

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 485**

51 Int. Cl.:
C09B 67/04 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
G03C 7/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C09B 67/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03104957 .0**
96 Fecha de presentación: **23.06.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1411092**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **C.I. PIGMENTO RED 254 CON PROPIEDADES COLORANTES MEJORADAS.**

30 Prioridad:
09.07.1999 CH 127999

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
Grandidier, Yves;
Riegler, Albert;
Ruf, Klaus;
Schlatter, Urs y
Deno, Takashi

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

ES 2 370 485 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).

DESCRIPCION

C.I. Pigment Red 254 con propiedades colorantes mejoradas

5 La invención se refiere a una nueva forma pigmentaria del Pigment Red 254 que tiene un mayor poder colorante y una mayor saturación de color, así como otras excelentes propiedades en sus aplicaciones. El pigmento de la invención se obtiene por amasado de una forma amorfizada con una sal inorgánica en presencia de un líquido orgánico y se puede emplear en particular en tintas de impresión.

10 La tonalidad, poder colorante, brillo y transparencia son las propiedades colorísticas más importantes en tintas de impresión y filtros de color. La tonalidad debe corresponder a valores muy específicos pero con la máxima saturación de color posible con vistas a una amplia paleta de colores en impresión multicolor. Para este fin, el poder colorante, brillo y transparencia deben ser tan altos como sea posible.

15 Adicionalmente, los pigmentos deben hoy día poder ser utilizados sin pérdidas en sus propiedades de aplicación incluso en sistemas modernos respetuosos con el medio ambiente, por ejemplo en composiciones de recubrimiento a base de agua o tintas de impresión. Estas son formulaciones cuya fracción volátil consiste en 5 a 100% en peso, con preferencia al menos 20% en peso, con particular preferencia al menos 50% en peso, de agua, basado en el peso global de todos los componentes volátiles.

El C.I. Pigment Red 254 [56110], el primero y más importante pigmento comercial, 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol, se encuentra también disponible en muchas calidades diferentes tal como, por ejemplo Irgazin® Red BO o Irgaphor® Red B-CF (Ciba Specialty Chemicals Inc.). Sin embargo sus propiedades colorísticas, especialmente la tonalidad y transparencia, han mostrado que todavía no alcanzan perfectamente los valores deseados.

20 La US 3.598.625 describe un procedimiento de preparación de pigmentos, dirigido principalmente también a ftalocianina de cobre, en donde los pigmentos en bruto se someten primero a fuerzas de desgaste y cortantes, luego se tratan con sal micropulverizada y un disolvente en un mezclador.

25 La EP 069 895 describe el acondicionamiento de pigmentos policíclicos en bruto, mediante molturación con sulfato sódico, cloruro sódico o sulfato de aluminio en presencia de un glicol y un haluro de metal alcalinotérreo. Esto está destinado a obtener mejorada transparencia, una tonalidad más clara y un mayor poder colorante.

Sin embargo, se obtienen ventajas similares de conformidad con EP 075 182 en el acondicionamiento de un pigmento orgánico mediante tratamiento con ácido polifosfórico.

30 La US 5.194.088, por otra parte, describe un procedimiento para el acondicionamiento de pigmentos en donde los productos en bruto primero se molturan, luego simplemente se ponen en contacto con un disolvente altamente polar a una temperatura inferior a 50°C. El Pigment Red 254 solo se menciona como el componente menor de una solución sólida en Pigment Red 202.

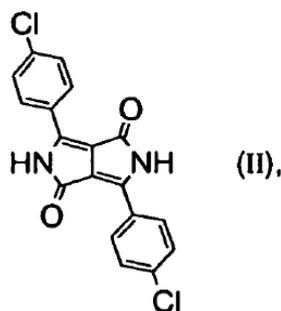
La US 4.785.999 describe un procedimiento análogo en donde se utiliza un mecanismo de molturación muy específico y el tratamiento posterior tiene lugar en una cantidad muy grande de disolvente. Se describe entre muchos otros disolventes cetonas, ésteres y dimetilformamida.

35 La US 5.626.662 y la JP 09/165528 describen procedimientos en donde los pigmentos se molturan en seco primero y luego se molturan en suspensión acuosa en un potente molino de bolas de alta velocidad.

La US 5.476.949 describe pigmentos de dicetopirrolpirrol altamente transparentes finamente divididos de alto croma (CIELAB C*) y transparencia relevante. Estos pigmentos se obtienen directamente de la reacción de succinatos con nitrilos en una relación molar de 1:2.

40 Sin embargo, todos estos métodos extremadamente diversos han sido todavía incapaces de desbloquear totalmente el hasta ahora potencial colorístico insospechadamente alto de pigmentos tal como, particularmente, el Pigment Red 254.

De este modo, la invención se refiere a un pigmento de fórmula



5 caracterizado porque una dispersión al 50% en peso del mismo en una resina metacrílica, aplicada como una película de un grosor tal que el máximo de absorción en el área de 400 a 700 nm tiene una intensidad de $1,0 \pm 0,1$, presentándose dicho máximo de absorción en una longitud de onda de 556 a 596 nm, con preferencia de 557 a 565 nm. La pendiente máxima (en el punto de inversión) en el lado batocrómico del máximo de absorción alcanza preferentemente un cambio de al menos 5% en la absorción por cambio de 1 nm en la longitud de onda, basado en la absorción en el máximo de absorción, con suma preferencia de al menos 5,5%/1 nm.

10 Este pigmento también puede contener además otros colorantes de estructura diferente respecto de (II), por ejemplo tal como se ha descrito anteriormente. Cuando se añaden dichos colorantes, se desplaza entonces el curso del máximo de absorción. Colorantes adicionales sumamente adecuados son otros pigmentos de 1,4-dicetopirrol-[3,4-c]pirrol, con preferencia Pigment Orange 71, Pigment Orange 73, Pigment Red 255, Pigment Red 264, Pigment Red 270, Pigment Red 272, 3,6-di(4'-cianofenil)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona o 3-fenil-6-(4'-tert-butilfenil)-2,5-dihidropirrol-[3,4-c]pirrol-1,4-diona. Los componentes adicionales cambiarán el espectro de la mezcla ipsocrómicamente o batocrómicamente dependiendo de su propia tonalidad o de la formación eventual de soluciones sólidas o cristales mezclados. Sin embargo, aunque el máximo de absorción es desplazado, la pendiente sigue siendo todavía convenientemente descendente.

20 De este modo, la solicitud se refiere también a Pigment Red 254, caracterizado porque una dispersión al 50% en peso del mismo en una resina metacrílica, aplicada como una película de un grosor tal que el máximo de absorción en el área de 400 a 700 nm tiene una intensidad de $1,0 \pm 0,1$, en donde la pendiente máxima en el lado batocrómico del máximo de absorción en el intervalo de 500 a 650 nm alcanza un cambio de al menos 5% en la absorción por cambio de 1 nm en la longitud de onda, basado en la absorción en dicho máximo de absorción.

