agentes humectantes, agentes antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV, agentes fotoestabilizadores, o una combinación de éstos.

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

Como sustancias aniómicamente activas 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 alquencil-succínicos, (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfo-succinatos, alcano-sulfonatos, (ácido graso)-glutamatos, alquil-sulfo-succinatos, sarcosidas de ácidos grasos; ácidos grasos, por ejemplo los ácidos palmítico, esteárico y oleico; las sales de estas sustancias aniónicas y jabones, por ejemplo sales de metales alcalinos de ácidos grasos, ácidos nafténicos y ácidos resínicos, por ejemplo ácido abiético, resinas solubles en álcalis, por ejemplo 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-fenileno-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, o compuestos oxialquilados de aminas grasas, poli(oxialquilen)-aminas, poliaminas oxialquiladas, (amina grasa)-poliglicol-éteres, aminas primarias, secundarias o terciarias, por ejemplo alquil-aminas, cicloalquil-aminas o alquil-aminas ciclizadas, en particular de aminas grasas, di- y poliaminas derivadas de aminas grasas o de alcoholes grasos y de sus compuestos oxialquilados, imidazolininas derivadas de ácidos grasos, compuestos o resinas poli(aminoamídicos/as) o poli(amínicos/as), que tienen un índice de amina comprendido entre 100 y 800 mg de KOH por g del compuesto poli(aminoamídico) o poli(amínico), y sales de estas sustancias catiónicamente activas, tales como por ejemplo acetatos o cloruros.

Como sustancias no ionógenas y anfóteras entran en cuestión por ejemplo (amina grasa)-carboxi-glicinatos, óxidos de aminas, poliglicol-éteres de alcoholes grasos, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, betaínas, tales como (amida de ácido graso)-N-propil-betaínas, ésteres con ácidos fosfóricos de alcoholes alifáticos y aromáticos, alcoholes grasos o poliglicol-éteres de alcoholes grasos, compuestos etoxilados de amidas de ácidos grasos, aductos de alcoholes grasos y óxidos de alquilenos, y alquil-fenol-poliglicol-éteres.

Por el concepto de agentes dispersivos no pigmentarios se entienden unas sustancias que estructuralmente no se derivan de pigmentos orgánicos. Ellos se añaden como agentes dispersivos o bien ya durante la producción de los pigmentos, pero con frecuencia también durante la incorporación de los pigmentos en los medios de utilización, que se han de teñir, por ejemplo, al realizar la producción de barnices y tintas de impresión por dispersamiento de los pigmentos en los agentes aglutinantes correspondientes. Pueden ser sustancias poliméricas, por ejemplo poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliiminas, poliacrilatos, poliisocianatos, copolímeros de bloques a base de los mismos, copolímeros a base de los correspondientes monómeros o polímeros de una clase, que se han modificado con unos pocos monómeros de otra clase distinta. Estas sustancias poliméricas llevan grupos de anclaje polares tales

ES 2 326 334 T3

como por ejemplo grupos hidroxilo, amino, imino y amonio, grupos de ácidos carboxílicos y carboxilatos, grupos de ácidos sulfónicos y sulfonatos, o grupos de ácidos fosfónicos y fosfonatos, y pueden haber sido modificadas también con sustancias aromáticas no pigmentarias. Pueden ser agentes dispersivos no pigmentarios, además, también ciertas sustancias aromáticas modificadas químicamente con grupos funcionales, que no se derivan de pigmentos orgánicos.

5 Tales agentes dispersivos no pigmentarios son conocidos para un experto en la especialidad y en parte son obtenibles en el comercio (p.ej. Solsperse[®], de Avecia; Disperbyk[®], de Byk-Chemie, Efka[®], de Efka, SMA[®], de Sartomer). Se deben de mencionar a continuación de manera representativa algunos tipos, pero pueden pasar a emplearse en principio cualesquiera otras sustancias que se han descrito, por ejemplo productos de condensación a base de isocianatos y alcoholes, di- o polioles, amino-alcoholes o di- o poliaminas, polímeros de ácidos hidroxilo-carboxílicos, copolímeros de monómeros olefínicos o monómeros vinílicos, y ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus ésteres, 10 polímeros que contienen uretanos de monómeros etilénicamente insaturados, poliésteres modificados con uretanos, productos de condensación sobre la base de halogenuros cianúricos, polímeros que contienen compuestos nitroxílicos, 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 ácidos fosfóricos, polímeros que se derivan de triazina, poliésteres modificados, o agentes dispersivos que se derivan de sustancias aromáticas no pigmentarias. En tal caso estas estructuras fundamentales son modificadas adicionalmente de múltiples maneras, por ejemplo por reacción química con otras sustancias, que llevan grupos funcionales, o mediante una formación de sales.

Por materiales de carga o respectivamente por extendedores se entienden un gran número de sustancias de acuerdo con las normas DIN 55943 y DIN EN 971-1, por ejemplo, los diferentes tipos de talco, caolín, mica, dolomita, cal, sulfato de bario o dióxido de titanio.

Las formulaciones pigmentarias conformes 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, agentes colorantes para pinturas, tóneres y reveladores electrofotográficos, materiales para electretos, filtros cromáticos, así como tintas, tintas de impresión y simientes.

