



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 411**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04766816 .5**

96 Fecha de presentación : **17.09.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1664204**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Composiciones de pigmento reflectoras de IR.**

30 Prioridad: **26.09.2003 US 506282 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Bäbler, Fridolin**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 411 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

Composiciones de pigmento reflectoras de IR

- 5 La presente invención se relaciona con composiciones de pigmento reflectoras de IR, con métodos para su preparación y con aplicaciones.

10 Los pigmentos de efecto, también conocidos como pigmentos de brillo o de lustre, son bien conocidos como pigmentos que producen efectos de color únicos. Las propiedades ópticas de los pigmentos de efecto están gobernadas por el fenómeno de reflexión y/o de interferencia. En particular, los terminados que contienen un pigmento de efecto producen un “efecto aleteo” por medio del cual cambian las características de color del terminado dependiendo del ángulo de visión. En general, cuando un cambio en el ángulo de visión resulta en un cambio en la luminosidad, el efecto se denomina como “aleteo de luminosidad” y cuando el cambio es en matiz, el efecto se denomina como “aleteo de color”.

15 Debido a sus características únicas de color, el mercado para pigmentos de efecto está creciendo en usos tales como cosméticos, tintas, plásticos y pinturas, y especialmente pinturas para automóviles. Los pigmentos de efecto rápido para el clima se emplean actualmente en grandes cantidades en la industria de pinturas para automóviles.

- 20 Los pigmentos reflectores de IR son conocidos en el mercado y se usan en la industria militar, de la construcción, de tintas, plásticos y de recubrimientos. Su demanda va en aumento.

25 Los pigmentos inorgánicos reflectores de IR tales como el Pigmento Negro C.I. 30, una espinela formulada principalmente con níquel, manganeso, cromo y hierro, y un Pigmento Verde C.I. 17, una hematita negra verde de cromo, han sido conocidos durante muchos años y se han hecho muy populares. Aunque algunos de estos pigmentos poseen una alta reflectancia de IR, tienen inconvenientes como baja resistencia del color, abrasividad, y problemas de toxicidad.

30 La literatura también describe pigmentos orgánicos reflectores de IR. En particular ciertos pigmentos de diimida del ácido perileno tetracarboxílico muestran un comportamiento favorable de reflexión de IR cuando se utilizan como un pigmento negro o componente de sombreado para camuflaje militar y otros propósitos. Tales pigmentos de diimida del ácido perileno tetracarboxílico están descritos en las Patentes Alemanas DE 24 51780 B1 y DD 301 159 C.

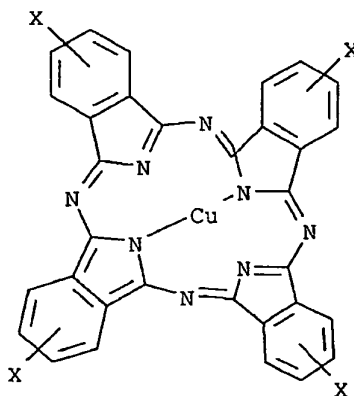
35 La Patente Alemana DD 296.298 C describe mezclas de pigmento verde oscuro para camuflaje que contienen imida del ácido perileno tetracarboxílico-bis- N,N'-2-aminoetilo y/o 5,5-dicloro índigo.

40 La Patente Estadounidense No. 5.540.998 se relaciona con una composición de recubrimiento que actúa como capa protectora contra el calentamiento solar que consiste principalmente de dos o más de los pigmentos orgánicos seleccionados entre pigmentos rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul y púrpura de tal manera que produzcan un color de baja luminosidad, particularmente negro acromático, por medio de una mezcla aditiva en un vehículo resistente al clima y una estructura recubierta con dicha composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento que actúa como capa protectora contra el calor es capaz de recubrir el exterior de dicha estructura expuesta directamente al sol y de evitar un aumento de la temperatura interior. Tal composición seleccionada muestra una cierta reflexión del IR y puede ser utilizada como capa protectora contra el calentamiento solar. El uso de Pigmento Violeta C.I. 29, una diimida del ácido perileno tetracarboxílico como componente de un pigmento para tal aplicación no se menciona.

50 WO 03/080742 describe una composición de pigmento negro molida en forma conjunta que contiene una mezcla de 2 a 98 partes en peso de un pigmento verde de ftalocianina de cobre halogenada y de 2 a 98 partes en peso de al menos un segundo pigmento orgánico que no es un pigmento verde de ftalocianina de cobre halogenada, y donde la composición del pigmento tiene un área superficial específica por debajo de 50 m²/g. Tales composiciones de los pigmentos son diferentes de aquellas de la presente invención. Sin embargo, tienen la desventaja de que se requiere una etapa de molienda para su preparación. Adicionalmente, presentan diferentes tonos de color cuando se diluyen con pigmentos blancos, metálicos o de efecto.

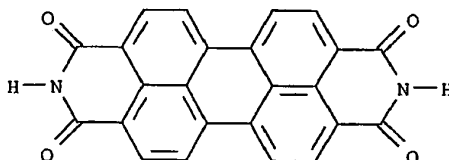
La presente invención se relaciona con el descubrimiento sorprendente de que mezclas seleccionadas de ftalocianina de cobre halogenada con Pigmento Violeta C.I. 29, una diimida del ácido perileno tetracarboxílico tienen un *tonalidad* negro y puede generar coloraciones reflectoras de IR cuando se aplican en recubrimientos, tintas o plásticos, y en particular, cuando se aplica junto con pigmentos de efecto tales como mica nacarada.

La presente invención se relaciona con una composición de pigmento, que incluye de 20 a 80 partes en peso de una ftalocianina de cobre halogenada de la fórmula I



(I)

en donde X es cloro y/o bromo y su número por ciclo aromático es de 1 a 4, y 20 a 80 partes en peso de Pigmento Violeta C.I. 29, una diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula II



(II)

en donde las partes en peso de la ftalocianina de cobre halogenada de la fórmula I y una diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula II suman un total de 100 partes en peso, y cuya composición se caracteriza por un espectro de reflexión de IR con una pendiente positiva en el rango de longitud de onda entre 800 y 900 nm cuando se incorpora como un agente de coloración en recubrimientos o en plásticos.

Preferiblemente, la composición de pigmento reflectora de IR incluye aproximadamente de 25 a 70 partes en peso de la ftalocianina de cobre halogenada de fórmula (I) y aproximadamente de 30 a 75 partes en peso de la diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula (II), más preferiblemente aproximadamente de 35 a 65 partes en peso del Pigmento Verde C.I. 7 como la ftalocianina de cobre halogenada de fórmula (I) y aproximadamente de 35 a 65 partes en peso del Pigmento Violeta C.I. 29 como la diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula (II); en cada caso la suma de las partes en peso de los correspondientes componentes del pigmento es de 100.

Preferiblemente, la composición del pigmento reflectora de IR incluye pigmentos verdes de ftalocianina de cobre halogenada tales como la ftalocianina de cobre clorada, el Pigmento Verde C.I. 7 y la ftalocianina de cobre bromada, el Pigmento Verde C.I. 36, o una mezcla de los mismos. Incluso se prefiere más cuando la composición del pigmento reflectora de IR incluye al Pigmento Verde C.I. 7 como pigmento de ftalocianina de cobre halogenada.

Las composiciones de pigmento de la invención muestran propiedades sobresalientes del pigmento y son idealmente adecuadas para ser usadas como composiciones reflectoras de IR. Sorprendentemente, cuando se

incorporaron en mezclas con pigmentos de efecto, tales como la mica nacarada, las composiciones son negras con únicamente un aleteo de color ligeramente azulado o rojizo, dependiendo de la clase del pigmento nacarado, y muestran una reflexión mejorada del IR. Por lo tanto, además de sus propiedades reflectoras de IR tales composiciones tienen propiedades de color únicas y debido a su color negro distintivo, ofrecen nuevas oportunidades de diseño.

El Pigmento Violeta C.I. 29 es bien conocido y se encuentra comercialmente disponible como pigmento de diimida del ácido perileno tetracarboxílico. Aunque se pueden utilizar tamaños de partícula medianos y grandes del pigmento de diimida del ácido perileno tetracarboxílico con un área superficial específica en el rango de 10 a 40 m²/g para la composición del pigmento de la invención reflectora de IR, se utiliza preferiblemente un pigmento de tamaño de partícula pequeño con un área superficial específica por encima de 40 m²/g, se utiliza más preferiblemente por encima de 50 m²/g como componente para la composición de pigmento de la invención.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de nuevas composiciones de pigmento, que ofrecen la posibilidad de crear nuevos tonos de color cuando se las aplica solas o en mezcla con otros pigmentos orgánicos, inorgánicos o de efecto, y que tienen la ventaja adicional de ser reflectoras del IR. Con el propósito de medir el espectro de reflexión, se incorpora primero el pigmento de la invención en un sustrato, tal como el sistema de pintura de capa base/capa transparente descrito en el Ejemplo 4A. Se mide luego el espectro de reflexión del sustrato pigmentado tal como el panel recubierto o una lámina plástica pigmentada. Se miden los espectros de reflexión en forma "completamente oculta", lo cual significa que se pigmenta el sustrato hasta tal grado que no puede observarse color de fondo. En forma "completamente oculta" no es posible ver el color de fondo de un panel recubierto o el color de fondo a través de una lámina plástica pigmentada.

La forma completa de los espectros de reflexión es característica del pigmento de la invención independientemente del sustrato dentro del cual se incorpora el pigmento. Sin embargo, el porcentaje de reflectancia a cualquier longitud de onda particular variará dependiendo del sustrato.

Los sustratos apropiados incluyen lacas, tintas, composiciones de recubrimiento, y plásticos. Las composiciones de recubrimiento especialmente apropiadas incluyen los sistemas de capa base/capa transparente convencionalmente utilizados en la industria automotriz. Los plásticos especialmente apropiados incluyen los haluros de polivinilo, especialmente cloruro de polivinilo, y poliolefinas, por ejemplo polietileno y polipropileno de baja densidad o de baja densidad lineal o de alta densidad.