Adecuadamente, la resina metacrílica es sustancialmente incolora, siendo ejemplos de la misma, conocidos por el experto en la materia, copolímeros de metacrilatos aromáticos con ácido metacrílico de Mw 30.000 a 60.000. La película se produce muy adecuadamente mediante revestimiento rotativo.

25 La tinta de impresión por fotograbado se prepara dispersando 30 partes en peso de pigmento y 30 partes en peso de una solución acuosa que contiene 30% en peso de una resina dispersante disuelta en la misma y 7% en peso de isopropanol, basado en cada caso en el peso de la solución, primero empleando un aparato de disolución de laboratorio a 6.000 rpm y $23 \pm 2^\circ$ C durante 15 minutos, y luego en un molido de perlas con perlas cerámicas de un diámetro de $1,1 \pm 0,1$ mm a 6.000 rpm y $30 \pm 10^\circ$ C durante 10 minutos, y diluyendo la dispersión resultante con 900 partes en peso de una solución acuosa que contiene 18% en peso de un poliacrilato disuelto en la misma y 15% en peso de isopropanol, basado en cada caso en el peso de la solución, en un aparato de disolución de laboratorio a 6.000 rpm y $23 \pm 2^\circ$ C durante 15 minutos.

También es posible modificar la superficie del pigmento de la invención de acuerdo con cualquiera de muchos métodos conocidos, con el fin, por ejemplo, de incrementar su capacidad de dispersión.

35 Se desconoce la causa por la cual el presente procedimiento conduce a tales mejoras de pigmentos halogenados y en particular de pigmentos clorados. Sin embargo, la entidad solicitante sospecha que esto puede deberse a sus características físicas y redes cristalinas únicas, que también conducen, por ejemplo, a una solubilidad extremadamente baja y a una buena solidez a la intemperie.

40 El pigmento de la invención es notable en particular por una alta saturación del color y una intensidad de color asombrosamente alta. El mismo tiene tonos muy atractivos con excelentes propiedades de solidez, buena transparencia y buen brillo.

El pigmento de la invención puede aislarse y secarse en forma pura, en cuyo caso es fácilmente dispersable luego en plásticos, pinturas y tintas de impresión utilizando, por ejemplo, un molino de bolas o molino de perlas. Como una torta húmeda puede utilizarse también directamente para la preparación de dispersiones pigmentarias.

Las dispersiones del pigmento de la invención son idealmente apropiadas en particular como concentrados para la preparación de tintas de impresión que tienen propiedades de aplicación excelentes, especialmente colores atractivos con alta intensidad de color.

5 La invención por consiguiente proporciona adicionalmente una tinta de impresión para un concentrado de tinta de impresión que comprende un pigmento de la invención.

10 Si se desea, con el fin de mejorar las propiedades de aplicación, pueden adicionarse al pigmento de la invención antes o durante su aislamiento aditivos usuales tales como ligantes. Puesto que la presencia de aditivos, debido a incompatibilidades, resulta frecuentemente en una restricción de los posibles campos de aplicación, se prefiere no añadirlos. Una ventaja muy particular que se ha encontrado es que el pigmento aislado sin aditivos es
10 relevantemente compatible con ambos medios acuosos y no acuosos, de modo que sorprendentemente pueden obtenerse en ambos casos buenos resultados en la aplicación.

15 Una tinta de impresión es una dispersión líquida o pastosa que comprende colorantes, ligantes y, si se desea, disolventes y aditivos. En una tinta de impresión líquida el ligante y, de estar presentes, los aditivos están normalmente en solución en el disolvente. Viscosidades usuales en el viscosímetro Brookfield son de 0,1 a 20 Pa.s (husillo del No. 4, 10 rpm). Los concentrados de tinta de impresión son composiciones de las que pueden obtenerse tintas de impresión mediante dilución. Ingredientes y composiciones de tintas de impresión y concentrados de tintas de impresión son familiares para el experto en la materia.

Además del pigmento de la invención, las formulaciones pigmentarias o dispersiones pigmentarias de la invención pueden incluir otros colorantes como se describe en conexión con el amasado.

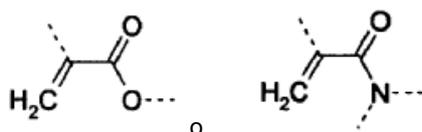
20 Los concentrados de tinta de impresión de la invención contienen el pigmento de la invención juiciosamente en una concentración de 1 a 75% en peso, de preferencia de 5 a 50% en peso, con particular preferencia de 25 a 40% en peso, basado en el peso global del concentrado de tinta de impresión.

25 Por consiguiente, la invención proporciona asimismo un concentrado de tinta de impresión que comprende de 1 a 75% en peso, de preferencia de 5 a 50% en peso, con particular preferencia de 25 a 40% en peso, basado en el peso global del concentrado de tinta de impresión, de un pigmento de la invención que está en dispersión en una solución ligante.

30 Las tintas de impresión de la invención contienen el pigmento de la invención juiciosamente en una concentración de 0,01 a 40% en peso, de preferencia de 1 a 25% en peso, con particular preferencia de 5 a 10% en peso, basado en el peso global de la tinta de impresión, y puede utilizarse, por ejemplo, para impresión de rotograbado, impresión flexográfica, impresión de estarcido, impresión offset o impresión de chorro de tinta continuo o a gotas sobre papel, cartón, metal, madera, cuero, plástico o textiles, o también en aplicaciones especiales de conformidad con formulaciones que son de conocimiento general, por ejemplo en publicidad, envasado o mercancías, en logística, en anuncios, en impresión de seguridad o también en el sector de oficina para bolígrafos, así como útiles de escritura de punta de fieltro y de punta de fibra, almohadillas de tintado, cintas de tinta o cartuchos de impresión de chorro de
35 tinta.

La invención por consiguiente proporciona asimismo una tinta de impresión que comprende de 0,01 a 40% en peso, de preferencia de 1 a 25% en peso, con particular preferencia de 5 a 10% en peso, basado en el peso global de la tinta de impresión, de un pigmento de la invención que está en dispersión en una solución ligante.

40 Se da preferencia a concentrados de tinta de impresión y tintas de impresión a base de acrilatos acuosos. Se trata esto de una referencia a polímeros o copolímeros obtenidos mediante polimerización por adición de por lo menos un monómero que contiene un grupo



45 que están en solución en agua o un disolvente orgánico conteniendo agua. Disolventes orgánicos apropiados son disolventes miscibles en agua comúnmente utilizados por los expertos en la materia, siendo ejemplos alcoholes, tales como metanol, etanol o un isómero de propanol, butanol o pentanol, etilenglicol o sus éteres, tal como metil éter de etilenglicol o etil éter de etilenglicol, o cetonas, tales como acetona, etil metil cetona o ciclohexanona. Se da preferencia a agua y alcoholes.