Materiales orgánicos de alto peso molecular, que se pueden pigmentar con las formulaciones pigmentarias conformes al invento son, por ejemplo, compuestos de celulosa, tales como, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, tales como etil-celulosa, nitrocelulosa, acetatos de celulosa o butiratos de celulosa, agentes aglutinantes naturales, tales como, por ejemplo, ácidos grasos, aceites grasos, resinas y sus productos de transformación, o resinas sintéticas, tales como compuestos policondensados, poliaductos, polímeros y copolímeros, tales como, por ejemplo, aminoplastos, en particular resinas de urea y formaldehído y de melamina y formaldehído, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos y resinas fenólicas, tales como novolacas o resoles, resinas de urea, polímeros vinílicos, tales como poli(alcoholes vinílicos), poli(vinil-acetales), poli(acetatos de vinilo), o poli(vinil-éteres), policarbonatos, poliolefinas, tales como un poliestireno, un poli(cloruro de vinilo), un polietileno o un polipropileno, poli(met)acrilatos y sus copolímeros, tales como poli(ésteres de ácido acrílico), o poli(acrilonitrilos), poliamidas, poliésteres, poliuretanos, resinas de cumarona, indeno e hidrocarburos, resinas epoxídicas, resinas sintéticas insaturadas (poliésteres, acrilatos) con los diferentes mecanismos de endurecimiento, ceras, resinas de aldehídos y cetonas, materiales de caucho vulcanizados, caucho, y sus derivados, y latexes, caseína, siliconas y resinas de siliconas; individualmente o en mezclas.

En este caso no tiene ninguna importancia el hecho de si los mencionados compuestos orgánicos de alto peso molecular se presentan en forma de masas plásticas, masas fundidas o en forma de soluciones para hilatura, dispersiones, barnices, materiales para pinturas o tintas de impresión. Según sea la finalidad de utilización, se manifiesta como ventajoso utilizar las formulaciones pigmentarias conformes al invento como una mezcla preparada (en inglés blend) o en forma de preparaciones o dispersiones.

Es objeto del presente invento también un material orgánico de alto peso molecular, que contiene una cantidad eficaz colorísticamente de una formulación pigmentaria conforme al invento.

Referido al material orgánico de alto peso molecular, que se debe de pigmentar, la formulación pigmentaria conforme al invento se emplea en la mayoría de los casos en una proporción de 0,01 a 30% en peso, de manera preferida de 0,1 a 15% en peso.

Las formulaciones pigmentarias conformes al invento se adecuan también 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 estireno y acrilato, de estireno y butadieno, de acrilato, de poliésteres y de fenoles, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, así como un polietileno y un polipropileno, 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 conformes al invento se adecuan 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 a base de, por ejemplo, un metal, madera, un material sintético, vidrio, un material cerámico, un hormigón, un material textil, papel o caucho.

ES 2 326 334 T3

Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento se adecuan como agentes colorantes en tintas para la impresión por chorros de tinta 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).

5 En las tintas para la impresión por chorros de tinta, las formulaciones pigmentarias conformes al invento pueden estar matizadas también con otros agentes colorantes tales como, por ejemplo, pigmentos y/o colorantes inorgánicos u orgánicos. Así, en este caso, ellas se utilizan en conjuntos de tintas, que se componen de tintas de color amarillo, magenta, cian y negro, las cuales contienen como agentes colorantes ciertos pigmentos y/o colorantes. Por lo demás, ellas se pueden utilizar en unos conjuntos de tintas, que contienen adicionalmente uno o varios de los denominados
10 “spot colors” (colores de motas) en los colores, por ejemplo, naranja, verde, azul, dorado y plata.

En este contexto, se prefiere un conjunto de tintas de impresión, cuya preparación de color negro contiene de manera preferida negro de carbono como agente colorante, en particular un negro de carbono de gas o de horno; cuya preparación de color cian contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los
15 pigmentos de ftalocianina, indantrona o triaril-carbonio, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Blue (azul) 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 16, Pigment Blue 56, Pigment Blue 60 o Pigment Blue 61; cuya preparación de color magenta contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de β -naftol, de naftol AS, azoicos enlazados, complejos con metales, de bencimidazolona, antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina,
20 perileno, tioíndigo, triarilcarbonio o dicetopirrololpirrol, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red (rojo) 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 38, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 177, Pigment
25 Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 207, Pigment Red 208, Pigment Red 209, Pigment Red 210, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 256, Pigment Red 257, Pigment Red 262, Pigment Red 263, Pigment Red 264, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Red 274, Pigment Violet (violeta) 19, Pigment Violet 23 o Pigment Violet 32; cuya preparación
30 de color amarillo contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina o perinona, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow (amarillo) 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 126,
35 Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 173, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 194, Pigment Yellow 196, Pigment Yellow 213 o Pigment Yellow 219; cuya preparación de color naranja contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos disazoicos, de β -naftol, de naftol AS, de bencimidazolona o de perinona,
40 en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Orange (naranja) 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 38, Pigment Orange 43, Pigment Orange 62, Pigment Orange 68, Pigment Orange 70, Pigment Orange 71, Pigment Orange 72, Pigment Orange 73, Pigment Orange 74 o Pigment Orange 81; cuya preparación de color verde contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Green (verde) 7 o Pigment
45 Green 36.