Un espectro de reflectancia *tonalidad* es el espectro de reflectancia observado cuando el pigmento de la invención es el único pigmento utilizado para colorear el sustrato.

Los sistemas de recubrimiento de capa base/capa transparente, tales como aquellos utilizados en la industria automotriz, son sustratos importantes para la composición del pigmento de la invención. Cuando se incorporan en un sistema de pintura de capa base/capa transparente en forma completamente oculta en un matiz de color *tonalidad*, la ftalocianina de cobre halogenada, el Pigmento Verde C.I. 7 muestra un pico de reflexión pequeño en el rango visible a 500 nm y la reflexión del IR se inicia con una pendiente positiva en 800 nm alcanzando alrededor del 15 al 18% en el rango de longitud de onda de 500 nm e iniciando una reflexión del IR con una pendiente positiva en 800 nm alcanzando alrededor del 15 al 18% en el rango de longitud de onda de 950 a 2500 nm. El panel de capa base clara/capa clara del *tonalidad* del Pigmento Violeta C.I. 29 muestra una reflexión únicamente de 4 a 5% en el rango de longitud de onda de 400 a 600 nm, comenzando con una pendiente positiva a 630 nm, alcanzando una reflexión únicamente de 11,5% a 100 nm. Sorprendentemente, la composición del pigmento negro de la invención preparada de acuerdo con el presente Ejemplo 1, que contiene 50 por ciento en peso del Pigmento Verde C.I. 7 y 50% en peso del Pigmento Violeta C.I. 29 no muestra un pico de reflexión a 500 nm, una reflexión únicamente de 5 a 6% en el rango visible de 400 a 650 nm, seguido por una pendiente positiva entre 800 a 900 nm y alcanzando un máximo de alrededor de 20% a 950 - 1000 nm (ver la Fig. 1).

Inesperadamente, las composiciones de la invención muestran una fuerte reflexión del IR en el rango de 700 a 2000 nm cuando se incorpora con pigmentos comercialmente disponibles de mica nacarada como se describe más explícitamente en los siguientes ejemplos de patentes. Por ejemplo la composición del pigmento de la invención

preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 muestra una fuerte reflexión del IR superior al 50% en el rango de longitudes de onda de 1000 a 1400 nm cuando se aplica en una pintura para automóvil en una relación de mezcla de 1:1 con mica color rojizo (Pigmento Afflair 9504 SW Rojo de la MEARL Corporation, ver la Fig. 2).

- 5 En comparación con otros pigmentos reflectores de IR conocidos, tales como el Pigmento Negro C.I. 15 inorgánico o el Pigmento Verde C.I. 17, las mezclas de la composición del pigmento de la invención con mica nacarada muestran un espectro de reflexión favorable con una pendiente positiva más pronunciada en el rango de longitud de onda de 700 a 1000 nm.
- 10 Adicionalmente, la composición del pigmento de la invención muestra un color negro rebajado, cuando se lo incorpora con tales micas nacaradas. La oscuridad de tal coloración es comparable al negro de carbono rebajado con los correspondientes pigmentos de mica. Sin embargo, tales mezclas de negro de carbono/mica nacarada muestran tan poca reflexión del IR en el rango de 700 a 2500 nm como el mismo negro de carbono (ver las Figuras 4 a 6).
- 15 Simplemente mezclando una ftalocianina verde de cobre halogenada con el Pigmento Violeta C.I. 29, se generan composiciones de pigmento reflectoras del IR de la invención. De este modo, no se requieren procesos de molienda o amasado costosos y demorados. Sin embargo, también se pueden generar las composiciones de pigmento reflectoras del IR de la invención por medio de un proceso de molienda seca o húmeda en presencia de aditivos. Se
- 20 prefiere cuando se genere la composición de pigmento negro reflectora del IR de la invención que la mezcla sea mezclada conjuntamente opcionalmente en presencia de aditivos por medio de un proceso de molienda seco o húmedo. Incluso se prefiere aún más cuando se genere la composición de pigmento negro reflectora del IR de la invención que la mezcla sea mezclada conjuntamente por medio de un proceso de mezcla sea.
- 25 Como se ilustra en los ejemplos acompañantes, una formulación *tonalidad* produce generalmente un fuerte recubrimiento negro. Tales pigmentos negros son pigmentos ideales de efecto adjunto cuando se los aplica con pigmentos de efecto y por lo tanto benéficos para aplicaciones de protección contra la luz.
- 30 La preparación de las ftalocianinas verdes de cobre halogenadas, por ejemplo el Pigmento Verde C.I. 7, la ftalocianina de cobre clorada, es bien conocida en la industria y varios productores de pigmentos las elaboran. Una forma interesante particular para la presente invención es IRAGALITE Verde 2180, de Ciba Specialty Chemicals, un Pigmento Verde C.I. 7 de tamaño de partícula pequeño con un tamaño promedio de partícula de pigmento por debajo de 0,2 μm medido por medio de un micrógrafo de electrones.
- 35 Las mezclas del pigmento de la invención se preparan mezclando suspensiones acuosas de los correspondientes componentes del pigmento en las proporciones deseadas. Preferiblemente se mezclan en su forma en polvo, opcionalmente en presencia de aditivos, en cualquier equipo adecuado tal como un contenedor cerrado, que rueda sobre un engranaje de rodillo o se agita en un agitador. Mezcladores adecuados son también el mezclador TURBULA de W. Bachofen, Basilea, Suiza, o el P-K TWIN-SHELL INTENSIFIER BLENDER de Patterson-Kelley
- 40 Division, East Stroudsburg, PA, u otros mezcladores verticales u horizontales comercialmente disponibles.
- De este modo, las composiciones del pigmento de la invención pueden ser preparadas por medio de un proceso económico y ambientalmente amistoso en un equipo disponible y con alto rendimiento.
- 45 Preferiblemente, el método para preparar una composición de pigmento negro que refleja el IR comprende la mezcla de polvos de pigmento secos de la ftalocianina de cobre halogenada y la diimida del ácido perileno tetracarboxílico, opcionalmente en presencia de aditivos, en un mezclador horizontal o vertical.
- 50 Con el propósito de mejorar adicionalmente las propiedades de la composición del pigmento de la invención en donde se combina la mezcla en presencia de un aditivo seleccionado del grupo que consiste de agentes que mejoran la textura, agentes antifloculantes, agentes para mejorar la reología o extensores y mezclas de los mismos y se añaden opcionalmente antes, durante o después del proceso de mezcla.

El agente para mejoramiento de la textura, el antifloculante, el agente para mejorar la reología y/o el extensor se incorporan preferiblemente en las presentes composiciones de pigmento en una cantidad de 0,05 a 30 por ciento, más preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso, con base en los pesos combinados de la mezcla del pigmento.

5 Los agentes mejoradores de la textura son especialmente útiles como un componente adicional, que mejora las propiedades de la composición de pigmento negro. Los agentes adecuados que mejoran la textura incluyen ácidos grasos que tienen al menos 12 átomos de carbono, y amidas, ésteres o sales de ácidos grasos. Típicamente, los agentes que mejoran la textura derivados de ácidos grasos incluyen ácidos grasos tales como ácido esteárico o ácido behénico, y aminas grasas tales como lauril amina, o estearilamina. Además, los alcoholes grasos o los alcoholes grasos etoxilados, dioles como los 1,2-dioles alifáticos tales como el 1,2-dodecanodiol o polioles como polivinilalcohol y aceite de soja epoxidado, ceras, ácidos resínicos y sales de ácidos resínicos son agentes adecuados mejoradores de la textura. Los ácidos de colofonía y las sales ácidas de colofonía son agentes mejoradores de la textura especialmente adecuados.

15 Los agentes antifloculantes, que pueden actuar también como agentes mejoradores de reología, por ejemplo derivados de ftalocianina de cobre, derivados de quinacridona o de dihidroquinacridona, son conocidos en la industria de los pigmentos. Preferiblemente, el aditivo es ácido monosulfónico de quinacridona o una sal de aluminio del ácido monosulfónico de quinacridona o 3,5-dimetilpirazol-1-metil quinacridona, o una mezcla de los mismos.

20 Generalmente, la composición del pigmento reflector del IR de la invención se caracteriza por tener un croma C* de acuerdo a lo medido por los valores de espacio de color C.I.E. en un *tonalidad* menor a 3, preferiblemente menor a 2,5 de acuerdo a lo medido sobre un panel recubierto con un recubrimiento esmaltado acrílico o poliésterico de espesor de la película seca de $35 \pm 10 \mu\text{m}$ y pigmento hasta una proporción en peso de aglomerante de 0,5.

25 Típicamente, los pigmentos en la composición del pigmento negro reflectante de IR tienen un tamaño de partícula menor a 10 micrones, más preferiblemente en el rango de 0,001 a 3 micrones, y lo más preferible de 0,002 a 0,2 micrones.

30 Inesperadamente, las mezclas de pigmento de la invención muestran características de absorción y de reflexión en el rango de longitud de onda IR y visible y características únicas de color cuando se incorporan en sustratos de alto peso molecular.

Las composiciones de pigmento de la invención son adecuadas para ser usadas como pigmentos para colorear un sustrato sólido o líquido, preferiblemente un material orgánico de alto peso molecular.

35 Los ejemplos de materiales orgánicos de alto peso molecular que pueden ser coloreados o pigmentados con las composiciones de pigmento negro de la invención son éteres de celulosa y ésteres tales como etil celulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa, butirato de celulosa, resinas naturales o resinas sintéticas tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de urea/formaldehído y melamina/formaldehído, resinas alquídicas, plásticos fenólicos, policarbonatos, poliolefinas, poliestireno, cloruro de polivinilo, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, caucho, caseína, silicona y resinas de silicona, solas o en mezclas. Preferiblemente, los materiales de alto peso molecular tienen un peso molecular en el rango de 10^3 a 10^8 g/mol.