La invención, por consiguiente, proporciona también un concentrado de tinta de impresión o tinta de impresión de la invención en donde el ligante comprende principalmente un polímero o copolímero de acrilato y el disolvente se elige del grupo constituido por agua, alcoholes C₁-C₅, etilenglicol, 2-(alcoxi C₁-C₅)etanol, acetona, etil metil cetona y cualquier mezcla de estos.

- 5 Además del ligante, los concentrados de tinta de impresión y tintas de impresión de la invención pueden incluir también, si se desea, aditivos conocidos por el experto en la materia, en concentraciones usuales.

Para rotograbado o impresión flexográfica es usual diluir un concentrado de tinta de impresión con el fin de preparar una tinta de impresión que puede luego utilizarse de conformidad con métodos de por sí conocidos. En este caso son particularmente apropiados concentrados que comprenden las composiciones pigmentarias de la invención.

- 10 El pigmento de la invención es además también apropiado para la preparación de tóneres sólidos, cintas de transferencia de cera o muy especialmente filtros de color.

Así pues, otro objeto de la invención es también el uso de Pigment Red 254 en filtros de color. Su valor colorístico es sorprendentemente alto debido a una estrecha banda de absorción con una pendiente muy inclinada sin precedentes, y al mismo tiempo posee una excelente cristalinidad combinada con un pequeño tamaño de partícula y una distribución de tamaño de partícula particularmente estrecha. Ventajosamente, tanto las partículas grandes como extremadamente finas están ausentes casi por completo. Los productos exhiben tanto una excelente reología haciendo posible una alta concentración en su uso y también superiores propiedades colorísticas y excelente solidez, incluyendo una relevante solidez a la luz.

Por tanto, la invención se refiere también a un pigmento orgánico sustancialmente cristalino de dicetopirrolpirrol, Pigment Red 254, constituido por partículas de tamaño medio de 0,01 μm a 0,12 μm, de preferencia de 0,02 μm a 0,10 μm, más preferentemente entre 0,03 μm y 0,06 μm, caracterizado porque la cantidad total de partículas de tamaño superior a 0,12 μm y menor de 0,01 μm es de 0 a 8% en peso, de preferencia de 0 a 4% en peso, más preferentemente de 0 a 2% en peso, basado en el peso de partículas de tamaño de 0,01 μm a 0,1 μm, y el ancho total en el semimáximo (FWHM) de los picos resueltos más altos sobre un diagrama de rayos X en polvo con radiación CuKα es de alrededor de 0 a 0,68 °2θ, de preferencia de 0,1 a 0,6°2θ, más preferentemente de 0,2 a 0,5 °2θ, con particular preferencia de alrededor de 0,425 °2θ.

En general, debe considerarse apropiado la medición solo del pico resuelto de intensidad más alta. El ancho de pico mínimo depende de la resolución del instrumento y puede determinarse con la fórmula de Debye-Scherrer. Para determinar el ancho total en el semimáximo, es solo apropiado utilizar un instrumento cuya resolución sea lo suficientemente alta para no influenciar de modo significativo el ancho del pico que ha de medirse.

La invención se refiere también al uso del presente pigmento en filtros de color, que pueden utilizarse de por sí por ejemplo en sistemas electro-ópticos tales como pantallas de TV, pantallas de cristal líquido, dispositivos de carga acoplada, pantallas de plasma o pantallas electroluminiscentes y similares. Estas pueden ser, por ejemplo pantallas ferroeléctricas activas (nemáticas torsionadas) o pasivas (nemáticas supertorsionadas) o diodos emisores de luz.

- 35 El pigmento se utilizará generalmente en la fabricación de filtros de color como una dispersión en un disolvente orgánico o agua. Existen varias formas de fabricar estos filtros de color, que siguen dos corrientes principales:

- modelación directa durante la aplicación;
- modelación después de la aplicación del pigmento.

La modelación directa puede obtenerse con varias técnicas de impresión, tales como por impacto (off-set, flexografía, estampación, tipografía, etc.) Así o sin impacto (técnicas de chorro de tinta).

Otras técnicas de modelación directa se basan en procesos de laminación, procesos de descarga electrónica como electro-deposición y algunos métodos de prueba de color especiales, como el proceso llamado Chromalin™ (DuPont).

Para técnicas de impresión por impacto, el pigmento puede dispersarse en agua o disolventes orgánicos por métodos de desaglomeración corrientes (Skandex, Dynamill, Dispermat y similares) en presencia de un dispersante y un ligante polimérico para producir una tinta. Puede utilizarse cualquier técnica de dispersión conocida en estos campos, incluyendo la elección del disolvente, dispersante y ligante. El tipo de tinta y su viscosidad dependen de la técnica de aplicación y son bien conocidas por el experto en la materia. La mayoría de ligantes usuales, a los que no se limita evidentemente la invención, son (met)acrilato, epoxis, PVA, poliimididas, sistemas Novolak y similares, así como combinaciones de estos polímeros.

La dispersión de tinta luego puede imprimirse en todo tipo de máquinas de impresión corrientes. El curado del sistema ligante se obtiene de preferencia con un proceso de calentamiento. Los tres colores pueden aplicarse de una vez o en diferentes etapas de impresión con etapas de secado y/o curado intermedias, por ejemplo un color en el momento en tres etapas de impresión.

- 5 Asimismo pueden prepararse tintas para su uso en chorro de tinta, por ejemplo chorro piezo o de burbujas. Estas generalmente contienen un pigmento dispersado en agua y/o uno o una mezcla de muchos disolventes orgánicos hidrófilos en combinación con un dispersante y un ligante.

Para impresión con chorro de tinta puede utilizarse una impresora de chorro de tinta corriente o puede construirse una impresora especial para optimizar por ejemplo la velocidad de impresión, etc.

- 10 Para técnicas de laminación, como transferencia térmica y similares, ha de prepararse un sistema de banda continua: El pigmento se dispersa en un disolvente o agua con dispersante y ligante y se recubre sobre una lámina y se seca. El sistema pigmento/ligante puede conducirse como patrón o transferirse de modo uniforme a un sustrato de filtro de color con la ayuda de energía (UV, IR, calor, presión, etc.). Dependiendo de la técnica utilizada, el colorante, por ejemplo, puede transferirse solo (difusión de colorante o transferencia por sublimación), o la dispersión de colorante puede transferirse enteramente incluyendo el ligante (transferencia de cera).

Para electrodeposición, el pigmento ha de dispersarse en agua junto con un polímero ionizado. Por medio de una corriente eléctrica el polímero ionizado se desioniza en el ánodo o el cátodo y, al ser insoluble, luego se deposita junto con los pigmentos. Esto puede realizarse sobre un modelado o a modo de modelado protegido, mediante un fotorresistente, fotoconductores (transparentes) tal como ITO, etc.