Adicionalmente, los conjuntos de tintas pueden contener todavía colorantes matizadores, de manera preferida escogidos entre el conjunto formado por C.I. Acid Yellow 17 y C.I. Acid Yellow 23; C.I. Direct Yellow 86, C.I. Direct Yellow 98 y C.I. Direct Yellow 132; C.I. Reactive Yellow 37; C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 74, C.I.
50 Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 155 y C.I. Pigment Yellow 180; C.I. Direct Red 1, C.I. Direct Red 11, C.I. Direct Red 37, C.I. Direct Red 62, C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Red 87, C.I. Direct Red 89, C.I. Direct Red 95 y C.I. Direct Red 227; C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 8, C.I. Acid Red 80, C.I. Acid Red 81, C.I. Acid Red 82, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 94, C.I. Acid Red 115, C.I. Acid Red 131, C.I. Acid Red 144, C.I. Acid Red 152, C.I.
55 Acid Red 154, C.I. Acid Red 186, C.I. Acid Red 245, C.I. Acid Red 249 y C.I. Acid Red 289; C.I. Reactive Red 21, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 35, C.I. Reactive Red 63, C.I. Reactive Red 106, C.I. Reactive Red 107, C.I. Reactive Red 112, C.I. Reactive Red 113, C.I. Reactive Red 114, C.I. Reactive Red 126, C.I. Reactive Red 127, C.I. Reactive Red 128, C.I. Reactive Red 129, C.I. Reactive Red 130, C.I. Reactive Red 131, C.I. Reactive Red 137, C.I. Reactive Red 160, C.I. Reactive Red 161, C.I. Reactive Red 174, C.I. Reactive Red 180 y C.I.
60 Reactive Red 241.

Las tintas para la impresión por chorros de tinta contienen, por lo general, en total de 0,5 a 15% en peso, de manera preferida de 1,5 a 8% en peso (calculado en seco) de la formulación pigmentaria conforme al invento. Las tintas en microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua y eventualmente una adicional sustancia hidrófoba (un mediador de interfases). Las tintas de microemulsión contienen, por lo general, de 0,5 a 15% en peso, de manera preferida de 1,5 a 8% en peso, de la formulación pigmentaria 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.

ES 2 326 334 T3

Las tintas para la impresión por chorros de tinta, basadas en disolventes (en inglés “solvent based”), contienen de manera preferida de 0,5 a 15% en peso de una formulación pigmentaria conforme al invento, de 85 a 99,5% en peso de un disolvente orgánico y/o compuestos hidrótopos.

5 Las tintas de fusión en caliente se basan en la mayoría de los casos en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que son sólidas a la temperatura ambiente y que se vuelven líquidas al calentarlas, estando situado 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 se componen p.ej. esencialmente de 20 a 90% en peso de una cera y de 1 a 10% en peso de una formulación pigmentaria conforme al invento. Además pueden estar contenidos de 0 a 20% en peso de un polímero adicional (como “disolvente del agente colorante”), de 0 a 5% en peso de agentes auxiliares dispersivos, de 0 a 20% en peso de agentes modificadores de la viscosidad, de 0 a 20% en peso de agentes plastificantes, de 0 a 10% en peso de un aditivo para conferir pegajosidad, de 0 a 10% en peso de un agente 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.

15 Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento son adecuadas también como agentes colorantes para filtros cromáticos, para la generación de color tanto aditiva como también para la subtractiva, tal como, por ejemplo, en sistemas electro-ópticos, tales como pantallas de televisión, LCD (en inglés “liquid crystal displays” = pantallas de cristales líquidos), en dispositivos acoplados a cargas (en inglés “charge coupled devices”), en pantallas de plasma o en pantallas electroluminiscentes, que pueden ser, por su parte, pantallas ferroeléctricas activas (en inglés “twisted nematic” = nemáticas torsionadas) o pasivas (en inglés “supertwisted nematic” = nemáticas super torsionadas) o diodos que emiten luz, así como agentes colorantes para tintas electrónicas (en inglés “electronic inks” o respectivamente “e-inks”) o para papeles electrónicos (en inglés “electronic paper”, o respectivamente “e-paper”).

25 En el caso de la producción de filtros cromáticos, a saber filtros cromáticos tanto reflectantes como transparentes, se aplican pigmentos en forma de una pasta o como fotomáscaras protectoras pigmentadas en apropiados agentes aglutinantes (acrilatos, ésteres acrílicos, poliimididas, poli(alcoholes vinílicos), epóxidos, poliésteres, melaminas, gelatinas, caseínas), sobre las respectivas piezas componentes de LCD (p.ej. TFT-LCD = Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays = presentadores visuales de cristal líquido con transistores en película delgada), o p.ej. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD = presentadores visuales de cristal líquido nemáticos (super) torsionados). Junto con una alta termoestabilidad, una condición previa para una pasta estable o bien para una fotomáscara pigmentada es también una alta pureza de los pigmentos. Además de esto, los filtros cromáticos pigmentados se pueden aplicar también mediante procedimientos de impresión por chorros de tinta u otros procedimientos de impresión apropiados.

35 Las formulaciones pigmentarias conformes al invento se distinguen por sus muy buenas propiedades colorísticas y reológicas, en particular por una alta estabilidad frente a la floculación, una fácil dispersabilidad, una buena reología, una alta fuerza cromática, transparencia y saturación (cromaticidad). Ellas se pueden dispersar fácilmente y hasta unas altas finuras en muchos medios de utilización tales como, por ejemplo, en barnices que contienen disolventes o que se basan en agua. En las aplicaciones de impresión por chorros de tinta, ellas confieren una alta fuerza cromática y una alta transparencia, en el caso de impresiones sobre papeles revestidos, ellas confieren un alto brillo así como una buena estabilidad en almacenamiento con una baja viscosidad de la tinta para impresión por chorros de tinta, que no muestra ninguna obstrucción de las boquillas.