45 Preferiblemente, el material orgánico de alto peso molecular es una pintura industrial o para automóviles, una tinta, una tinta de seguridad, un polvo o un sistema de recubrimiento curado por UV/EB.

50 Los anteriores materiales orgánicos de alto peso molecular pueden estar solos o como mezclas en la forma de plásticos, fundidos o de soluciones de hilatura, barnices, pinturas o tintas para impresión. Las composiciones de pigmento de la invención se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 30 por ciento en peso, con base en el material orgánico de alto peso molecular que va a ser pigmentado.

La pigmentación de los materiales orgánicos de alto peso molecular con las composiciones de pigmento negro de la invención se lleva a cabo por ejemplo por medio de la incorporación de tal composición, opcionalmente en la forma de una mezcla concentrada de pigmentos, en los sustratos utilizando molinos de rodillo, máquinas mezcladoras o de

5 molienda. El material pigmentado es luego llevado a la forma final deseada por medio de métodos ya conocidos, por ejemplo calandrado, moldeo, extrusión, recubrimiento, hilado, fundición, o por moldeo por inyección. A menudo es deseable incorporar plastificantes dentro de los compuestos de alto peso molecular antes del procesamiento con el propósito de producir moldes no frágiles o para disminuir su fragilidad. Los plastificantes adecuados son por ejemplo ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebácico. Los plastificantes se pueden incorporar antes o después de convertir la composición en los polímeros.

10 Las composiciones de pigmento de la invención son adecuadas como colorantes en polvo y materiales de recubrimiento en polvo, especialmente en materiales de recubrimiento en polvo que pueden ser esparcidos electrocinéticamente o triboeléctricamente que son utilizados para recubrir las superficies de artículos elaborados, por ejemplo, de metal, de madera, de plástico, de vidrio, de cerámica, de concreto, de material textil, papel o caucho. Como resinas de recubrimiento en polvo típicamente se utilizan resinas epóxicas, resinas poliéstericas que contienen hidroxilo y carboxilo, resinas de poliuretano y resinas acrílicas junto con endurecedores habituales. También se utilizan combinaciones de resinas. Por ejemplo, se usan frecuentemente resinas epóxicas en combinación con resinas poliéstericas que contienen hidroxilo y carboxilo. Los ejemplos de componentes endurecedores típicos (dependiendo del sistema de resina) son anhídridos ácidos, imidazoles y también dicianidamida y sus derivados, isocianatos bloqueados, bisaciluretanos, resinas fenólicas, y resinas de melamina, triglicidil isocianuratos, oxazolinas y ácidos dicarboxílicos.

20 Además, las composiciones de pigmento de la invención son adecuadas como colorantes en tintas para inyección en base acuosa y no acuosa y también en aquellas tintas que operan de acuerdo con el proceso de fundición en caliente.

25 Tales tintas para impresión son, por ejemplo, una dispersión en forma líquida o de pasta que incluye pigmentos, aglutinantes y también opcionalmente disolventes y/o opcionalmente agua y aditivos. En una tinta líquida para impresión, el aglutinante y, si procede, los aditivos se disuelven generalmente en un disolvente. Las viscosidades habituales en el viscosímetro Brookfield son, por ejemplo, de 20 a 5000 mPa-s, preferiblemente de 20 a 1000 mPa-s, para tintas de impresión líquidas. Para tintas de impresión en forma de pasta, los valores están en el rango, por ejemplo, de 1 a 100 Pa-s, preferiblemente de 5 a 50 Pa-s. La persona capacitada en el arte estará familiarizada con los ingredientes y composiciones de las tintas para impresión.

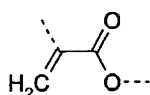
Los pigmentos adecuados, como las formulaciones de las tintas para impresión habituales en el arte, son generalmente conocidas y se encuentran ampliamente descritas.

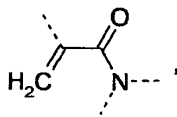
35 Las tintas para impresión incluyen pigmentos convenientemente en una concentración, por ejemplo, de 0,01 a 40% en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso, especialmente de 5 a 10% en peso, con base en el peso total de la tinta para impresión.

40 Las tintas para impresión pueden utilizarse, por ejemplo, para impresión calcográfica, impresión flexográfica, impresión por screen, impresión en offset, litografía o impresión por chorro de tinta en forma continua o gota a gota sobre material pretratado de acuerdo con el proceso de la invención utilizando generalmente formulaciones conocidas, por ejemplo en publicaciones, empaques o envíos, en logística, en publicidad, en impresiones de seguridad o en el campo de equipo de oficina.

45 Las tintas adecuadas para impresión son tanto tintas de impresión con base en un solvente como tintas para impresión en base acuosa.

50 De interés son, por ejemplo, tintas para impresión con base en acrilato acuoso. Se entiende que tales tintas incluyen polímeros o copolímeros que se obtienen por medio de polimerización de al menos un monómero que contiene un grupo





5 y que se disuelven en agua o en un solvente orgánico que contiene agua. Los solventes orgánicos adecuados son solventes miscibles en agua habitualmente utilizados por la persona capacitada en el arte, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol y pentanol, etilén glicol y éteres de los mismos, tales como etilén glicol metil éter y etilén glicol etil éter, y cetonas, tales como acetona, etil metil cetona o ciclo por ejemplo isopropanol. Se prefieren agua y alcoholes.

10 Las tintas adecuadas para impresión incluyen, por ejemplo, como aglutinante principalmente un polímero de acrilato o un copolímero y se selecciona el solvente, por ejemplo, del grupo que consiste de alcoholes C₁ - C₅, etilén glicol, 2-(alcoxi C₁ - C₅)-etanol, acetona, etil metil cetona y cualquiera de las mezclas de los mismos.

15 Además del aglutinante, las tintas para impresión pueden incluir también habitualmente aditivos conocidos por la persona capacitada en el arte en concentraciones habituales.

Para impresión calcográfica o flexográfica, se prepara usualmente una tinta para impresión por dilución de un concentrado de tinta para impresión y puede ser luego utilizada de acuerdo con los métodos ya conocidos.

20 Las tintas para impresión, por ejemplo, pueden incluir también sistemas alquídicos que secan oxidativamente.

Las tintas para impresión se secan en una forma habitualmente conocida en el arte, opcionalmente con calentamiento del recubrimiento.

25 Una composición acuosa adecuada de tinta para impresión comprende, por ejemplo, un pigmento o una combinación de pigmentos, un dispersante y un aglutinante.

30 Los dispersantes que se tienen en cuenta incluyen, por ejemplo, dispersantes habituales, tales como dispersantes solubles en agua con base en uno o más productos de condensación de formaldehído/ácido arilsulfónico o uno o más fenoles oxalquilados solubles, dispersantes no iónicos o ácidos poliméricos.

35 Los productos de condensación de formaldehído/ácido arilsulfónico se obtienen, por ejemplo, por sulfonación de compuestos aromáticos, tales como el mismo naftaleno o mezclas de contiene naftaleno, y condensación posterior de los ácidos arilsulfónicos resultantes con formaldehído. Tales dispersantes son conocidos y están descritos, por ejemplo, en US-A-5.186.846 y en DE-A-19727767. Los fenoles oxalquilados adecuados son también conocidos y están descritos, por ejemplo, en US-A-4.218.218 y DE-A-19727767. Los dispersantes no iónicos adecuados, por ejemplo, aductos de óxido de alquileno, productos de polimerización de vinilpirrolidona, acetato de vinilo o alcohol vinílico y co- o ter-polímeros de vinil pirrolidona con vinil acetato y/o vinil alcohol.

40 También es posible, por ejemplo, utilizar ácidos poliméricos que actúan tanto como dispersantes como aglutinantes.

45 Los ejemplos de componentes aglutinantes adecuados que pueden ser mencionados incluyen monómeros que contienen un grupo acrilato, que contienen un grupo vinilo y/o que contienen un grupo epoxi, prepolímeros y polímeros y mezclas de los mismos. Otros ejemplos son acrilatos de melamina y acrilatos de silicona. Los compuestos acrilato pueden ser modificados también no iónicamente (por ejemplo que contengan grupos amino) o modificados iónicamente (por ejemplo, que cuenten con grupos ácido o grupos amonio) y utilizados en la forma de dispersiones acuosas o emulsiones (por ejemplo, EP-A-704 469, EP-A-12 339). Además, con el propósito de obtener la viscosidad deseada, los polímeros de acrilato sin solvente pueden ser mezclados con los así llamados diluyentes reactivos, por ejemplo, monómeros que contienen un grupo vinilo. Otros componentes aglutinantes adecuados son compuestos que contienen un grupo epoxi.

50

Las composiciones de tinta para impresión pueden componer también como componente adicional, por ejemplo, un agente que tienen una acción retenedora de agua (humectante), por ejemplo alcoholes polihídricos, glicoles de polialquileno, que vuelven a las composiciones especialmente adecuadas para impresión por chorro de tinta.

- 5 Se entenderá que las tintas para impresión pueden contener auxiliares adicionales, tales como las que son habituales especialmente para tintas de chorro de tinta (acuosas) y en las industrias de impresión y de recubrimiento, por ejemplo, preservantes (tales como glutardialdehído y/o tetrametilolacetilenurea, antioxidantes, desgasificantes/antiespumantes, reguladores de la viscosidad, mejoradores de flujo, agentes para prevenir el asentamiento, mejoradores de brillo, lubricantes, promotores de adhesión, agentes anti-nata, agentes para superficie mate, emulsionantes, estabilizadores, agentes hidrófobos, estabilizadores de la luz, mejoradores de manejo y antiestáticos. Cuando tales agentes están presentes en las composiciones, su cantidad total es generalmente $\leq 1\%$ en peso, con base en el peso de la preparación.

- 15 También es posible que las tintas para impresión contengan sustancias amortiguadoras, por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato, en cantidades por ejemplo de 0,1 a 3% en peso, con el propósito de establecer un valor de pH por ejemplo de 4 a 9, especialmente de 5 a 8,5.