- 20 El proceso Chromalin™ hace uso de un material fotosensible, depositado sobre un sustrato de filtro de color. El material se vuelve pegajoso después de exposición a UV. El así llamado "toner", que comprende una mezcla o compuesto de pigmento y polímero, se distribuye sobre el sustrato y se pega sobre las partes pegajosas. Este proceso ha de realizarse de tres a cuatro veces para R, G, B y eventualmente negro.

- 25 La modelación después de la aplicación es un método basado principalmente en la tecnología de fotorresistente conocida, en donde el pigmento se dispersa en la composición fotorresistente. Otros métodos son modelación indirecta con la ayuda de un fotorresistente separado o técnicas de laminación.

El pigmento puede dispersarse en fotorresistentes por cualquier método corriente tal como se ha descrito antes para los procesos de impresión. Los sistemas ligantes pueden ser también idénticos. Otras composiciones apropiadas se describen, por ejemplo, en EP 654711, WO 98/45756 o WO 98/45757.

- 30 Los fotorresistentes comprenden un fotoiniciador y un monómero poli-reticulable (polimerización por radicales negativos), un material para reticular los propios polímeros (por ejemplo un generador fotoácido o similar) o un material para cambiar químicamente la solubilidad del polímero en ciertos medios de revelado. Sin embargo, este proceso puede llevarse a cabo también con calor (por ejemplo utilizando disposiciones térmicas o un haz NIR) en lugar de UV, en el caso de algunos polímeros que sufran cambios químicos durante los procesos de calentamiento, resultando en cambios de solubilidad en el medio de revelado citado. Entonces no se precisa un fotoiniciador.

- 35 El material fotosensible o sensible al calor se recubre sobre un sustrato de filtro de color, se seca y se irradia UV (o calor), en ocasiones se estufa de nuevo (generadores fotoácidos) y se revela con un medio de revelado (principalmente una base). En esta última etapa solo se separan por lavado las partes no expuestas (sistemas negativos) o solo las expuestas (sistemas positivos), dando el patrón deseado. Esta operación ha de repetirse para todos los colores utilizados.

Las técnicas de laminación fotosensibles están utilizando el mismo principio, siendo la única diferencia la técnica de recubrimiento. Un sistema fotosensible se aplica como se ha descrito antes, sin embargo sobre una lámina en lugar de un sustrato de filtro de color. La lámina se dispone sobre el sustrato de filtro de color y la capa fotosensible se transfiere con la ayuda de calor y/o presión.

- 45 Los procedimientos indirectos, con los ligantes poliméricos antes citados sin un componente fotosensible, hacen uso de un fotorresistente extra, revestido sobre la parte superior del resisto pigmentado. Durante la modelación del fotorresistente, el resisto pigmentado también es modelado. Luego ha de extraerse el fotorresistente.

- 50 Más detalles entorno de la fabricación de filtros de color puede encontrarse en libros de texto, revistas y otros artículos científicos. El experto en la materia asociará también la presente invención con el uso de cualquier técnica bien conocida.

Los filtros de color de la invención contienen el pigmento de la invención juiciosamente en una concentración de 1 a

75% en peso, de preferencia de 5 a 50% en peso, con particular preferencia de 25 a 40% en peso, basado en el peso global de la capa pigmentada.

5 La invención proporciona por consiguiente asimismo un filtro de color que comprende un sustrato transparente y una capa que comprende de 1 a 75% en peso, de preferencia de 5 a 50% en peso, con particular preferencia de 25 a 40% en peso, basado en el peso global de la capa, de un pigmento de la invención dispersado en un material orgánico de alta masa molecular. El sustrato es de preferencia esencialmente incoloro ($T \geq 95\%$ sobre todo el intervalo visible de 400 a 700 nm).

El ligante puede ser cualquier material orgánico de alta masa molecular como se ha definido antes, siendo solo ejemplos los materiales ligantes como se han descrito antes.

10 Las presentes tintas de impresión o fotorresistentes para obtener filtros de color contienen el pigmento de la invención juiciosamente en una concentración de 0,01 a 40% en peso, de preferencia entre 1 y 25% en peso, con particular preferencia de 5 a 10% en peso, basado en el peso global de la tinta de impresión o fotorresistente.

15 La invención proporciona asimismo por consiguiente una composición para obtener filtros de color que comprende de 0,01 a 40% en peso, de preferencia de 1 a 25% en peso, con preferencia particular de 5 a 10% en peso, basado en el peso global de la composición, de un pigmento de la invención dispersado en esta.

20 Cuando se microniza mediante el presente procedimiento, el Pigment Red 254 muestra un espectro de absorción hasta ahora nunca visto cuando se dispersa en una película de polímero. El máximo de absorción en alrededor de 552 nm se desplaza hasta alrededor de 560 nm y la inclinación descendente hasta 590 nm es mucho más pronunciada (figura 4). Esto es altamente ventajoso ya que faculta una absorción sustancialmente superior deseada de luz verde (emisión de longitud de onda de alrededor de 585 nm).

El pigmento de la invención es finalmente también apropiado para la coloración en masa de materiales orgánicos de alta masa molecular.

25 El material orgánico de alta masa molecular que ha de colorearse de conformidad con la invención puede ser de origen natural o sintético y normalmente tiene un peso molecular del orden de 10^3 a 10^8 g/mol. El citado material puede comprender, por ejemplo, resinas naturales o aceites secantes, caucho o caseína, o sustancias naturales modificadas, tal como caucho clorado, resinas alquídicas modificadas por aceite, viscosa, éteres o ésteres de celulosa, tales como acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa o nitrocelulosa, pero especialmente polímeros orgánicos totalmente sintéticos (termoendurecibles y termoplásticos), como se obtienen mediante polimerización por adición, policondensación o poliadición, siendo ejemplos poliolefinas tales como polietileno, polipropileno o poliisobutileno, poliolefinas sustituidas tales como polímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo o acrilatos y/o metacrilatos o butadieno, y también copolímeros de los monómeros antes citados, especialmente ABS o EVA.

30

35 De la serie de resinas de poliadición y resinas de policondensación, puede hacerse mención de los condensados de formaldehído con fenoles, conocidos como resinas fenólicas, y los condensados de formaldehído con urea, tiourea y melamina, conocidos como resinas amino, los poliésteres usados como resinas de pintura, y desde luego resinas saturadas, tal como resinas alquídicas, y resinas insaturadas, tal como resinas de maleato y también los poliésteres lineales y poliamidas, o siliconas.

Los compuestos de alta masa molecular citados pueden estar presentes individualmente o en mezclas, como masas plásticas o fusiones, que pueden, si se desea, hilarse para formar fibras.