45 En los siguientes Ejemplos, los datos porcentuales significan tantos por ciento en peso y las partes significan partes en peso, siempre y cuando que no se indique lo contrario.

Ejemplo de comparación 1

50 Se produjo un pigmento disazoico de la fórmula (I) de acuerdo con el Ejemplo del documento GB-A-2.239.254 mediante acoplamiento de un 2-amino-tereftalato de dimetilo diazotado con 1,4-bis(acetoacetilamino)benceno y un subsiguiente calentamiento a 150°C del pigmento en bruto resultante en dimetil-formamida durante 2 horas.

Ejemplo 1

55 La producción del pigmento en bruto de la fórmula (I) se efectúa de acuerdo con el documento GB-A-2.239.254 mediante acoplamiento de un 2-amino-tereftalato de dimetilo diazotado con bis(acetoacetilamino)benceno, pero sin ningún subsiguiente calentamiento en dimetil-formamida.

60 Se suspenden 6,25 partes de un copolímero de estireno y anhídrido de ácido maleico (SMA3000HNa® de Sartomer) y 6,25 partes de un agente dispersivo pigmentario de la fórmula (VII) con 1.350 partes de agua. La mezcla se agita durante varias horas. Luego se añaden 38,4 partes de hidróxido de sodio y 250 partes del pigmento en bruto y la mezcla se agita, hasta que se haya formado una suspensión homogénea. A continuación, se añaden 150 partes de o-diclorobenceno, y la suspensión se agita durante 1 hora bajo reflujo. El valor del pH se mantiene durante todo el proceso de acabado por encima de 10,5. Luego se elimina el disolvente desde la mezcla mediante destilación con vapor de agua. Se filtra y la torta de prensa se lava con agua desionizada hasta neutralidad del pH, se seca y a continuación se muele en un molino de rotores.

ES 2 326 334 T3

Ejemplo 2

Se procede análogamente al Ejemplo 1, con la diferencia de que se emplean 2,5 partes del agente dispersivo pigmentario de la fórmula (VII) y no se emplea nada de SMA3000HNa® (de Sartomer).

Ejemplo 3

Se procede análogamente al Ejemplo 2, con la diferencia de que se emplean 12,5 partes del agente dispersivo pigmentario de la fórmula (VII).

Ejemplo 4

Se procede análogamente al Ejemplo 2, con la diferencia de que se emplean 2,5 partes del agente dispersivo pigmentario de la fórmula (V) en lugar del agente dispersivo pigmentario de la fórmula (VII).

Ejemplo 5

Se procede análogamente al Ejemplo 4, con la diferencia de que se emplean 12,5 partes del agente dispersivo pigmentario de la fórmula (V).

Ensayo de las propiedades colorísticas de las formulaciones pigmentarias en un barniz alquídico y de melamina para curado en horno

Para la evaluación de las propiedades de la formulación pigmentaria en el sector de los barnices en sistemas de barnices exentos de agua, que se basan en disolventes, se escogió un barniz alquídico y de melamina (AM).

Determinación de la transparencia:

Para la determinación de la transparencia se mezclan en cada caso 6 partes de la formulación pigmentaria y 19 partes de un barniz para empastar, y a continuación se dispersan. Luego se introducen 50 partes de una mezcla de sobrebarnizado de resina alquídica y melamina, se homogeneiza y el barniz alquídico y de melamina (AM), resultante en este caso, se extiende sobre una tarjeta de ensayo.

El barniz para empastar tiene en este caso la siguiente composición:

50,0 partes de Vialkyd AC451n/70SNB (de UCB Resins and Additives)
50,0 partes de Solventnaphta, 1e
100 partes del barniz para empastar

La mezcla de sobrebarnizado de resina alquídica y de melamina, tiene en este caso la siguiente composición:

26,4 partes de Vialkyd AC451n/70SNB (de UCB Resins and Additives)
29,4 partes de Vialkyd AC451/60SNA (de UCB Resins and Additives)
35,8 partes de Maprenal MF600/55BIB (de UCB Resins and Additives)
2,17 partes de n-butanol
2,17 partes de Depanol I
1,86 partes de butil-diglicol
2,2 partes de Solventnaphta, 1e
100 partes de la mezcla de sobrebarnizado de resina alquídica y melamina,

ES 2 326 334 T3

La evaluación de la transparencia se efectúa a continuación visualmente:

	-VI	significativamente más cubriente
5	-V	esencialmente más cubriente
	-IV	manifiestamente más cubriente
	-III	apreciablemente más cubriente
10	-II	algo más cubriente
	-I	un poco más cubriente
15	/=/	aproximadamente igual que
	+I	un poco más transparente
	+II	algo más transparente
20	+III	apreciablemente más transparente
	+IV	manifiestamente más transparente
25	+V	esencialmente más transparente
	+VI	significativamente más transparente

Como patrón para la transparencia se utilizó el pigmento del Ejemplo de comparación 1.

30

Determinación de la fuerza cromática y de los valores de CIELAB:

35 Para la determinación de la fuerza cromática y de los valores de CIELAB se homogeneizan en cada caso 16 partes del barniz alquídico y de melamina, que se ha obtenido antes, con 3 partes de un barniz de color blanco, y se extiende sobre una tarjeta de ensayo. Después de curar en horno durante 20 minutos a 140°C, se determinan las propiedades colorísticas (la fuerza cromática y los valores de CIELAB L*, a*, b*, C y h) con ayuda de un fotómetro espectral CM-3700d de la entidad Minolta.