- 20 Como aditivos adicionales, tales tintas para impresión pueden incluir tensoactivos o humectantes. Los tensoactivos que entran en consideración incluyen tensoactivos no iónicos y aniónicos comercialmente disponibles. Los humectantes que entran en consideración incluyen, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (convenientemente en la forma de una solución acuosa del 50 al 60%) y glicerol y/o propilén glicol en cantidades por ejemplo de 0,1 a 30% en peso, especialmente de 2 a 30% en peso, en las tintas para impresión.

- 25 Adicionalmente, las tintas para impresión pueden incluir también aditivos habituales, por ejemplo, agentes reductores de espuma o especialmente sustancias que inhiban el crecimiento de hongos y o de bacterias. Tales aditivos usualmente se utilizan en cantidades de 0,01 a 1% en peso, con base en el peso total de la tinta para impresión. Las tintas para impresión pueden prepararse también en forma habitual mezclando los componentes individuales juntos, por ejemplo en la cantidad deseada de agua.

- 30 Como ya se mencionó, dependiendo de la naturaleza del uso, puede ser necesario, por ejemplo, adaptar convenientemente la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta para impresión, especialmente aquellas propiedades que influyen la afinidad de la tinta para impresión para el sustrato en cuestión.

- 35 Las tintas para impresión son también adecuadas, por ejemplo, para uso en sistemas de grabación de la clase en la cual una tinta para impresión se expresa desde una pequeña abertura en la forma de gotitas que son dirigidas hacia un sustrato sobre el cual se forma una imagen. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, plásticos o láminas de aluminio pretratadas por medio del proceso de acuerdo con la invención. Los sistemas adecuados de grabación son por ejemplo impresoras de inyección de tinta comercialmente disponibles.

- 40 Se da preferencia a procesos de impresión en los cuales se utilizan tintas para impresión acuosas.

Las composiciones de pigmentos de la invención son también adecuadas como colorantes para filtros de color, tanto para la generación aditiva como sustractiva de color.

- 45 Las composiciones de pigmentos de la invención se distinguen por propiedades reológicas y de formación de color, sobresalientes, gran firmeza del color, facilidad de dispersión, gran termoestabilidad, por ejemplo en aplicaciones en plásticos, y gran transparencia, por ejemplo en aplicaciones de tinta y de pintura.

- 50 Para obtener diferentes tonos, también es posible añadir rellenos inorgánicos o poliméricos u otros componentes cromóforos tales como pigmentos orgánicos o inorgánicos como pigmentos blancos, coloreados, de efecto, fluorescentes o fosforescentes, en cualquier cantidad, a los compuestos orgánicos de alto peso molecular, además de las composiciones de pigmentos de esta invención.

- Las clases especialmente adecuadas de pigmentos de efecto que pueden ser convenientemente utilizadas en combinación con las composiciones de pigmentos de la invención se seleccionan del grupo de pigmentos metálicos tales como pigmentos de aluminio, oro, latón o cobre, incluidos pigmentos metálicos recubiertos de óxido metálico tales como aluminio recubierto con óxido de hierro como se describe en la Patente Europea publicada No. 33457, pigmentos de grafito redondeado o de disulfuro de molibdeno tales como aquellos descritos en las Patentes Estadounidenses Nos. 4.517.320; 5.034.430; pigmentos orgánicos de gran tamaño de partícula tales como aquellos descritos en las Patentes Estadounidenses Nos. 5.084.573; 5.095.122; 5.298.076 y 5.347.014; los muy conocidos pigmentos recubiertos de mica en escamas, óxido de aluminio sintético o dióxido de silicio, en donde el recubrimiento puede ser de una o de múltiples capas y consiste de compuestos microcristalinos negros, cromáticos o incoloros tales como TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , FeOOH , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrPO_4 , $\text{KFe}[\text{Fe}_9\text{CN}]_6$, TiO_{2-x} , Fe_3O_4 , FeTiO_3 , TiN y TiO , y las clases más recientes de pigmentos de efecto, por ejemplo, las plaquetas de interferencia de múltiples capas divulgadas en las Solicitudes Internacionales PCT WO 95-17,480 y WO 95-29,140, o los pigmentos de interferencia de cristal líquido descritos por ejemplo en la Patente Alemana No. 4.418.075.
- Tales pigmentos de efecto pueden ser incorporados en mezcla con la composición del pigmento de la invención cuando se incorporan en un sustrato o pueden ser mezclados en forma conjunta como un polvo antes, durante o después de la preparación de las composiciones del pigmento de la invención.
- Por ejemplo, se puede combinar la composición del pigmento negro de la invención con un pigmento de efecto en una cantidad aproximadamente desde 90 a 1 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente desde 50 hasta 5 por ciento en peso y más preferiblemente aproximadamente desde 30 hasta 20 por ciento en peso de dicho pigmento de efecto con base en el peso total de la composición.
- En el caso donde se combina mica nacarada con la composición del pigmento negro de la invención, la composición resultante muestra una reflexión muy alta del IR.
- Aunque las nuevas composiciones del pigmento de la invención muestran buena estabilidad a la luz y al calor, puede ser conveniente aplicar las presentes composiciones en presencia de antioxidantes conocidos y comercialmente disponibles, absorbentes de UV, estabilizadores de luz, agentes de procesamiento y así sucesivamente.
- Para recubrimientos de pigmentación, barnices y tintas para impresión, los materiales orgánicos de alto peso molecular y las composiciones pigmentarias de la invención, junto con aditivos opcionales tales como rellenos, otros pigmentos, secantes, estabilizadores de luz o de UV, se dispersan finamente en un solvente orgánico común o mezclas de solventes incluida agua. El procedimiento puede ser de tal manera que los componentes individuales por sí mismos, o varios conjuntamente, se dispersan o se disuelven en el solvente y posteriormente se mezclan todos los componentes.
- Las composiciones del pigmento reflejante del IR de la invención, en comparación con negro de carbono, tienen propiedades reológicas considerablemente mejores, y son particularmente adecuadas para preparar recubrimientos con base acuosa y de solvente convencionalmente empleados en la industria automotriz, especialmente en resina alquídica/melamina o sistemas de resina acrílica termoplástica, así como en recubrimientos en polvo y sistemas de recubrimiento curados por UV/EB.
- Una composición del pigmento de la invención con propiedades reológicas especialmente buenas se obtiene cuando los correspondientes componentes del pigmento se mezclan en forma conjunta con aditivos en donde el aditivo es ácido monosulfónico de quinacridona o una sal de amonio del ácido monosulfónico de quinacridona ó 3,5-dimetil pirazol-1-metil quinacridona, o mezclas de los mismos. Tales mezclas del pigmento mezcladas conjuntamente pueden mostrar excelentes propiedades reológicas cuando se las aplica en pinturas industriales y para automóvil.
- Los recubrimientos y sistemas de tintas coloreados con las composiciones del pigmento de la invención poseen un alto brillo, excelente resistencia al calor, la luz y el clima, así como propiedades de resistencia a la decoloración y al exceso de rocío.

Debido a su excelente estabilidad al calor y falta de abrasividad, las composiciones del pigmento de la invención son particularmente apropiadas para colorear termoplásticos incluidos polipropileno, polietileno, cloruro de polivinilo blando, medio duro y duro, ABS, PES y nylon. Por ejemplo en cloruro de polivinilo blando y medio duro, se puede generar una coloración resistente a la migración de un color negro muy atractivo.

5 Las coloraciones obtenidas en plásticos y en filamentos muestran un espectro único de reflexión y, tienen buenas propiedades completas de resistencia tales como alta resistencia a la migración, estabilidad al calor y a la luz y comportamiento al desgaste.

10 Generalmente, las composiciones de pigmento negro de la invención, cuando se aplican con una concentración de pigmento de 0,5 por ciento en polietileno de alta densidad y moldeadas a 200°C, muestran una reflexión de 4 a 7 por ciento, preferiblemente de 4 a 6 por ciento en la región de 400 a 700 nm.

15 Las composiciones de pigmento negro de esta invención son también adecuadas para uso como colorantes para papel, incluido papel de seguridad, cuero, material polimérico líquido o sólido, aceite mineral, materiales inorgánicos, semillas, y en cosméticos.

20 Los siguientes ejemplos ilustran diferentes modalidades de la invención, pero el alcance de la invención no se limita a los mismos. En los ejemplos, todas las partes son en peso a menos que se indique otra cosa. Los datos de color se obtienen utilizando un espectrofotómetro CS-5 CHROMA SENSOR. Los datos de reflexión del IR se obtienen utilizando un espectrofotómetro de IR marca Varian Cary 500 equipado con un accesorio Labsphere de reflectancia.

25 Las mediciones de color se llevaron a cabo en un área de inspección grande con un componente espectral incluido utilizando un Programa para el Colorímetro ACS sobre un ACS, CS-5 Chromasensor de Applied Color Systems, Inc. y distribuido por DATA COLOR International.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 Se carga un recipiente de 16 oz con 20 g de Perrindo Violeta V-4050, un Pigmento Violeta C.I. 29 de BAYER y 20 g de IRGAZIN Verde 2180, un Pigmento Verde C.I. 7 de CIBA Specialty Chemicals. Se cierra bien el recipiente y se mezcla bien su contenido durante 2 horas haciendo rodar el recipiente en un equipo con rodillo de giro con una velocidad de rotación de 115 pies /minuto, produciendo un polvo negro verdoso.

35 Por medio del borrado de acuerdo con el método ASTM D-387-60 en un barniz litográfico, la composición pigmentaria muestra un fuerte color *tonalidad* negro.

Ejemplo 2

40 Se repite el procedimiento del **Ejemplo 1**, utilizando en vez de 20 g de Perrindo Violeta V-4050, 20 g de IRGAZIN Violeta 9029, un Pigmento Violeta C.I. 29 de CIBA Specialty Chemicals, produciendo un polvo negro verdoso y un fuerte color *tonalidad* negro cuando se lo borra de acuerdo con el método ASTM D-387-60.