40 Estos pueden también estar presentes en forma de sus monómeros o en el estado polimerizado en forma disuelta como formadores de película o ligantes para materiales de recubrimiento o tintas de impresión, tal como aceite de linaza o barniz, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas de urea-formaldehído o resinas acrílicas. Cuando los presentes pigmentos se utilizan en recubrimientos exhiben superior solidez que los pigmentos químicamente idénticos de tamaño de partícula medio similar o de área superficial similar. Sin embargo, su empleo en recubrimientos está relativamente limitado debido a su alta transparencia (por ejemplo en acabados metálicos).

45

La pigmentación de la sustancias orgánicas de alta masa molecular con el pigmento de la invención tiene lugar, por ejemplo, mezclando un pigmento de esta índole, en forma, si se desea, de mezclas madre, en estos sustratos utilizando molinos de rodillos, mezcladores o aparatos de molienda. En general, el material pigmentado se lleva a continuación a la forma final deseada con técnicas conocidas de por sí tal como calandrado, moldeo por compresión, extrusión, esparcido, colada o moldeo por inyección. Con el fin de producir artículos moldeados no rígidos o reducir su fragilidad es con frecuencia deseable incorporar lo que se conoce como plastificantes en los compuestos de alta masa molecular antes de su moldeo. Ejemplos de estos plastificantes que pueden utilizarse son ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebácico. En el procedimiento de la invención los plastificantes pueden incorporarse

50

antes o después de la incorporación del colorante pigmentario en los polímeros. Otra posibilidad, con el fin de obtener tonos diferentes, es adicionar cargas y/u otros constituyentes colorantes tales como pigmentos blancos, coloreados o negros, y también pigmentos de efecto, en la cantidad particular deseada a los materiales orgánicos de alta masa molecular en adición a las composiciones de pigmento.

5 Para la pigmentación de materiales de recubrimiento y tintas de impresión, los materiales orgánicos de alta masa molecular y los pigmentos de la invención, solos o junto con aditivos tales como cargas, otros pigmentos, secantes o plastificantes, se dispersan finamente o disuelven en, generalmente, un disolvente orgánico y/o acuoso o mezcla de disolventes. Un procedimiento posible aquí es dispersar o disolver los componentes individuales solos, o también dos o más conjuntamente, y solo luego combinar todos los componentes.

10 Por consiguiente otra modalidad proporciona adicionalmente material orgánico de alta masa molecular coloreado en masa que comprende

de 0,05 a 70% en peso, basado en la suma de (a) y (b), de un pigmento de la invención, y

de 99,95 a 30% en peso, basado en la suma de (a) y (b), de un material orgánico de alta masa molecular.

15 Este material comprende una composición lista para su uso o un artículo formado a partir de esta, y una mezcla madre, por ejemplo en forma de gránulos. Si se desea, el material orgánico de alta masa molecular coloreado de conformidad con la invención puede comprender también aditivos usuales, por ejemplo estabilizantes.

20 Por consiguiente otra modalidad proporciona adicionalmente un procedimiento para colorear en masa material orgánico de alta masa molecular, que comprende incorporar un pigmento de la invención, por ejemplo mediante mezcla del material orgánico de alta masa molecular con la composición pigmentaria de la invención, opcionalmente en forma de una mezcla madre, de manera de por sí conocida y procesar esta mezcla.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitar su alcance (a menos que se indique de otro modo, "%" se refiere siempre a % en peso):

25 **Ejemplo C8:** Se carga un mezclador de 10 l (FM 10 MBTM, Henschel, Alemania) con 500 g de @Irgazin DPP Red BO® (Pigment Red 254), 500 g Cinquasia Magenta RT-265-D (Pigment Red 202) y 4000 g de cloruro sódico (tamaño medio de la partícula entre 5µm y 700 µm). Se conecta la refrigeración y la velocidad de giro del propulsor triple (diámetro 220 mm) se ajusta a 3200 rpm. Después de una hora la temperatura interna es de 135°C. La temperatura se deja caer luego hasta 30°C a 50 rpm.

30 Se transfieren 250 g de este polvo a un aparato de amasado de laboratorio con una capacidad de 0,75 l (Werner & Pfleiderer, Alemania). Luego se adicionan 100 g de cloruro sódico molido (distribución del tamaño de partícula con máximo entorno de 20 µm) y 85 ml de alcohol diacético y se amasa la mezcla a 60 rpm durante 6 horas. Las paredes del aparato de amasado se regulan por termostato a 40°C.

Se adicionan luego 120 ml de agua desionizada, se descarga la mezcla resultante sobre un embudo Büchner y se lava el producto sólido con agua hasta que el agua de lavado está exenta de sal. Se seca el producto a 80°C/3•10³ Pa durante 15 horas y se tamiza a través de una malla de calibre 0,8 mm.

35 **Ejemplo C9:** Se carga un mezclador de 10 l (FM 10 MBTM, Henschel, Alemania) con 1000 g de @Irgazin DPP Red BO (Pigment Red 254) y 4000 g de cloruro sódico (Speziatsalz 100/95TM, tamaño medio de la partícula aproximadamente 70 µm, Schweizer Salinen, Schweizerhalle, Suiza). Se conecta la refrigeración y la velocidad de giro del propulsor triple (diámetro 220 mm) se ajusta a 3200 rpm. Después de una hora la temperatura interna es de 130°C. La temperatura se deja caer luego hasta 30°C a 50 rpm.

40 Se transfieren 300 g de este polvo a un aparato de amasado de laboratorio con una capacidad de 0,75 l (Werner & Pfleiderer, Alemania). Luego se adicionan 120 g de cloruro sódico molido (distribución del tamaño de partícula con máximo entorno de 20µm) y 90 ml de alcohol diacético y se amasa la mezcla a 100 rpm durante 10 horas. Las paredes del aparato de amasado se regulan por termostato a 30°C.

45 Se adicionan luego 120 ml de agua desionizada, se descarga la mezcla resultante sobre un embudo Büchner y se lava el producto sólido con agua hasta que el agua de lavado está exenta de sal. Se seca el producto a 80°C/3•10³ Pa durante 15 horas y se tamiza a través de una malla de calibre 70-75 mm.

Ejemplo C10: Se repite el ejemplo C9, con la diferencia que el Pigment Red 254 preparado de conformidad con el ejemplo 6 de la US-4.579.949 (tamaño de partícula entorno de 0,2-0,5 µm) se sustituye por @Irgazin DPP Red BO. Los resultados son similares.

5 **Ejemplo C11:** Se carga un mezclador de 10 l (FM 10 MB™, Henschel, Alemania) con 1000 g de @Irgazin DPP Red BO (Pigment Red 254) y 4000 g de cloruro sódico (Spezielsalz 100/95™, tamaño medio de la partícula aproximadamente 70 µm, Schweizer Salinen, Schweizerhalle, Suiza). Se conecta la refrigeración y la velocidad de giro del propulsor triple (diámetro 220 mm) se ajusta a 3200 rpm. Después de una hora la temperatura interna es de 130°C. La temperatura se deja caer luego hasta 30°C a 50 rpm.