40

El barniz de color blanco tiene en este caso la siguiente composición:

45	52,63 partes	de una pasta de color blanco (de Standox GmbH, artículo 256013)
	24,13 partes	de Vialkyd AC451/60SNA (de UCB Resins and Additives)
	15,15 partes	de Maprenal MF600/55BIB (de UCB Resins and Additives)
50	0,7 partes	de BYK-331, al 1 % en Solventnaphta, 1e
	0,7 partes	de butil-diglicol
	1,4 partes	de diacetona-alcohol
55	2,8 partes	de Depanol I
	<u>2,49 partes</u>	<u>de Solventnaphta, 1e</u>
60	100 partes	de barniz de color blanco

Como patrón para la fuerza cromática se utilizó el pigmento del Ejemplo de comparación 1.

65

ES 2 326 334 T3

Los resultados se recopilan en la siguiente Tabla 1:

	Transparencia	Fuerza cromática	L*	a*	b*	C	h
Ejemplo de comparación 1	patrón	100 %	92,6	-3,7	50,1	50,3	94,3
Ejemplo 1	+VI	114 %	92,7	-4,9	57,4	57,6	94,8
Ejemplo 2	+II	118 %	93,0	-5,0	52,7	53,0	95,5
Ejemplo 3	+VI	125 %	92,8	-4,4	55,4	55,6	94,5
Ejemplo 4	+VI	122 %	92,8	-5,2	53,3	53,6	95,6
Ejemplo 5	/=/	115 %	92,9	-4,6	54,6	54,7	94,8

Las formulaciones pigmentarias conformes al invento se distinguen, en comparación con el pigmento obtenido en el Ejemplo de comparación 1, por una fuerza cromática muy alta, un tono de color claro y más verde, y sobre todo, por una pureza esencialmente más alta. Las formulaciones pigmentarias conformes al invento de los Ejemplos 1, 3 y 4 tienen además, con respecto al Ejemplo de comparación 1, una transparencia significativamente más alta.

Ensayo de las propiedades colorísticas de las formulaciones pigmentarias en un sistema acuoso de barnices de base

Determinación de la fuerza cromática y de los valores de CIELAB:

Para la determinación de la fuerza cromática y de los valores de CIELAB se mezclan en cada caso 1 parte de la formulación pigmentaria con 9 partes de un sistema acuoso de barniz de base, y a continuación se dispersa, resultando una mezcla para empastar. Para un aclaramiento a color blanco se homogeneizan en cada caso 2 partes de esta mezcla para empastar con 100 partes de una dispersión patrón de color blanco (pintura en dispersión de color blanco 236/14E, de Esser) y se extienden sobre una tarjeta de ensayo. A continuación, se determinan las propiedades colorísticas (la fuerza cromática y los valores de CIELAB L*, a*, b*, C y h) con ayuda de un fotómetro espectral CM-3700 de la entidad Minolta.

El sistema acuoso de barniz de base tiene en este caso la siguiente composición:

56,54 partes de etilenglicol
19,83 partes de agua desionizada
7,46 partes de @Igepal CO-360
12,67 partes de @Geropon WS-251
3,2 partes de @Tamol 731A
0,3 partes de Byk-018 Defoamer (antiespumante)
100 partes del sistema acuoso de barnices de base

Determinación de la transparencia:

Para la determinación de la transparencia se homogeneizan en cada caso 4 partes de la mezcla para empastar con 9 partes de agua destilada y 7 partes de un barniz de acrilato (@Viacryl SC 175 W/40) y se extienden sobre una tarjeta de ensayo. Como patrón para la fuerza cromática y la transparencia se utilizó el pigmento del Ejemplo de comparación 1. La evaluación de la transparencia se efectuó análogamente a la del barniz alquídico y de melamina, para curado en horno.

ES 2 326 334 T3

Los resultados se recopilan en la siguiente Tabla 2:

	Transparencia	Fuerza cromática	L*	a*	b*	C	H
Ejemplo de comparación 1	Patrón	100 %	93,8	-5,9	31,1	31,7	100,7
Ejemplo 1	+V	159 %	93,7	-7,1	37,2	37,9	100,9
Ejemplo 2	+V	173 %	93,8	-7,2	37,1	37,8	101,0
Ejemplo 3	+V	171 %	93,8	-6,9	38,4	39,1	100,2
Ejemplo 4	+V	152 %	93,9	-7,3	34,1	35,0	102,1
Ejemplo 5	+IV	128 %	93,8	-6,7	34,4	35,0	101,0

Las formulaciones pigmentarias conformes al invento se distinguen, en comparación con el pigmento obtenido en el Ejemplo de comparación 1 por una fuerza cromática muy alta, por una pureza significativamente más alta y por una transparencia desde manifiesta hasta esencialmente más alta.

Producción de las preparaciones de agentes colorantes:

La formulación pigmentaria se empasta en agua desionizada, o bien como un polvo o como una torta de prensa, en común con los agentes dispersivos citados a continuación, con el disolvente orgánico y con los otros aditivos, y luego se homogeneiza con un aparato disolvedor y se dispersa previamente. El subsiguiente dispersamiento fino se efectúa mediante enfriamiento con ayuda de un molino de perlas durante un período de tiempo de 3 horas. A continuación, la dispersión se ajusta con agua desionizada a la deseada concentración final de pigmento.