Ejemplo 3

45 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, utilizando en vez de 20 g, 30 g de IRGAZIN Violeta 9029, produciendo un polvo negro verdoso, que muestra un fuerte color *tonalidad* negro cuando se lo borra de acuerdo con el método ASTM D-387-60.

50 Ejemplo 4A

Este ejemplo muestra la incorporación del pigmento negro de la invención en un sistema de pintura para automóviles con base en el solvente.

Formulación base de molino

5 Se carga una jarra de una pinta con 40,5 gramos de resina acrílica del copolímero con alto contenido de sólidos (68% de sólidos) de DUPONT, 8,84 gramos de resina acrílica dispersante A-B que consiste de (55% de sólidos) de DUPONT, y 69,46 gramos de Solvesso 100 que consiste principalmente de dialquil y trialquilbencenos C₉ - C₁₀ de American Chemical. Se añaden 16,2 gramos de la composición de pigmento negro del **Ejemplo 1** y 240 gramos de cuentas de vidrio. Se agita la mezcla en la jarra sobre un agitador Skandex (manufacturado por IDEX Corp.) durante 1 hora. La "base de molino" negra contiene 12,0 % del pigmento con una proporción de pigmento/aglutinante de 0,5 y un contenido de sólidos del 30 %.

10

Color *tonalidad* para rociar un panel

15 Se mezclan 70,9 gramos de la base de molino anterior, 40,8 gramos de una solución con base en uretano de poliéster acrílico con 47,8% de sólidos, 18,3 gramos de una solución a base de resina melamina (ambas soluciones son de DUPONT) y se diluyen con una mezcla solvente que contiene 76 partes de xileno, 21 partes de butanol y 3 partes de metanol con una viscosidad del aerosol de 20-22 segundos de acuerdo a lo medido por medio de una Copa Fisher #2.

20

Se rocía la dispersión de resina/pigmento sobre un panel dos veces a intervalos de 1 minuto como recubrimiento base. Después de 2 minutos, se rocía la resina de recubrimiento transparente dos veces a intervalos de 1 min sobre el recubrimiento base. El panel rociado es luego brillado con aire en una cabina de brillado durante 10 minutos y luego "horneado" en un horno a 265°F (129°C) dura nte 30 minutos, produciendo un panel coloreado de negro.

25

Dispersión de mica de color rojizo

Los siguientes ingredientes se agitan juntos para proporcionar una dispersión de mica que contiene 27,9% de pigmento de mica nacarada y un contenido total de sólidos del 69,1 %:

30

154,8 gramos de mica de color rojizo brillante, EXTERIOR MEARLIN SUPER RUSSET 459Z de The Mearl Corp.,
295,0 gramos de resina de dispersión no acuosa, y
104,4 gramos de resina de acrilouretano.

Mica color rojizo para rocío de pintura

35

Se prepara un recubrimiento con un tono de mica color rojizo 50/50 (para cargar 25% de pigmento) mezclando los siguientes ingredientes:

40

43,2 gramos de la dispersión "base de molino" negra
15,4 gramos de "dispersión de mica de color rojizo"
45,4 gramos de una solución con base en poliéster acrílico de uretano
16,1 gramos de una solución a base de melamina

45

Se rocía la dispersión de resina/mica nacarada/pigmento negro, que tiene excelentes propiedades reológicas, sobre un panel cebado 8 veces (para ocultamiento completo) a intervalos de 1 minuto como recubrimiento base. Después de 3 minutos, se rocía la resina de recubrimiento transparente dos veces a intervalos de 1 minuto sobre el recubrimiento base. El panel rociado es luego brillado con aire en una cabina de brillado durante 10 minutos y luego "horneado" en un horno a 265°F (130°C). Se obtien e un recubrimiento de efecto coloreado de negro con excelente resistencia a la intemperie. El recubrimiento muestra alto brillo y un color negro.

50

Dispersión de Mica Blanca

Los siguientes ingredientes se agitan juntos para proporcionar una dispersión de mica que contiene 27,9% de pigmento de mica nacarada y un contenido total de sólidos del 69,1 %:

- 154,8 gramos de mica de color rojizo brillante, EXTERIOR MEARLIN BRIGHT WHITE 139X de The Mearl Corp.,
- 295,0 gramos de resina de dispersión no acuosa, y
- 104,4 gramos de resina de acríl uretano.

5 Color de Mica Blanca para pintura de rocío

Se prepara un recubrimiento con un tono de mica color rojizo 50/50 (para cargar 25% de pigmento) mezclando los siguientes ingredientes:

- 10 43,2 gramos de la dispersión "base de molino" negra
- 15,4 gramos de "dispersión de Mica Blanca"
- 45,4 gramos de una solución con base en poliéster acrílico de uretano
- 16,1 gramos de una solución a base de melamina

- 15 Se rocía la dispersión de resina/mica nacarada/pigmento negro, que tiene excelentes propiedades reológicas, sobre un panel cebado 8 veces (para ocultamiento completo) a intervalos de 1 minuto como recubrimiento base. Después de 3 minutos, se rocía la resina de recubrimiento transparente dos veces a intervalos de 1 minuto sobre el recubrimiento base. El panel rociado es luego brillado con aire en una cabina de brillado durante 10 minutos y luego "horneado" en un horno a 265°F (130°C). Se obtiene un recubrimiento de efecto coloreado de negro con excelente resistencia a la intemperie. El recubrimiento muestra alto brillo y un color negro con una tonalidad azulada.

Ejemplo 4 B

- 25 El **Ejemplo 4 B** es un Ejemplo comparativo. Se repiten los procedimientos de la preparación de un *tonalidad*, una mica de color rojizo y un panel de Mica Blanca utilizando en vez de 16,2 gramos de composición del pigmento negro del **Ejemplo 1**, 16,2 gramos del Color Negro FW 200, un Pigmento Negro C.I. 7 de DEGUSSA produciendo un *tonalidad* negro, una mica de color rojizo negro y un panel recubierto de Mica Blanca negra.

Medición del color

- 30 Los siguientes datos característicos de color se miden sobre los paneles recubiertos, demostrando el sorprendente *tonalidad* croma baja negro y colores para rebajar con la mica nacarada por medio del uso de la mezcla del pigmento de la invención.

- 35 Números del valor de espacio de color C.I.E. L*, C*, h utilizando un iluminante D65 y un observador grado 10 con un componente especular incluido:

| <u>Color <i>tonalidad</i></u> | | | |
|--|------|-----|-------|
| Panel recubierto | L* | C* | h |
| Negro de la invención de acuerdo con el Ejemplo 4A | 26,3 | 1,5 | 305 |
| Negro de carbón de acuerdo con el Ejemplo 4B | 25,8 | 0,8 | 261,9 |
| <u>Color de la mica de color rojizo</u> | | | |
| Panel recubierto | L* | C* | h |
| Negro de la invención de acuerdo con el Ejemplo 4A | 28,9 | 2,7 | 359,6 |
| Negro de carbón de acuerdo con el Ejemplo 4B | 27,9 | 3,8 | 326,8 |
| <u>Color de la Mica Blanca</u> | | | |
| Panel recubierto | L* | C* | h |
| Negro de la invención de acuerdo con el Ejemplo 4A | 28,7 | 3,5 | 287,7 |

(continuación)

| Color de la Mica Blanca | | | |
|--|------|-----|------|
| Panel recubierto | L* | C* | h |
| Negro de carbón de acuerdo con el Ejemplo 4B | 29,0 | 0,2 | 93,4 |

Las lecturas anteriores del pigmento negro que refleja el IR muestran una baja luminosidad y bajo croma en el rango del negro de carbón.

5

Mediciones de reflexión del IR

Se midieron los paneles preparados como se describe en los Ejemplos 4A y 4B sobre un espectrofotómetro de IR Cary 500 fabricado por Varian equipado con un accesorio Labsphere de reflectancia. Los espectros de reflexión se muestran en la Figura 1 a la Figura 6. Ellos muestran la reflexión del IR en el rango de longitud de onda de 700 a 2500 nm para los recubrimientos que contienen las muestras de la invención (Figura 1 *tonalidad*, Figura 2 negro de la invención junto con la Mica de color rojizo y la Figura 3 junto con la Mica Blanca) pero muy poca reflexión del IR para el negro de carbón y la correspondiente mica nacarada baja (Figura 4 *tonalidad*, Figura 5 Negro de carbón/Mica color rojizo, Figura 6 negro de carbón/Mica Blanca).

15

Ejemplo 5

Se mezclan 63,0 gramos de cloruro de polivinilo, 3,0 gramos de aceite de soja epoxidado, PARAPLEX G-62 de THE C.P. Hall Company, 2,0 gramos de estabilizador de calor de bario/cadmio, 32,0 gramos de dioctil ftalato y 1,0 gramo de la composición del pigmento negro preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 en un vaso de precipitados de vidrio utilizando una varilla de agitación. Se forma la mezcla en una lámina blanda de PVC con un espesor de aproximadamente 0,4 mm rodando durante 8 minutos sobre un molino de laboratorio de rodillo doble a una temperatura de 160°C, una velocidad de rodillo de 2.5 rpm y una fricción de 1:1.2, por medio de doblado constante, remoción y alimentación. La lámina blanda resultante de PVC se colorea en un tono negro atractivo y tiene excelente resistencia al calor, a la luz y a la migración.