Se transfieren 300 g de este polvo a un aparato de amasado de laboratorio con una capacidad de 0,75 l (Werner & Pfeleiderer, Alemania). Luego se adicionan 90 g de cloruro sódico molido (distribución del tamaño de partícula con máximo entorno de 20 µm) y 75 ml de alcohol diacetónico y se amasa la mezcla a 100 rpm durante 6 horas. Las paredes del aparato de amasado se regulan por termostato a 35°C.

10 Se adicionan luego 120 ml de agua desionizada, se descarga la mezcla resultante sobre un embudo Büchner y se lava el producto sólido con agua hasta que el agua de lavado está exenta de sal. Se seca el producto a 80°C/3•10³ Pa durante 15 horas y se tamiza a través de una malla de calibre 0,8 mm.

15 **Ejemplo C12:** Se carga un mezclador rápida de 920 l (tipo RD900/Diosna) con 60 kg de @Irgazin DPP Red BO (Pigment Red 254) y 360 kg de cloruro sódico (Spezielsalz 100/95™, tamaño medio de la partícula aproximadamente 70 µm, Schweizer Salinen, Schweizerhalle, Suiza). Se conecta la refrigeración y la velocidad de giro del árbol (6 cuchillas de 800 mm de diámetro) se ajusta a alrededor de 750 rpm (la gama más apropiada es de 700 a 1000 rpm). Después de 3 horas la mezcla se descarga de la mezcladora y se enfría hasta temperatura ambiente.

20 Se transfieren 2500 kg de este polvo (recogido de varias pruebas) a un aparato de amasado de dos brazos con una capacidad de 3000 l (tipo DMK/De Dietrich). Luego se adicionan 460 g de alcohol diacetónico y se amasa la mezcla durante unas 18 horas (alrededor de 1500 rpm). Las paredes del aparato de amasado se enfrían a 5-10°C con el fin de controlar la temperatura de la masa hasta alrededor de 30-40°C.

25 Después de la adición de agua se descarga la mezcla resultante sobre un filtro y se lava el producto sólido con agua hasta que el filtrado está exento de sal. Se seca el producto a 80°C/3•10³ Pa durante 15 horas y se tamiza a través de una malla de calibre 0,8 mm. La figura 1 es una representación TEM de este producto.

Ejemplo C27: Se prepara Pigment Red 254 de conformidad con el ejemplo 1 de la US-4.931.566. Se obtiene un pigmento de tamaño muy fino con tamaño de partícula <0,2 µm.

30 **Ejemplo C28:** Se carga un aparato de amasar de laboratorio con una capacidad de 0,75 l (Werner & Pfeleiderer, Alemania) con 300 g de Pigment Red 254 de tamaño fino preparado de conformidad con el ejemplo C27 y 1200 g de cloruro sódico (distribución del tamaño de partícula con máximo entorno de 20µm). Se adicionan 90 ml de alcohol diacetónico y se amasa la mezcla a 100 rpm durante 10 horas. Las paredes del aparato de amasado se regulan por termostato a 30°C.

35 Se adicionan luego 120 ml de agua desionizada, se descarga la mezcla resultante sobre un embudo Büchner y se lava el producto sólido con agua hasta que el agua de lavado está exenta de sal. Se seca el producto a 80°C/3•10³ Pa durante 15 horas y se tamiza a través de una malla de calibre 0,8 mm.

El producto obtenido tiene un tamaño de partícula de 0,06-0,10 µm y una tonalidad relativamente pura, pero su cristalinidad es inferior a la del ejemplo C10.

40 **Ejemplo C29:** Se repite el ejemplo C28, con la diferencia de que @Irgazin DPP Red BO (partículas gruesas, área superficial específica ~ 15 g/m²) se sustituye por el producto de tamaño fino de conformidad con el ejemplo C27, y que se utiliza el cloruro sódico de distribución de tamaño de partícula con máximo entorno de 50 µm.

Ejemplos E1-E5: Se compara la cristalinidad de los productos de conformidad con los ejemplos C10, C12, C27 y

45 C28 así como @Irgaphor DPP Red B-CF (tamaño medio de partícula ~ 50 nm; Ciba Specialty Chemicals Inc.), que se encuentra en el comercio, utilizando un difractor de rayos X Rigaku RAD2C (CuK_α, 40 kV, 40 mA). Los pigmentos se introducen en un portamuestras de aluminio corriente. Las ranuras de divergencia (DS) y dispersión (SS) se ajustan a 0,5°, la ranura de recepción (RS) a 0,15 mm. El haz de rayos X difractado se monocromatiza y mide mediante un contador de centelleo. La exploración 2θ-θ se realiza con el método de tiempo fijado (τ=2 s con un paso de 0,02°) para minimizar el efecto de fluctuación estadística de rayos X. Los datos corregidos se procesan con sustracción suavizada y de fondo utilizando los métodos de Savitzky-Golay y Sonneveld-Visser, respectivamente.

50 El ancho de pico a la intensidad media del pico máximo se mide para el pico medio en alrededor de 0,8195 resultados son como sigue:

Ejemplo	Pigmento	Ancho total a semi máximo (~28 [°2θ])	Cuenta/s
E1	según C10	0,612	757
E2	según C12	0,423	1028
E3	según C27	0,826	1006
E4	según C28	0,894	721
E5	@Irgaphor DPP Red B-CF	0,795	1093

La precisión depende del ancho de pico y del número de cuentas en el máximo, que de por si depende también del ancho de pico. Así pues contra más amplios los anchos totales en el semimáximo (en este caso por encima de 0,70) existe menos precisión.

5 La figura 2 muestra el espectro de difracción de rayos X de un producto obtenido en muy estrecha analogía a los ejemplos C12 y E2.

La figura 3 muestra el espectro de difracción de rayos X de un producto obtenido en muy estrecha analogía a los ejemplos C28 y E4.

10 **Ejemplos F1-F5:** Las siguientes sustancias se introducen en una botella con rosca de 37 ml: 200 mg de los productos de conformidad con los ejemplos C10, C12, C27 y C28 así como @Irgaphor DPP Red B-F que se encuentra en el comercio; 8 mg de Solperse S22000 (Zeneca); 32 mg de Solperse S24000 (Zeneca); 200 mg de un copolímero de metacrilatos aromáticos con ácido metacrílico de M_w de 30.000 a 60.000; 1760 mg de (1-metoxi-2-propil)-acetato y 5000 mg de perlas de zirconio de 0,5 mm de diámetro. Se sella la botella con una copa interna aplicada luego a un acondicionador de pinturas durante 3 horas para dar una dispersión.