Las preparaciones de agentes colorantes descritas en los siguientes Ejemplos se produjeron según el procedimiento descrito precedentemente, utilizándose los siguientes componentes en las cantidades indicadas de tal manera que resulten 100 partes de la respectiva preparación de agente colorante y, las partes significan partes en peso.

Ejemplo de comparación A

- 20 partes del pigmento de la fórmula (I), producido correspondientemente al Ejemplo de comparación 1
- 2,5 partes de una resina de acrilato, sal de Na (agente dispersivo)
- 1,2 partes de un poli(etilenglicol)alquil-éter, sal de Na (agente dispersivo)
- 7,5 partes de propilenglicol
- 0,2 partes de un agente conservante
- resto agua

Ejemplo A

La producción de la preparación de agente colorante se efectuó análogamente al Ejemplo de comparación A, empleándose en lugar del pigmento de la fórmula (I), producido correspondientemente al Ejemplo de comparación 1, la formulación pigmentaria conforme al invento del Ejemplo 1.

Ejemplo B

La producción de la preparación de agente colorante se efectuó análogamente al Ejemplo de comparación A, empleándose en lugar del pigmento de la fórmula (I), producido correspondientemente al Ejemplo de comparación 1, la formulación pigmentaria conforme al invento del Ejemplo 3.

ES 2 326 334 T3

Ejemplo C

La producción de la preparación de agente colorante se efectuó análogamente al Ejemplo de comparación A, empleándose en lugar del pigmento de la fórmula (I), producido correspondientemente al Ejemplo de comparación 1, la formulación pigmentaria conforme al invento del Ejemplo 5.

Ensayo de las propiedades físicas de las preparaciones de agentes colorantes

Las preparaciones de agentes colorantes adecuadas para la impresión por chorros de tinta deben de cumplir una serie de propiedades físicas, así, por ejemplo, el tamaño medio de partículas D_{50} no debería sobrepasar un valor de 150 nm, de manera preferida de 100 nm, y la distribución de tamaños de partículas debería de ser lo más estrecha que sea posible. Los tamaños de partículas D_{25} , D_{50} y D_{75} de las preparaciones de agentes colorantes de los Ejemplos A hasta C y del Ejemplo de comparación A se determinaron con el método CHDF (en inglés "Capillary Hydrodynamic Fractionation" = fraccionamiento hidrodinámico capilar).

Los resultados se recopilan en la siguiente Tabla 3:

	D_{25} [nm]	D_{50} [nm]	D_{75} [nm]
Ejemplo de comparación A	105	195	291
Ejemplo A	51	81	125
Ejemplo B	46	67	104
Ejemplo C	56	103	174

Las preparaciones de agentes colorantes de los Ejemplos A hasta C, producidas a partir de las formulaciones pigmentarias conformes al invento poseen, con respecto a la preparación de agente colorante del Ejemplo de comparación A unos tamaños de partículas manifiestamente más pequeños.

Ensayo de las propiedades técnicas de impresión de las preparaciones de agentes colorantes

Evaluación de las propiedades técnicas de impresión:

A fin de evaluar las propiedades técnicas de impresión, a partir de las preparaciones de agentes colorantes de los Ejemplos A hasta C y del Ejemplo de comparación A se produjeron unas tintas de ensayo y se investigó su imprimibilidad con una impresora térmica de chorros de tinta.

Para la producción de las tintas de ensayo, primeramente las preparaciones de agentes colorantes se filtraron finamente a través de un filtro de $1 \mu\text{m}$, a fin de separar los materiales desprendidos por abrasión de los cuerpos de molienda y unas eventuales porciones gruesas. Después de esto, las preparaciones filtradas de agentes colorantes se diluyeron con agua y se mezclaron con otros alcoholes y polioles de bajo peso molecular, ajustándose el contenido de pigmentos a 5% en peso, referido a la tinta (100% en peso).

Evaluación de las propiedades físicas de las tintas de ensayo:

Unas tintas adecuadas para la impresión por chorros de tinta deberían de tener una serie de propiedades físicas. Por ejemplo, los tamaños de partículas deberían ser lo más pequeños que sean posibles (el valor D_{50} para muchos sistemas es $< 100 \text{ nm}$) con una distribución de tamaños de partículas simultáneamente estrecha a fin de impedir una obstrucción de las boquillas, y para conseguir unas impresiones por chorros de tinta con una alta transparencia y un alto brillo. Las tintas deberían poseer además una viscosidad lo más pequeña que sea posible (de manera preferida $< 5 \text{ mPas}$), la cual tampoco se modifique esencialmente en el caso de un almacenamiento a una temperatura aumentada o disminuida con respecto a la temperatura ambiente.

Viscosidad:

La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la entidad Haake (cono de titanio: $\varnothing 60 \text{ nm}$, 1°), investigándose la dependencia de la viscosidad con respecto de la velocidad de cizalladura en un intervalo comprendido entre 0 y 700 s^{-1} . Los valores de la viscosidad indicados en la Tabla 4 se midieron a una velocidad de cizalladura de 400 s^{-1} . Para la evaluación de la estabilidad en almacenamiento de las tintas de ensayo se midió la viscosidad (1) directamente después de la producción de la tinta de ensayo, (2) después de un almacenamiento durante una semana a 60°C y (3) después de un almacenamiento durante cuatro semanas a 60°C .