25

Ejemplo 6

Cinco gramos de la composición del pigmento negro preparado de acuerdo con el Ejemplo 3, 2,65 gramos de CHIMASORB 944LD (estabilizador de luz de amina impedida), 1,0 gramo de TINUVIN 328 (absorbente de UV de hidroxifenil benzotriazol) y 2,0 gramos de Mezcla de IRGANOX B-215 (mezcla de fosfito y antioxidantes fenólicos impedidos), todos disponibles con Ciba Specialty Chemicals, se mezclan junto con 1000 gramos de polietileno de alta densidad, a una velocidad de 175 - 200 rpm durante 30 segundos después de lo cual fluye. La resina pigmentada fluida es picada mientras está caliente y maleable, y luego se la alimenta a través de un granulador. Los gránulos resultantes se moldean sobre un moldeador de inyección con un tiempo de permanencia de 5 minutos y un ciclo de tiempo de 30 segundos a una temperatura de 200, 250 y 300 °C. Se obtienen virutas coloreadas en forma homogénea, que muestran un color negro prácticamente sin diferencias de color. Tienen excelente estabilidad a la luz.

35

Ejemplo 7

Cinco gramos de la composición del pigmento negro preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 se incorporan en 100 gramos de un sistema de laca para tinta y resina de vinilo agitando el polvo en el sistema durante 30 minutos. Se diluye la tinta negra resultante con una concentración de pigmento del 1 % con 1-metoxi-2-propanol.

45

Cuando la laca está libre de burbujas, (aproximadamente después de 15 minutos), se trazan las aplicaciones de tinta de matiz completo con el aplicador de película automático KCC (velocidad = 5) sobre una lámina de polietileno. Utilizando un recubridor de barras de 100 µm.

Después de permitir que destelle durante 15 minutos a temperatura ambiente, se secan los recortes en el horno durante 30 minutos a 40 grados C.

50

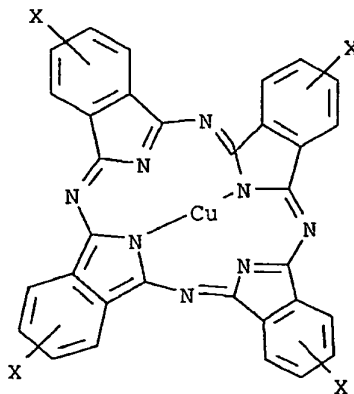
Se toma la película de laca después de secar cuidadosamente y se registran los espectros con el espectrómetro Lambda 900 de 1100 nm a 200 nm. La película de laca de recubrimiento transparente es la línea base.

- 5 Los espectros de reflexión muestran una reflexión por debajo del 20 % entre 230 y 700 nm, una pendiente positiva entre 700 y 900 nm, alcanzando una reflexión por encima del 95 % a 1000 nm.

REIVINDICACIONES

1. Una composición del pigmento negro que refleja el IR que contiene de 20 a 80 partes en peso de una ftalocianina de cobre halogenada de la fórmula I

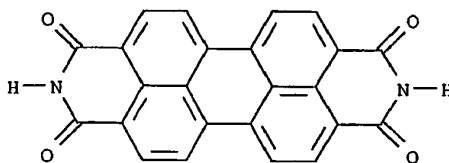
5



(I)

en donde X es cloro y/o bromo y su número por ciclo aromático es de 1 a 4, y 20 a 80 partes en peso de una diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula II

10



(II)

en donde las partes en peso de la ftalocianina de cobre halogenada de la fórmula I y una diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula II suman un total de 100 partes en peso, y cuya composición se **caracteriza por** un espectro de reflexión de IR con una pendiente positiva en el rango de longitud de onda entre 800 y 900 nm cuando se incorpora como un agente de coloración en recubrimientos o en plásticos.

15

2. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el pigmento de ftalocianina de cobre halogenada es Pigmento Verde C.I. 7 o Pigmento Verde C.I. 36 o una mezcla de los mismos.

20

3. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la ftalocianina de cobre halogenada es Pigmento Verde C.I. 7.

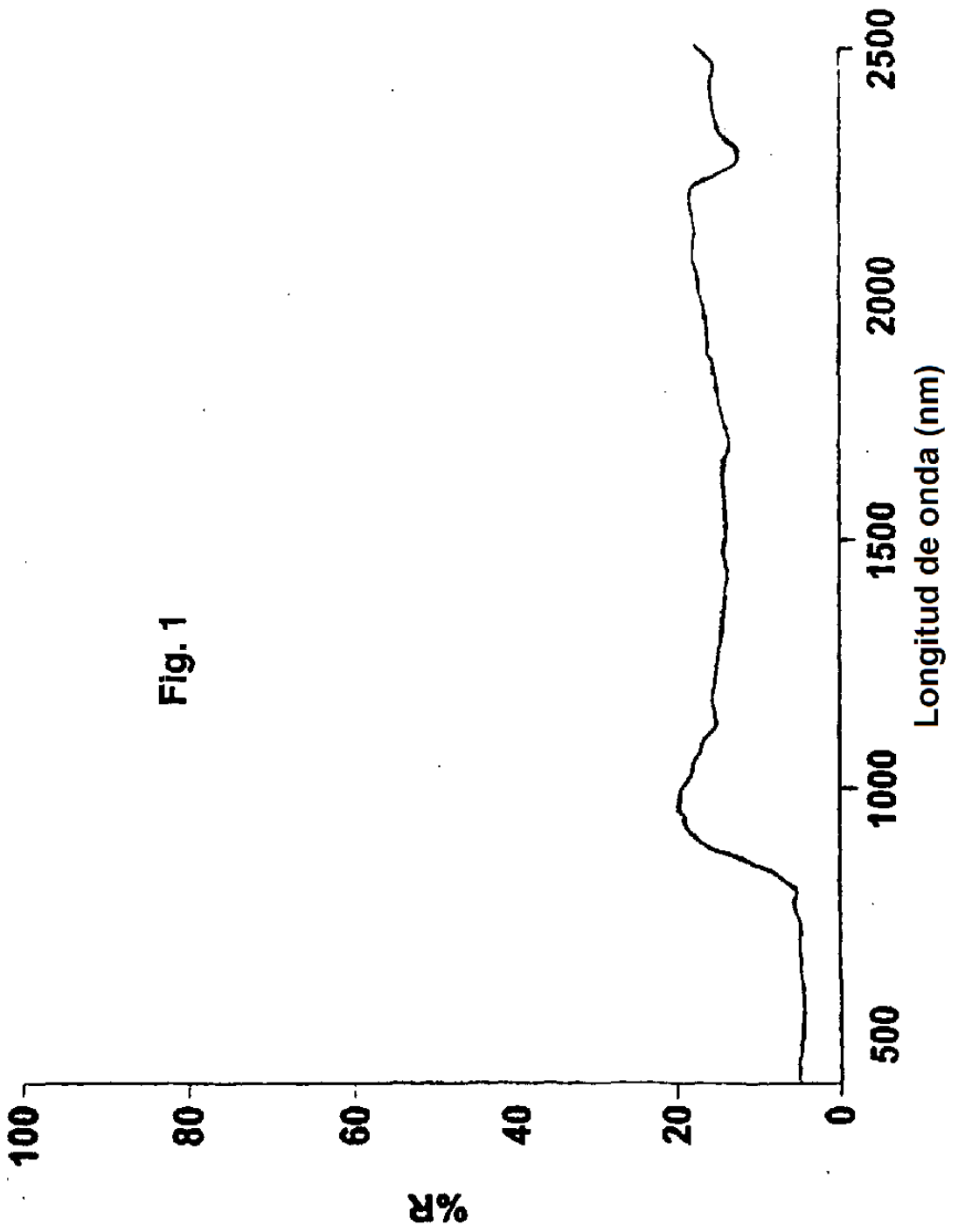
25

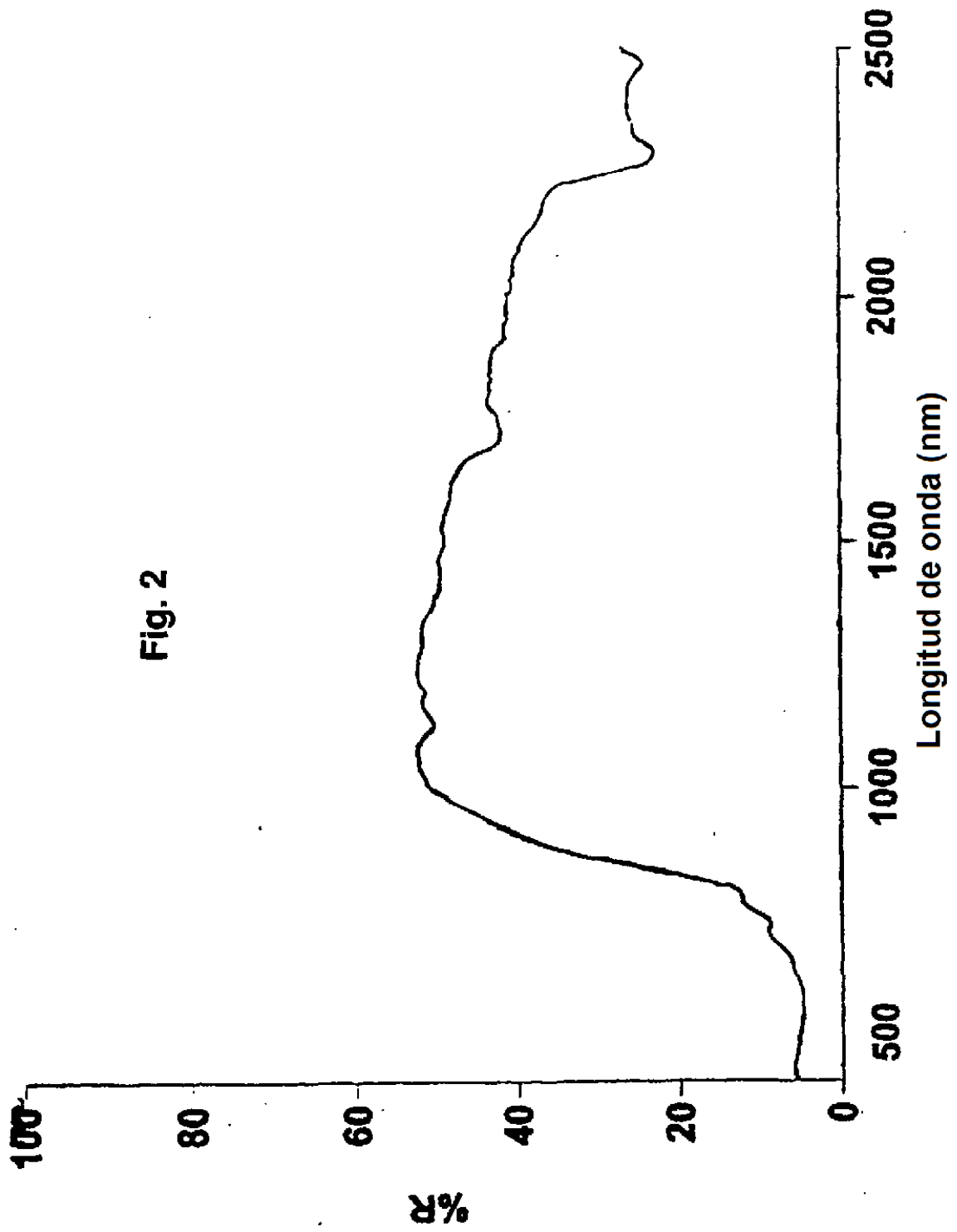
4. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene de 25 a 70 partes en peso de la ftalocianina de cobre halogenada de fórmula I y de 30 a 75 partes en peso de la diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula II.

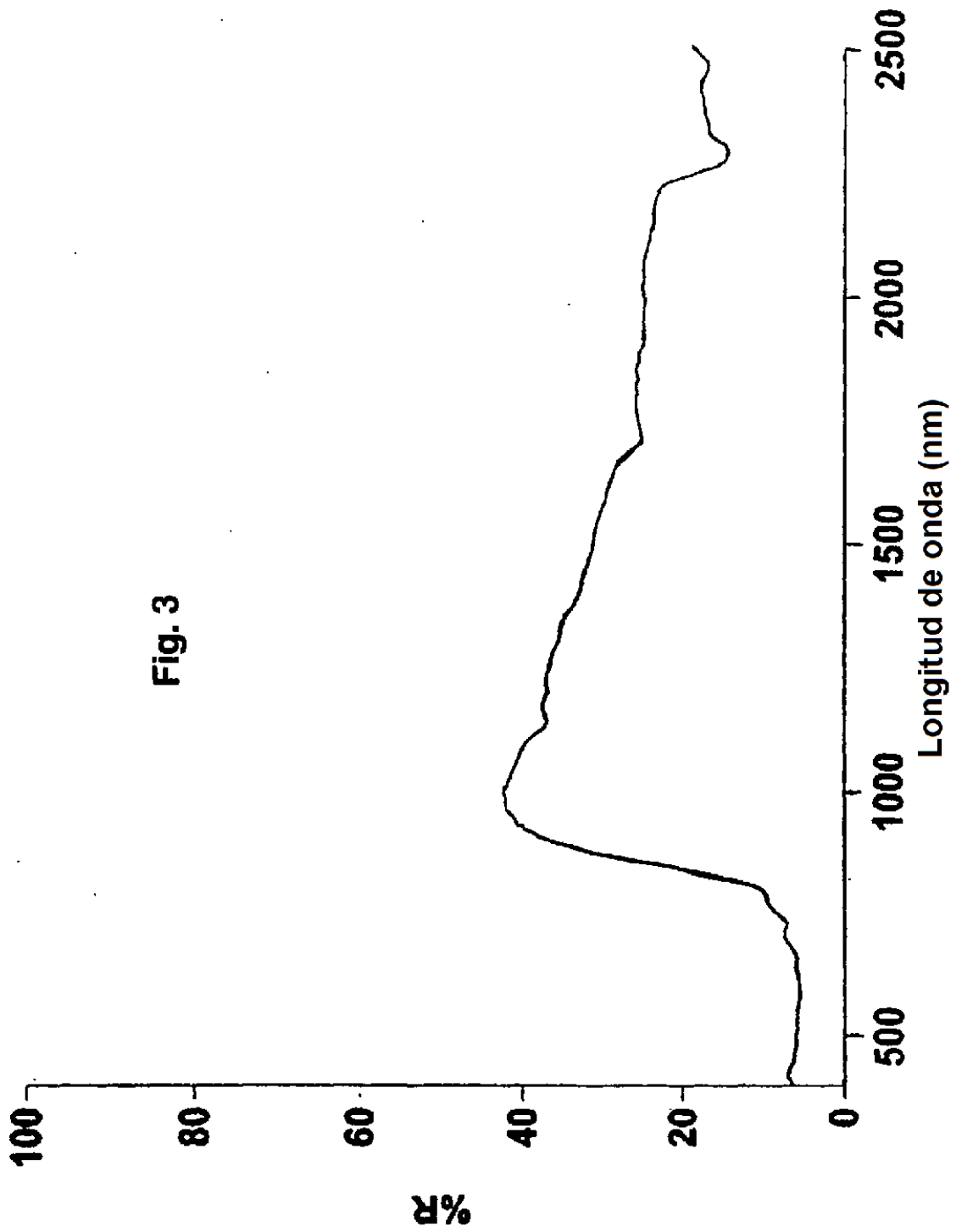
30

5. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 4, que contiene de 35 a 65 partes en peso de la ftalocianina de cobre halogenada de fórmula I y de 35 a 65 partes en peso de la diimida de ácido perileno tetracarboxílico de fórmula II, en donde la ftalocianina de cobre halogenada es un Pigmento Verde C.I. 7 y la diimida de ácido perileno tetracarboxílico es Pigmento Violeta C.I. 29.

6. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la diimida de ácido perileno tetracarboxílico es Pigmento Violeta C.I. 29 y tiene un área de superficie específica en el rango por encima de 40 m²/g, preferiblemente por encima de 50 m²/g.
- 5 7. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el Pigmento Verde C.I. 7 tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 0,2 µm de acuerdo a lo medido por medio de una micrografía electrónica.
- 10 8. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla es mezclada conjuntamente.
- 15 9. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la mezcla es mezclada conjuntamente en presencia de un aditivo seleccionado del grupo que consiste de agentes mejoradores de la textura, agentes antifloculantes, agentes mejoradores de la reología, rellenos y mezclas de los mismos.
- 20 10. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el aditivo es ácido monosulfónico de quinacridona o una sal de aluminio del ácido monosulfónico de quinacridona o 3,5-dimetilpirazol-1-metil quinacridona, o una mezcla de los mismos.
- 25 11. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además de 90 a 1 por ciento en peso, preferiblemente de 50 a 10 por ciento en peso y más preferiblemente de 30 a 15 por ciento en peso de un pigmento de efecto con base en el peso total de la composición.
- 30 12. Una composición del pigmento negro que refleja el IR de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el pigmento de efecto es mica nacarada.
- 35 13. Un método para colorear un sustrato sólido o líquido que comprende la incorporación de una cantidad efectiva de pigmento de una composición del pigmento negro que refleja el IR como se define en la reivindicación 1 en dicho sustrato.
- 40 14. Un método para colorear un sustrato que comprende la aplicación de una composición de recubrimiento que contiene una cantidad efectiva de pigmento de una composición del pigmento negro que refleja el IR como se define en la reivindicación 1 al mismo.
- 45 15. Un método para colorear un sustrato que comprende la aplicación de una cantidad efectiva de pigmento de una composición del pigmento negro que refleja el IR como se define en la reivindicación 1 al mismo junto con un pigmento de efecto orgánico o inorgánico.
- 50 16. Un método para colorear un sustrato de acuerdo con la reivindicación 15 en el cual dicho pigmento de efecto es un pigmento de mica nacarada.







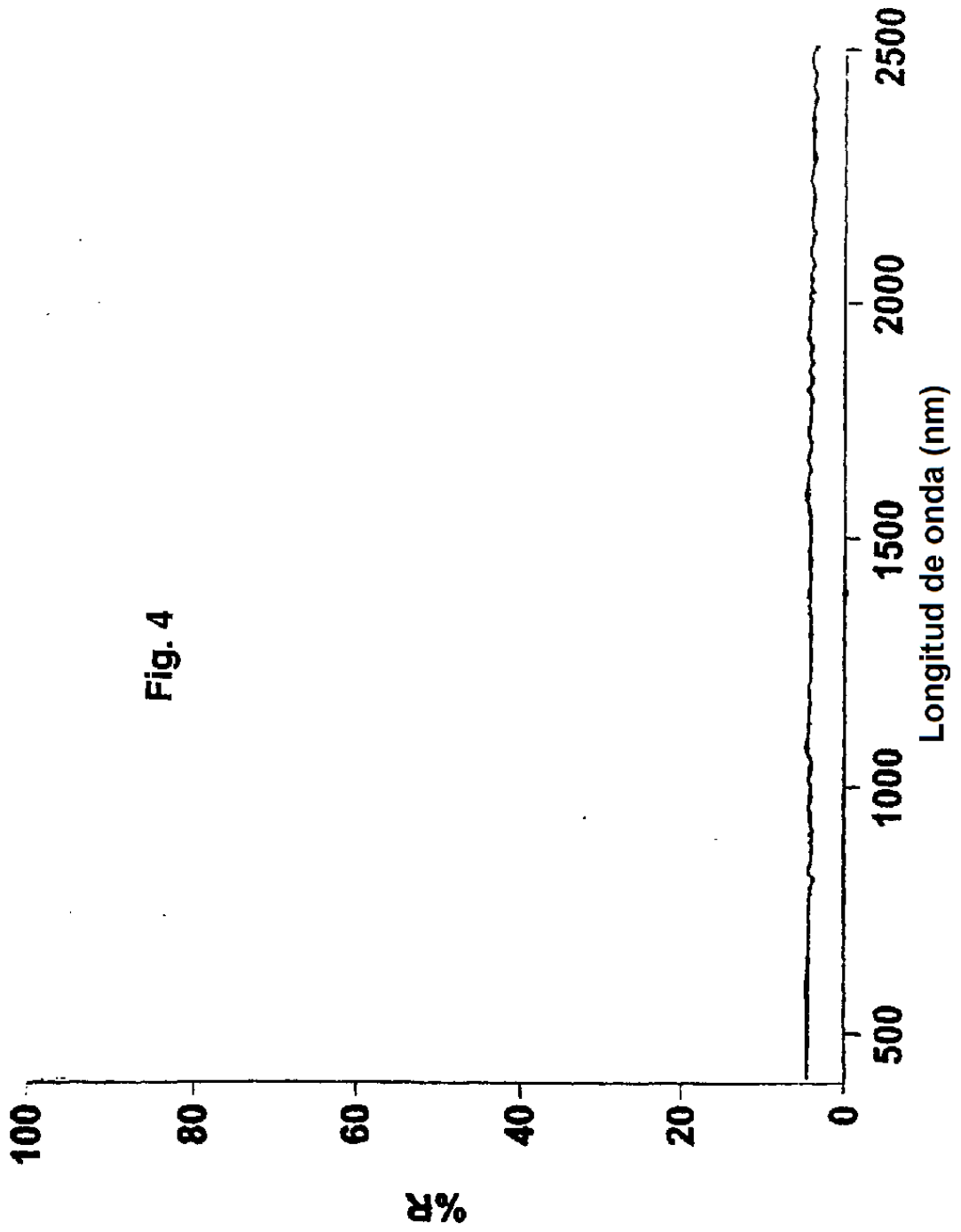
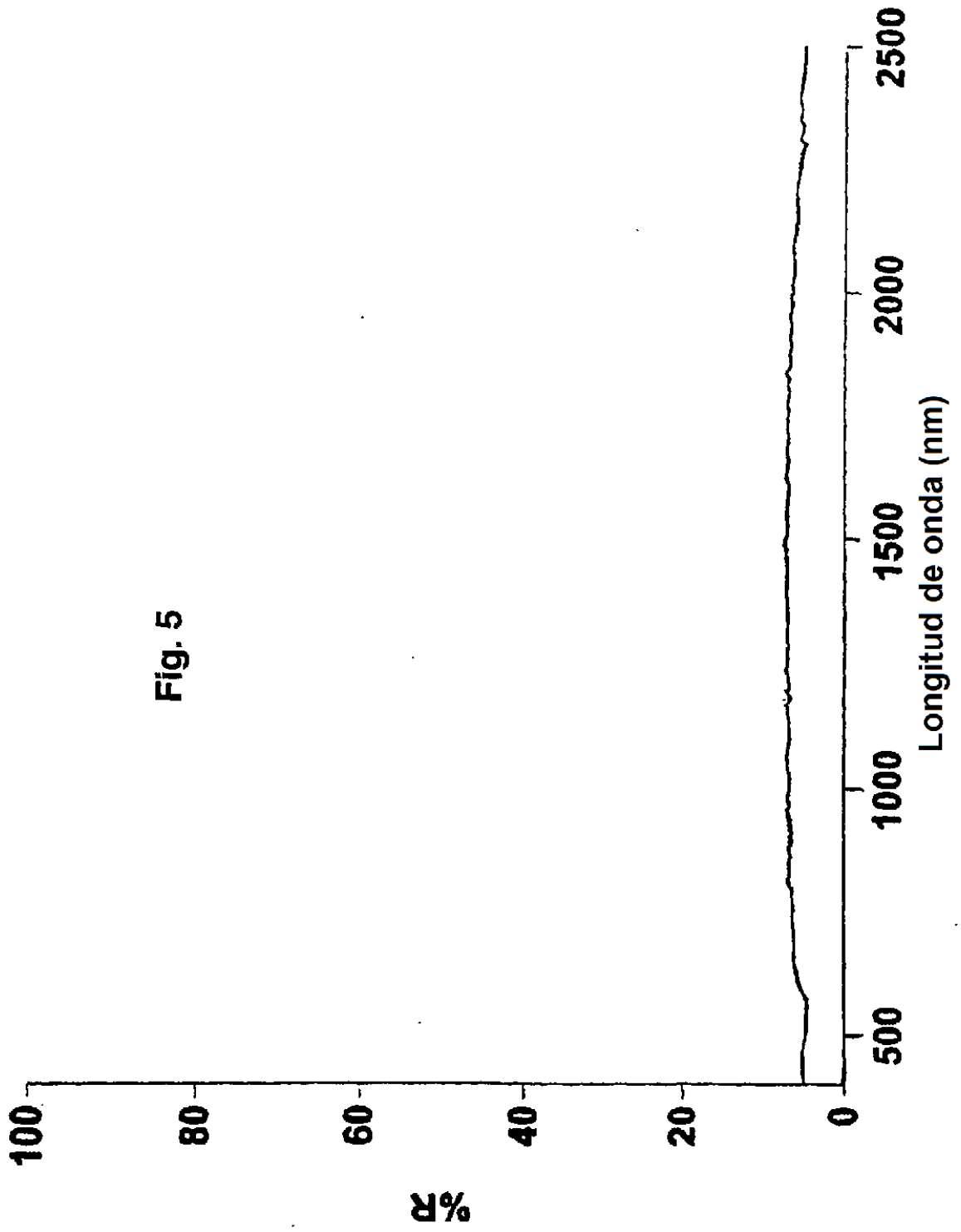
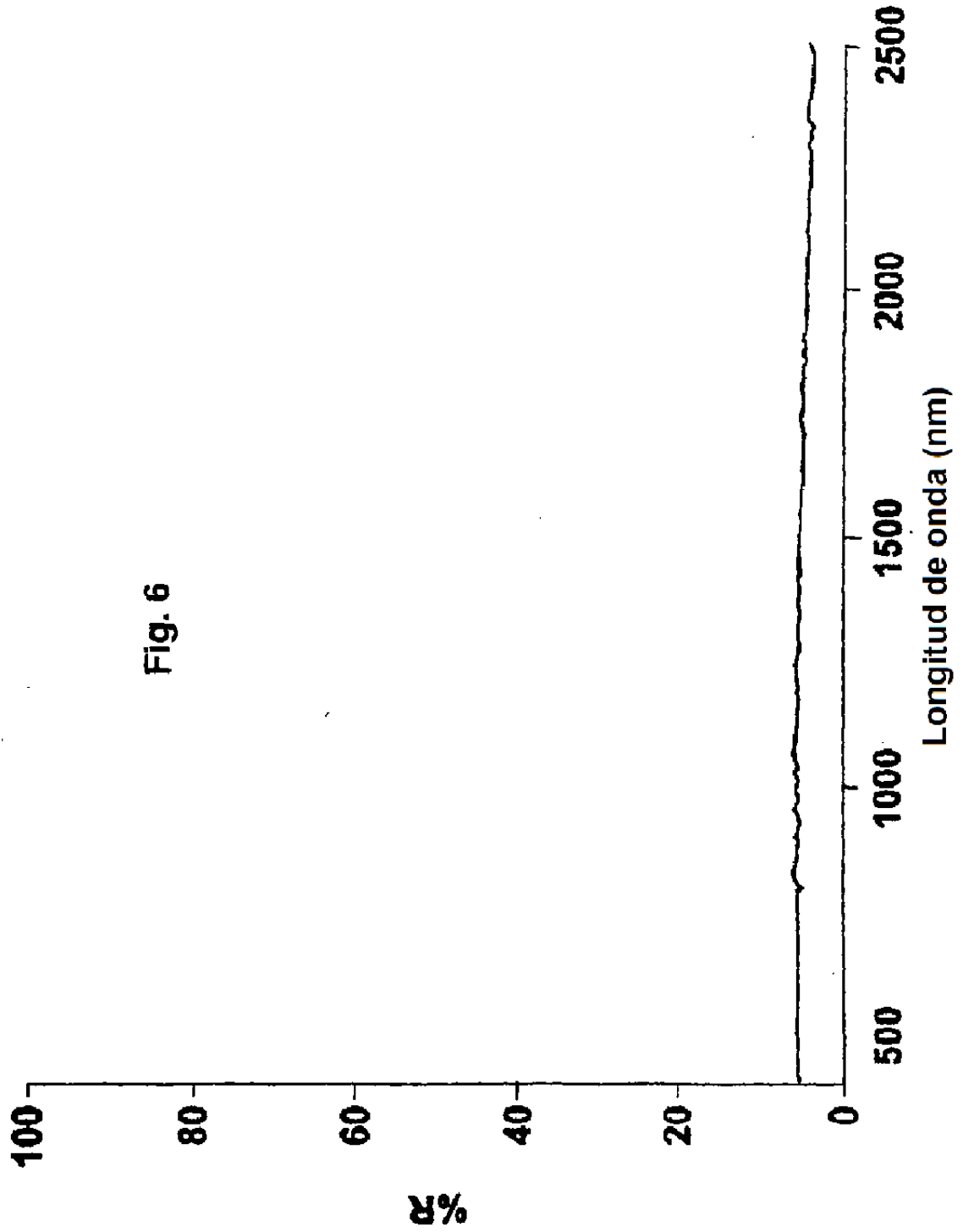


Fig. 5





REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción**10 Literatura citada en la descripción que no es de patente:**

- | | | |
|----|--|--|
| 15 | <ul style="list-style-type: none"> • DE 2451780 B1 [0006] • DD 301159 C [0006] • DD 296298 C [0007] • US 5540998 A [0008] • WO 03080742 A [0009] • US 5186846 A [0058] • DE 19727767 A [0058] | <ul style="list-style-type: none"> • EP 33457 A [0073] • US 4517320 A [0073] • US 5034430 A [0073] • US 5084573 A [0073] • US 5095122 A [0073] • US 5298076 A [0073] • US 5347014 A [0073] • WO 9517480 PCT [0073] • WO 9529140 A [0073] • DE 4418075 [0073] |
| 20 | <ul style="list-style-type: none"> • US 4218218 A [0058] • EP 704469 A [0060] • EP 12339 A [0060] | |

25

30