15 La dispersión así obtenida es colada sobre un sustrato de vidrio por medio de recubrimiento por rotación, en donde la velocidad de rotación se ajusta para dar una película con coordinación de color $x = 0,5500$ (luz C estandar, ángulo de visión 2°), luego se seca a 60°C durante 1 hora. Las propiedades ópticas de las películas de dispersión así obtenidas se miden con el uso de un espectrofotómetro UV/VIS. Los resultados son como sigue:

Ejemplo	Pigmento	Máximo de absorción (VIS)	Espesor de la película
F1	según C10	558 nm	0,62 µm
F2	según C12	560 nm	0,62 µm
F3	según C27	554 nm	0,62 µm
F4	según C28	557 nm	0,62 µm
F5	@Irgaphor DPP Red B-CF	553 nm	0,62 µm

20 La figura 4 muestra el espectro de absorción de 350 a 770 nm de los filtros de color de conformidad con los ejemplos F2 y F3, La inclinación máxima (disminución de absorción) en la región de 570 a 580 nm es de 6,16%/nm entorno de 579 para el ejemplo F2 y 4,39%/nm entorno de 575 nm para el ejemplo F3.

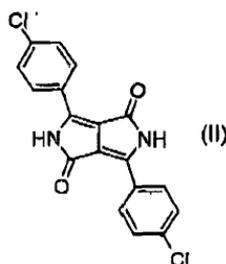
Ejemplo G1: El film de dispersión de conformidad con el ejemplo F2 se calienta hasta 270°C durante 60 minutos en un horno en el aire. Se toman imágenes de microscopio ópticas de los films después de tratamiento térmico. La estabilidad al calor es mucho mejor que la de otras dispersiones de pigmento apropiadas para aplicaciones de filtro de color rojo.

25 **Ejemplo H1:** Se mezcla mediante homogenizador a 3000 rpm, durante 3 minutos, 15 g de pigmento y 15 g de estearato de litio (jabón metálico, cualquier tipo). 1,2 g de esta mezcla seca y 600 g de pella de PET-G (concentración del pigmento: 0,1%) se voltean mediante 2 rodillos durante 15 minutos en una botella de vidrio. La composición obtenida se moldea luego por inyección para formar plaquetas a 260°C durante 5 minutos. Las coordenadas de color CIE 1976 son: $L^* = 58,1$ $C^* = 35,3$ $h = 3,7$. La estabilidad térmica es alta.

30

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento de dicetopirrolpirrol sustancialmente cristalino C.I. Pigment Red 254 de fórmula



5 consistente en partículas de un tamaño medio de 0,01 μm a 0,12 μm , caracterizado porque la cantidad total de partículas de tamaño mayor de 0,12 μm y menor de 0,01 μm es de 0 a 8% en peso, basado en el peso de partículas de un tamaño de 0,01 μm a 0,1 μm , y el ancho total en el semiáximo de la banda de $-28^\circ 2\theta$ de un diagrama de rayos X en polvo con radiación $\text{CuK}\alpha$ es de 0,1 a 0,88 $^\circ 2\theta$.

10 2. Un pigmento según la reivindicación 1, en donde las partículas son de un tamaño medio de 0,02 μm a 0,10 μm , preferentemente de 0,03 μm a 0,06 μm , la cantidad total de partículas de tamaño mayor de 0,12 μm y menor de 0,01 μm es de 0 a 4% en peso, preferentemente de 0 a 2% en peso, basado en el peso de partículas de un tamaño de 0,01 μm a 0,1 μm , y el ancho total en el semiáximo de la banda de $-28^\circ 2\theta$ de un diagrama de rayos X en polvo con radiación $\text{CuK}\alpha$ es de 0,1 a 0,6 $^\circ 2\theta$, preferentemente de 0,2 a 0,5 $^\circ 2\theta$.

15 3. Uso de un pigmento según la reivindicación 1 en filtros de color, en donde dicho pigmento se caracteriza porque una dispersión al 50% en peso del mismo en una resina metacrílica, aplicada como un espesor de un grosor tal que el máximo de absorción en el área de 400 a 700 nm tiene una intensidad de $1,0 \pm 0,1$, la pendiente máxima en el lado batocrómico del máximo de absorción en el intervalo de 600 a 650 nm alcanza un cambio de al menos 5% en la absorción por cambio de 1 nm en la longitud de onda, basado en la absorción en dicho máximo de absorción.

20 4. Un concentrado de tinta de impresión que comprende de 1 a 75% en peso, con preferencia de 5 a 50% en peso, con preferencia particular de 25 a 40% en peso, basado en el peso global del concentrado de tinta de impresión, y un pigmento según la reivindicación 1 que consiste en una solución de ligante.

5. Una tinta de impresión que comprende de 0,01 a 40% en peso, con preferencia de 1 a 25% en peso, con preferencia particular de 5 a 10% en peso, basado en el peso global de la tinta de impresión, y un pigmento según la reivindicación 1 que consiste en una dispersión en una solución de ligante.

25 6. Un concentrado de tinta de impresión según la reivindicación 4 o una tinta de impresión según la reivindicación 5, en donde el ligante comprende principalmente un polímero o copolímero de acrilato y en donde el disolvente se elige del grupo consistente en agua, alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_5$, etilenglicol, 2-(alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$), etanol, acetona, etilmetilcetona y cualesquiera mezclas deseadas de los mismos.

30 7. Un filtro de color que comprende un sustrato transparente, esencialmente incoloro, y una capa que comprende de 1 a 75% en peso, con preferencia de 5 a 50% en peso, con preferencia particular de 25 a 40% en peso, basado en el peso global de la capa, de un pigmento según la reivindicación 1 dispersado en un material orgánico de alta masa molecular.

8. Una composición para producir filtros de color que comprende un material orgánico de alta masa molecular y de 1 a 40% en peso, con preferencia de 5 a 25% en peso, con preferencia particular de 5 a 10% en peso, basado en el peso global de la composición, de un pigmento según la reivindicación 1 dispersado en la misma.

35 9. Un material orgánico de alta masa molecular y coloreado en masa, que comprende:

(a) de 0,05 a 70% en peso, basado en la suma de (a) y (b), de un pigmento según la reivindicación 1; y

(b) de 99,95 a 30% en peso, basado en la suma de (a) y (b), de un material orgánico de alta masa molecular.

10. Procedimiento para colorear en masa un material orgánico de alta masa molecular, que comprende incorporar en el mismo un pigmento según la reivindicación 1.