ES 2 326 334 T3

La medición de los tamaños de partículas D_{25} , D_{50} y D_{75} de las tintas de ensayo se efectuó análogamente a la de las preparaciones de agentes colorantes.

5 Los resultados se recopilan en la siguiente Tabla 4:

	Viscosidad [mPas]			D_{25} [nm]	D_{50} [nm]	D_{75} [nm]
	fresca	7 días / 60°C	28 días/ 60°C			
10 Tinta de ensayo del Ejemplo de comparación A	5,2	43,0	sólida	91	175	255
15 Tinta de ensayo del Ejemplo A	4,5	3,8	3,6	51	77	125
20 Tinta de ensayo del Ejemplo B	4,1	3,7	3,7	51	81	132
25 Tinta de ensayo del Ejemplo C	4,5	4,0	4,3	57	95	161

30

Con la impresora i560 (de Canon) se imprimieron imágenes de ensayo sobre papeles normales usuales en el comercio (papeles para copadoras) y sobre papeles especiales (de calidad óptima = premium). La evaluación de la imagen impresa en lo que se refiere a la calidad y la bondad de la imagen impresa se efectuó mediante una consideración visual.

35

Medición del brillo:

40 Para la medición del brillo se imprimieron las tintas de ensayo con la impresora i560 (de Canon) en una impresión por toda la superficie sobre un papel Premium Glossy de la entidad Epson y se midió el brillo con ayuda de un aparato de medición del brillo de la entidad Byk Gardner en un ángulo de 20° o respectivamente de 60° .

45 Los resultados se recopilan en la siguiente Tabla 5:

	Brillo a 20°	Brillo a 60°
50 Tinta de ensayo del Ejemplo de comparación A	40	72
55 Tinta de ensayo del Ejemplo A	93	110
Tinta de ensayo del Ejemplo B	96	115
Tinta de ensayo del Ejemplo C	80	114

60

Las tintas de ensayo producidas a partir de las preparaciones de agentes colorantes conformes al invento de los Ejemplos A hasta C poseen unos pequeños tamaños de partículas ($D_{50} < 100$ nm), una baja viscosidad (< 5 mPas) y muestran un muy buen comportamiento de impresión. En particular, resultan una alta confiabilidad de la respectiva tinta de ensayo en el desarrollo de la impresión (un muy buen comportamiento de impresión, ninguna obstrucción de las boquillas) y una imagen muy uniforme de la impresión con una excelente calidad sobre los diferentes papeles utilizados. Las impresiones de las tintas de ensayo producidas a partir de las preparaciones de agentes colorantes conformes al invento de los Ejemplos A hasta C sobre un papel no revestido (en inglés "plain paper") muestran, con

65

ES 2 326 334 T3

respecto a la tinta de ensayo del Ejemplo de comparación A, una alta densidad óptica, y sobre un papel Premium Glossy, muestran un brillo muy alto.

5 Las tintas de ensayo producidas a partir de las preparaciones de agentes colorantes conformes al invento de los Ejemplos A hasta C cumplen, por consiguiente, de una manera sobresaliente los requisitos planteados en la impresión por chorros de tinta.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

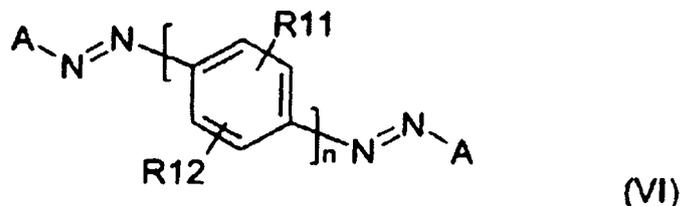
60

65

REIVINDICACIONES

1. Formulación pigmentaria sobre la base de un C.I. Pigment Yellow 155, que contiene de 0,1 a 50% en peso, referido al peso del C.I. Pigment Yellow 155, de por lo menos un agente dispersivo pigmentario escogido entre el conjunto formado por los pigmentos mono- o disazoicos sustituidos con por lo menos un grupo de ácido sulfónico, **caracterizada** porque

el agente dispersivo pigmentario es un compuesto de la fórmula (VI) o (II)



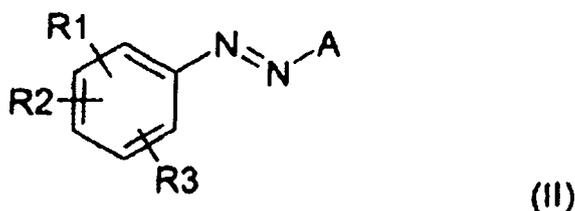
en la que

R11 y R12 son, independientemente uno de otro,

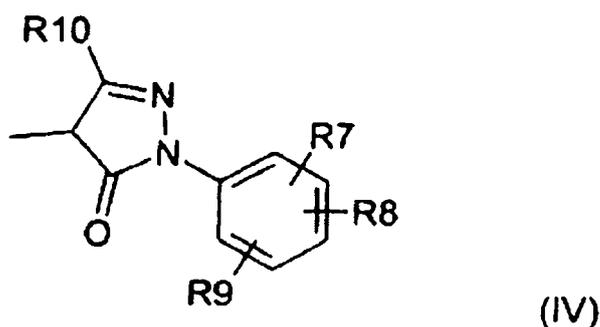
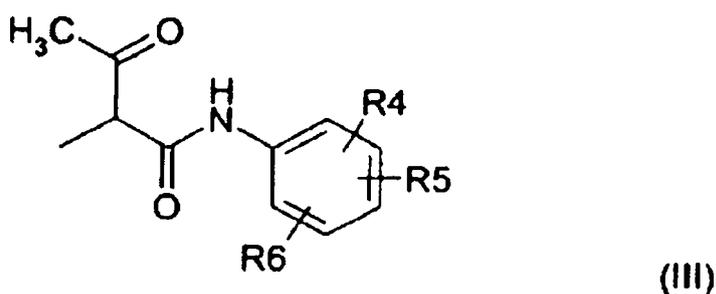
H, halógeno, un radical alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, o un radical alquenilo de C₂-C₁₀, ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalquenilo de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, o alcoxi de C₁-C₁₀, y

n significa 1 ó 2, de manera preferida 2,

con la condición de que por lo menos uno de los dos anillos terminales de fenilo en el radical A ha de estar sustituido con por lo menos un grupo de ácido sulfónico.



en la que A representa un radical de la fórmula (III) o (IV)



en las que

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 y R9 son, independientemente unos de otros, H, un halógeno, SO₃M, un radical alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, o un radical alqueno de C₂-C₁₀, ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalqueno de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, arilo, ariloxi, aril-alquilo de C₁-C₄, hetarilo, hetariloxi, hetaril-alquilo de C₁-C₄ o alcoxi de C₁-C₁₀,

R10 es H, COOM, COO-alquilo de C₁-C₁₀, un radical alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, sustituido o sin sustituir, o un radical cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, y

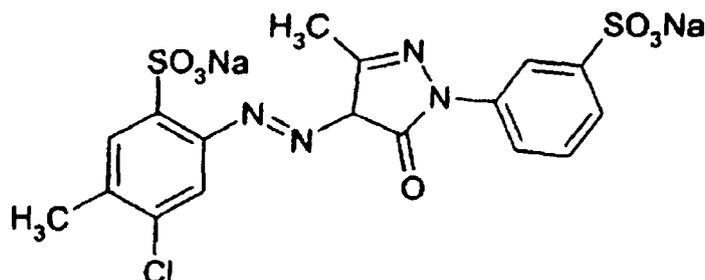
M significa H, un catión metálico univalente, NH₄⁺, un ion de amonio secundario, terciario o cuaternario,

con la condición de que por lo menos uno de los dos anillos de fenilo ha de estar sustituido por lo menos con un grupo de ácido sulfónico;

y se prepara mediante el recurso de que un pigmento en bruto PY 155 se calienta a una temperatura de más que 60°C en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico con un punto de ebullición de más que 100°C, a un valor alcalino del pH, y en presencia de 0,1 a 50% en peso, referido al peso de C.I. Pigment Yellow 155, del agente dispersivo pigmentario.

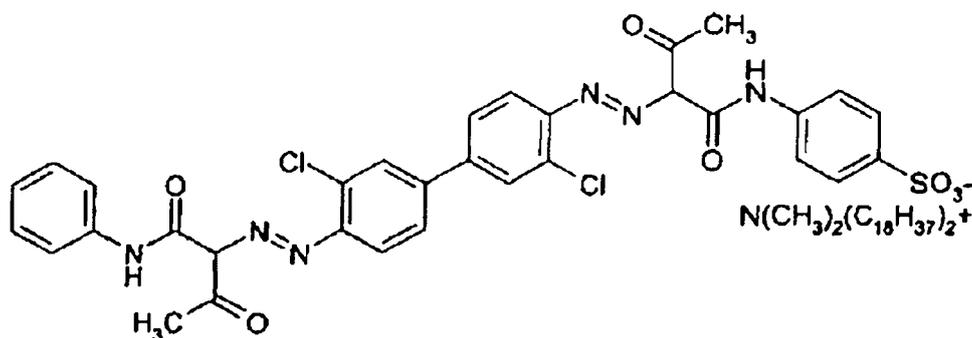
2. Formulación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene de 0,5 a 20% en peso del agente dispersivo pigmentario.

3. Formulación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el agente dispersivo pigmentario es un compuesto de la fórmula (V)



(V).

4. Formulación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el agente dispersivo pigmentario es un compuesto de la fórmula (VII)



(VII).

5. Procedimiento para la producción de una formulación pigmentaria de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque un pigmento en bruto PY 155 se calienta a una temperatura de más que 60°C en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico con un punto de ebullición de más que 100°C, a un valor alcalino del pH, y en presencia de 0,1 a 50% en peso, referido al peso del C.I. Pigment Yellow 155, del agente dispersivo pigmentario.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el disolvente orgánico es un disolvente aromático.

ES 2 326 334 T3

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, **caracterizada** porque el disolvente orgánico se escoge entre el conjunto formado por clorobenceno, bromobenceno, los diclorobencenos y los triclorobencenos.

5 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque se calienta a una temperatura de más que 90°C.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque el valor del pH es mayor que o igual a 9.

10 10. Utilización de una formulación pigmentaria de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular, por ejemplo de materiales sintéticos, resinas, barnices, agentes colorantes para pinturas, tóneres y reveladores electrofotográficos, materiales para electretos, filtros cromáticos, así como de tintas, tintas de impresión y simientes.

15 11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada** porque la tinta es una tinta para la impresión por chorros de tinta.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65