40

Fig. 1

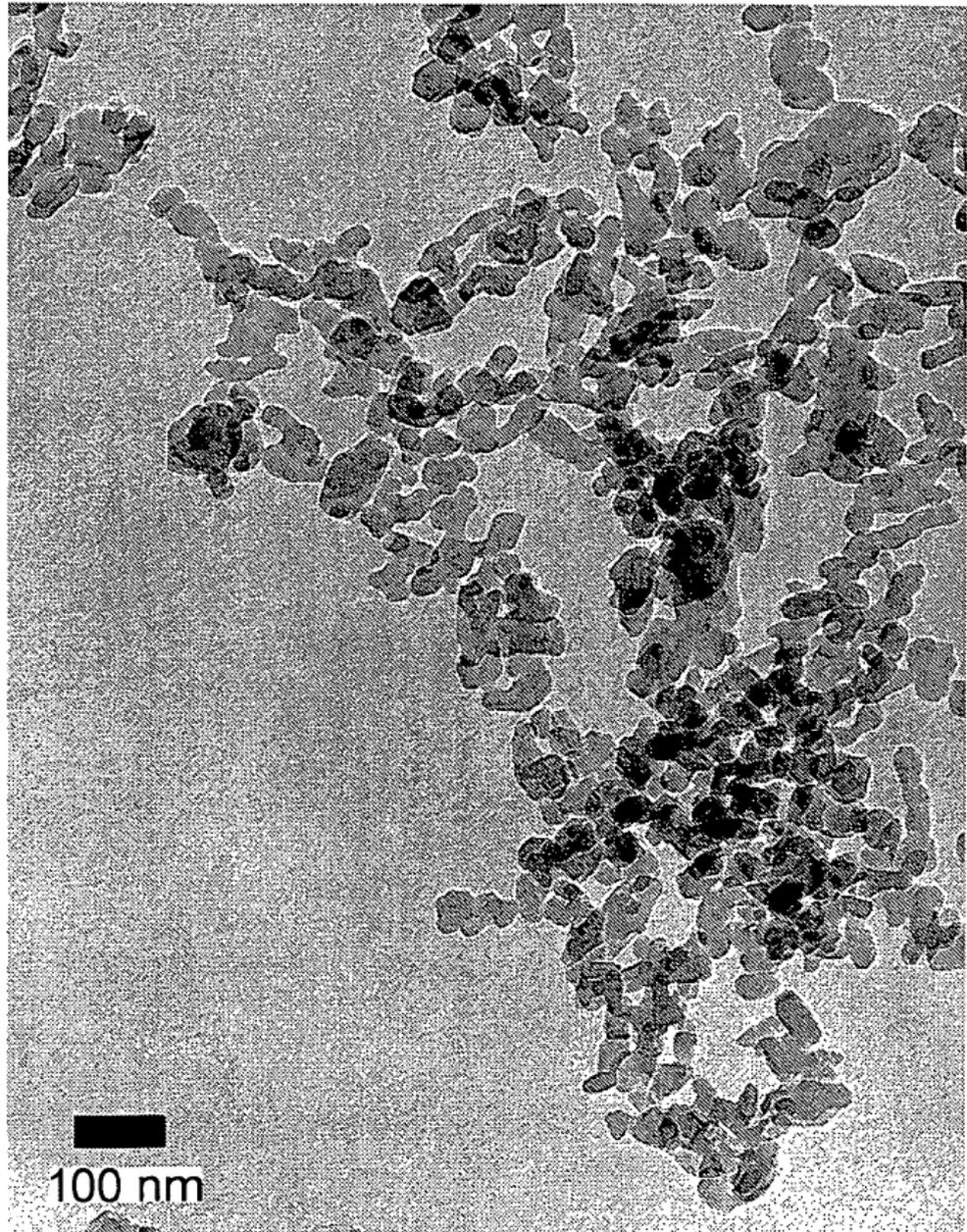


Fig. 2:

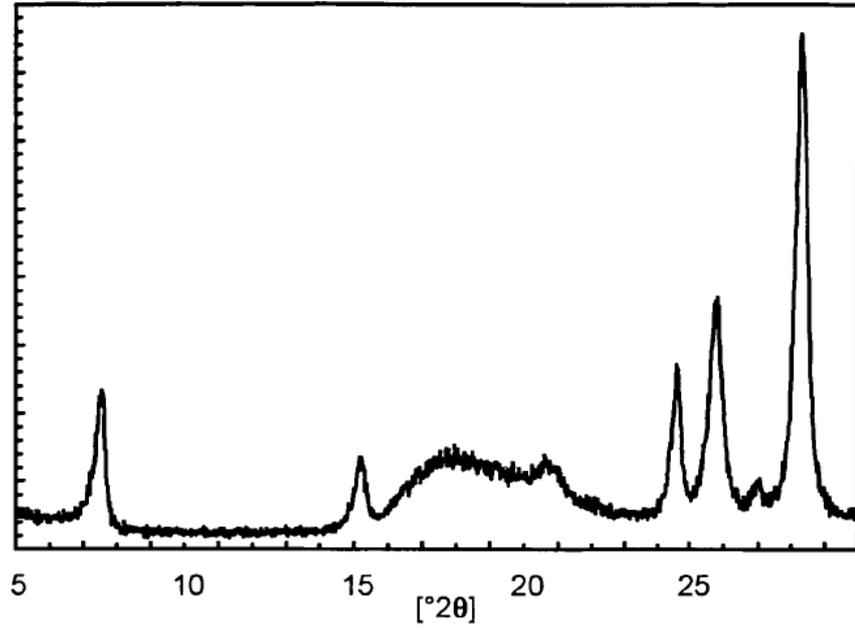


Fig. 3:

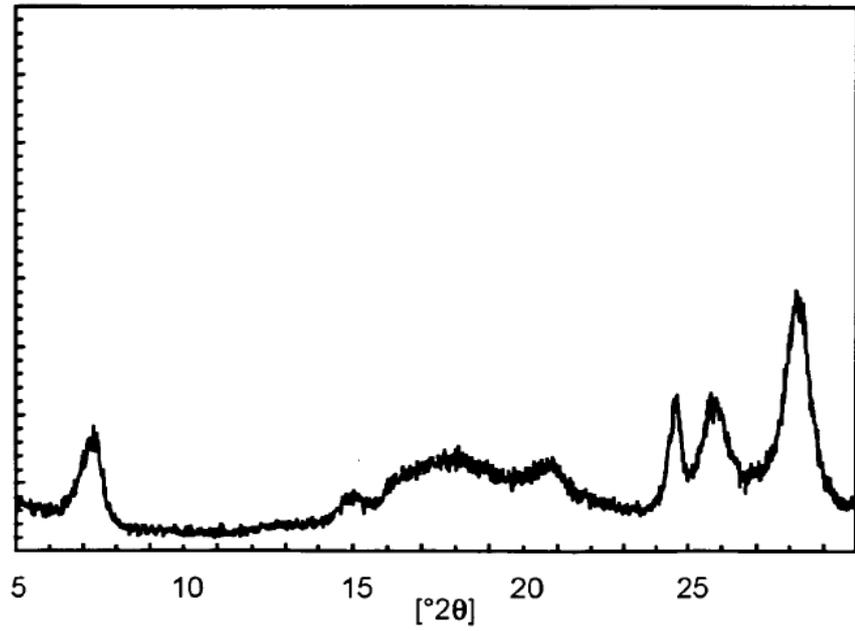


Fig. 4:

