

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 531**

51 Int. Cl.:
C09B 41/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10001556 .9**
96 Fecha de presentación: **16.02.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2228410**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **C.I. PIGMENT RED 112 CON UNA DISPERSABILIDAD MEJORADA.**

30 Prioridad:
11.03.2009 DE 102009012685

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.01.2012

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

72 Inventor/es:
Schneider, Lars, Dr. y
Reif, Martin, Dr.

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 371 531 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

C.I. Pigment Red 112 con una dispersabilidad mejorada

5 Con el fin de introducir un pigmento como componente conferidor de color en una pintura, en una tinta de imprenta, en una resina sintética o en un barniz, éste tiene que ser distribuido lo más finamente que sea posible en el respectivo medio de uso por dispersamiento, lo cual frecuentemente está vinculado con una alta dedicación de tiempo y un alto consumo de energía. En el caso de este proceso mecánico, unos aglomerados son desmenuzados y la superficie del pigmento es mojada por el sistema de agentes aglutinantes. Tan sólo entonces el pigmento puede
10 desarrollar completamente sus propiedades técnicas de aplicaciones. Los fabricantes de productos en colores prefieren aquellos pigmentos, en los que este gasto de dispersamiento es lo más pequeño que sea posible.

Se ha descrito toda una serie de diferentes posibilidades de cómo se han de producir pigmentos fácilmente dispersables. Un mejoramiento de la dispersabilidad se puede conseguir mediante una modificación de la superficie, un tratamiento de la superficie, un cubrimiento de la superficie o mediante la presencia de determinados agentes auxiliares o reaccionantes inertes. Otra posibilidad distinta la constituye la producción de pastas de nivelación (en inglés "flush"), que se producen a partir de una torta prensada acuosa del pigmento mediante desplazamiento del agua con unos agentes aglutinantes tales como resinas alquídicas, un acetobutirato de celulosa, un aceite mineral o unos arbitrarios disolventes orgánicos, no miscibles con agua. Otra posibilidad adicional consiste en la producción de
15 unas formulaciones (preparaciones), que contienen un pigmento dispersado previamente y que por lo tanto se pueden llevar a un medio de uso de un modo manifiestamente más fácil que el polvo de pigmento seco, que constituye su fundamento.

En el documento de solicitud de patente alemana DE-A-14 69 782 se describe cómo el tratamiento de los pigmentos con unas aminas alifáticas de cadena larga conduce a una fácil dispersabilidad. Para ello, la amina se mezcla en forma de su sal de amonio con el pigmento húmedo y se pone en libertad en forma de la amina libre mediante ajuste del valor del pH. En el documento de solicitud de patente europea EP-A-0 451 094 se describe cómo se puede conseguir un efecto similar mediante una adición deliberada de colorantes azoicos. En este caso, la precipitación del componente de copulación ya se lleva a cabo en presencia del colorante. El colorante está presente durante toda la
20 síntesis del pigmento y está contenido asimismo en la formulación preparada.

En el documento de patente japonesa JP 09176514 se describe que, mediante un tratamiento posterior de los pigmentos con flúor, se llega a una dispersabilidad mejorada.

35 En el documento EP 1 081 195 A2 se describe que unos pigmentos pueden ser estabilizados en la fina distribución, que se presenta directamente después de la síntesis, mediante revestimiento o envolvimiento de la superficie con una capas poliméricas.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 2004/094540 se describe cómo se puede disminuir la aportación de energía aproximadamente en un 20 % mediante cubrimiento de la superficie para realizar una distribución suficiente del pigmento en el medio de uso. Esto se realiza mediante revestimiento o envolvimiento de las partículas del pigmento con unos copolímeros de (met)acrilatos que contienen grupos amino.

45 Los procedimientos de copulación mencionados en los documentos WO 02/068540 y WO 01/59013 se llevan a cabo asimismo en unos microrreactores; el pigmento rojo 112 es mencionado de pasada como un pigmento.

Todas las posibilidades mencionadas para el mejoramiento de la dispersabilidad están vinculadas con costos adicionales de los materiales, con procesos adicionales de mezclado o con otras etapas adicionales de trabajo, junto a la síntesis de pigmentos propiamente dicha. Además de esto, los aditivos adicionales empleados, junto a la dispersabilidad mejorada, pueden modificar de un modo indeseado a las propiedades técnicas de aplicaciones. La formulación resultante, según sea la legislación para agentes químicos, puede estar obligada a ser caracterizada. Las pastas de nivelación y las formulaciones son, además de ello, empleables menos universalmente y se pueden normalizar de un modo difícil. Además de esto, resultan costos adicionales para unas medidas adoptadas contra la infestación por bacterias y hongos.

55 El C.I. Pigment Red 112 es un pigmento de naftol AS, que se emplea frecuentemente a escala industrial. Debido a sus propiedades colorísticas, ha encontrado un amplio empleo en tintas de imprenta, barnices y pinturas. Un C.I. Pigment Red 112 no tratado, se puede incorporar en estado finamente dividido en un sistema de agentes aglutinantes solamente con un elevado gasto de dispersamiento. Si se quisiera ahorrar energía, entonces serían necesarias unas cantidades más grandes de un agente coadyuvante de dispersamiento. Sin embargo, estas cantidades más grandes conducen frecuentemente a un influjo correspondientemente grande sobre otras propiedades, que no se desean en la mayoría de los casos.

65 Por lo tanto, una misión del invento fue poner a disposición un C.I. Pigment Red 112 fácilmente dispersable, sin que se hiciesen necesarias la utilización de agentes auxiliares o aditivos ni una modificación de la superficie.

Se encontró que el problema planteado por la misión conforme al invento se puede resolver sorprendentemente mediante una nueva síntesis de pigmentos por medio de una técnica de microrreacción, tal como la que se describe p.ej. en el documento WO 2005/105927. No obstante, a diferencia de allí, el componente de copulación no se emplea en forma de su solución, sino que se precipita en un microrreactor dispuesto delante.

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de un C.I. Pigment Red 112 no revestido, fácilmente dispersable, mediante copulación azoica en un microrreactor, caracterizado porque el componente de copulación se precipita en un microrreactor dispuesto delante y el componente de copulación precipitado se copula en una forma finamente dividida con el componente de diazotación en un microrreactor.

Por el concepto de "no revestido" se entiende un pigmento, cuya superficie está exenta de aditivos o de agentes auxiliares separables por lavado y en particular está exenta de capas poliméricas, tales como p.ej. los polímeros de (met)acrilatos que se han mencionado en el estado de la técnica.

Por el concepto de "fácilmente dispersable" se entiende un pigmento con una dureza de dispersamiento de menos que 45, tal como se define seguidamente.

El componente de copulación empleado para la producción del C.I. Pigment Red 112 es la N-(2-metil-fenil)amida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico. La amina empleada para la preparación del componente de diazotación es 2,4,5-tricloro-anilina.

En el procedimiento conforme al invento, por lo menos la precipitación del componente de copulación y la copulación azoica se llevan a cabo en un microrreactor. También es posible una combinación de tres reactores para la precipitación del componente de copulación, para la diazotación de la amina con el fin de formar la sal de diazonio y para la reacción de los dos componentes con el fin de formar el pigmento azoico. La diazotación se puede llevar a cabo en unas condiciones usuales, es decir a unas temperaturas comprendidas entre 0 y 15 °C y a un pH comprendido entre -1 y 1. El componente de copulación precipitado se lleva a reacción con el componente de diazotación en una forma finamente dividida. Por lo tanto, en una variante preferida del procedimiento, el componente de copulación es sometido, a continuación de la precipitación, a una molienda en húmedo, p.ej. en un molino de bolas o en un equipo equivalente, hasta que se haya alcanzado un tamaño de granos de aproximadamente 1 micrómetro o más pequeño. Como microrreactores se pueden emplear los aparatos y dispositivos que se describen en el documento WO 2005/105927 A1.

Un microrreactor está constituido a base de varias plaquitas apiladas unas sobre otras y unidas unas con otras, sobre cuyas superficies se encuentran unas texturas en relieve producidas por medios micromecánicos, que en su cooperación forman unos recintos de reacción, con el fin de llevar a cabo reacciones químicas. Está contenido por lo menos un canal que conduce a través del sistema, que está unido con la entrada y con la salida.

Los caudales de las corrientes de materiales están limitados en lo que se refiere a los aparatos, por ejemplo, por las presiones que se ajustan según sea la estructuración geométrica del microrreactor. Es deseable que la reacción transcurra en su totalidad en el microrreactor, pero a éste también le puede seguir también una zona de permanencia, con el fin de proporcionar un período de tiempo de permanencia eventualmente necesario. Los caudales están situados convenientemente entre 0,05 ml/min y 5 l/min, de manera preferida entre 0,05 y 500 ml/min, de manera especialmente preferida entre 0,05 y 250 ml/min, y en particular entre 0,1 y 100 ml/min.

El sistema de microrreacción se hace funcionar continuamente, encontrándose las cantidades de fluidos, que en cada caso se llevan a mezcladura unas con otras, en la región desde los microlitros (μ l) hasta los mililitros (ml).

Para la producción de materiales sólidos en este sistema de microrreacción son decisivas las dimensiones de las zonas microtexturadas en relieve dentro del reactor. Éstas tienen que escogerse con un tamaño tal, que unas partículas de materiales sólidos puedan pasar sin problemas y que de esta manera no se presente ninguna obstrucción de los canales. La anchura interior libre más pequeña de las microtexturas en relieve debería ser aproximadamente diez veces mayor que el diámetro de las partículas más grandes de materiales sólidos. Además, mediante una correspondiente estructuración geométrica se debe procurar que no estén presentes ningunas zonas de aguas muertas, tales como p.ej. callejones sin salida o esquinas agudas, en los/las que se puedan sedimentar las partículas de materiales sólidos. Por lo tanto, se prefieren unas bandas continuas con esquinas redondeadas. Las texturas en relieve tienen que ser lo suficientemente pequeñas para poder aprovechar las ventajas inherentes de la técnica de microrreacción, a saber unos controles exactos de la temperatura, una circulación laminar, una mezcladura difusiva y un pequeño volumen interno de reacción.

La anchura interior libre de los canales, que conducen a la solución o suspensión, es convenientemente de 5 a 10.000 μ m, de manera preferida de 5 a 2.000 μ m, de manera especialmente preferida de 10 a 800 μ m, en particular de 20 a 700 μ m.

La anchura interior libre de los canales intercambiadores de calor se ajusta en primer lugar a la anchura interior libre de los canales que conducen a líquidos o suspensiones, y es convenientemente menor que o igual a 10.000 μ m, de

manera preferida menor que o igual a 2.000 μm , en particular menor que o igual a 800 μm . El límite inferior para la anchura interior libre de los canales intercambiadores de calor no es crítico y en todo caso es limitado por el aumento de la presión del líquido intercambiador de calor que se ha de bombear y por la necesidad de la aportación o evacuación óptima del calor.

5

Las dimensiones del sistema de microrreacción utilizado son:

en las estructuras de intercambio de calor: anchura de los canales aproximadamente 600 μm , altura de los canales: aproximadamente 250 μm ; mezclador y sistema de tiempo de permanencia: anchura de los canales aproximadamente 600 μm , altura de los canales aproximadamente 500 μm .

10

El microrreactor se carga de manera preferida desde arriba con todos los fluidos intercambiadores de calor y los reaccionantes. La evacuación del producto y de los fluidos intercambiadores de calor se efectúa de manera preferida asimismo hacia arriba. La aportación eventual de unos terceros y cuartos líquidos que participen en la reacción (p.ej. soluciones tamponadoras) se realiza a través de una ramificación en T, que se encuentra directamente delante del reactor, es decir que en cada caso un reaccionante se puede mezclar de antemano con la solución tamponadora. El control de las concentraciones y de los caudales necesarios/os se lleva a cabo de manera preferida por medio de unas bombas de pistones de precisión y mediante una regulación controlada por un ordenador. La temperatura de reacción es vigilada a través de unos sensores integrados y es controlada con ayuda del sistema de regulación y de un termostato/criostato.

15

20

La producción de las mezclas de sustancias de partida puede tener lugar también de antemano en unos micromezcladores o en unas zonas de mezcladura dispuestas delante. También se pueden añadir dosificadamente las sustancias de partida empleadas en unas zonas de mezcladura situadas detrás o en unos micromezcladores o microrreactores situados detrás. El sistema utilizado en este caso se fabrica a base de un acero inoxidable; se pueden emplear asimismo otros materiales distintos, tales como por ejemplo un vidrio, un material cerámico, silicio, materiales sintéticos u otros metales.

25

La síntesis de pigmentos realizada conforme al invento se desarrolla preferiblemente de la siguiente manera:

30

En primer lugar, el componente de copulación, la N-(2-metil-fenil)amida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico, se disuelve de manera preferida con una lejía de sosa, preferiblemente en una solución acuosa o en mezclas de agua y de disolventes o en disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, alcoholes con 1 hasta 10 átomos de C, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanoles, tales como n-butanol, sec.-butanol, terc.-butanol, pentanoles, tales como n-pentanol, 2-metil-2-butanol, hexanoles, tales como 2-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-etil-3-pentanol, octanoles, tales como 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol; o glicoles, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol) o glicerol; poliglicoles, tales como poli(etilenglicoles) o poli(propilenglicoles); éteres, tales como metil-isobutil-éter, tetrahidrofurano o dimetoxietano; éteres de glicoles, tales como el éter monometílico o monoetílico del etilen- o propilenglicol, el éter monometílico del di(etilenglicol), el éter monoetílico del di(etilenglicol), butilglicoles o metoxibutanol; cetonas, tales como acetona, dietil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona o ciclohexanona; amidas de ácidos alifáticos, tales como formamida, dimetil-formamida, N-metil-acetamida o N,N-dimetil-acetamida; derivados de urea, tales como tetrametil-urea; o amidas cíclicas de ácidos carboxílicos, tales como N-metil-pirrolidona, valero- o caprolactama; ésteres, tales como ésteres alquílicos de $\text{C}_1\text{-C}_6$ de ácidos carboxílicos, tales como el éster butílico de ácido fórmico, el éster etílico de ácido acético o el éster propílico de ácido propiónico; o ésteres con glicoles de $\text{C}_1\text{-C}_6$ de ácidos carboxílicos; o acetatos de éteres de glicoles, tales como acetato de 1-metoxi-2-propilo; o ésteres con alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ de ácido ftálico o de ácido benzoico, tales como el éster etílico de ácido benzoico; ésteres cíclicos, tales como caprolactona; nitrilos, tales como acetonitrilo o benzonitrilo; hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como ciclohexano o benceno; o benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro o halógeno, tal como tolueno, los xilenos, etil-benceno, anisol, nitrobenceno, clorobenceno, orto-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno o bromobenceno; u otros compuestos aromáticos sustituidos, tales como ácido benzoico o fenol; heterociclos aromáticos, tales como piridina, morfolina, picolina o quinolina; así como la hexametil-triamida de ácido fosfórico, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, dimetil-sulfóxido y sulfolano. Los mencionados disolventes se pueden emplear también en forma de mezclas. De manera preferida, se emplean unos disolventes miscibles con agua. La precipitación del componente de copulación se efectúa a continuación mediante introducción de la solución de copulación así como de la solución del agente de precipitación a través de dos entradas para eductos (es decir productos de partida) del microrreactor y mediante mezcladura de estas dos soluciones en el recinto del reactor. La solución del agente de precipitación es de manera preferida una solución acuosa de un ácido orgánico o inorgánico, tal como p.ej. ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o una mezcla de diferentes ácidos. La precipitación se efectúa de manera preferida a unas temperaturas comprendidas entre 0 y 20 $^{\circ}\text{C}$, en particular entre 5 y 10 $^{\circ}\text{C}$.

40

45

50

55

La reacción de copulación azoica se efectúa de manera preferida en una solución o suspensión acuosa, pero también se pueden emplear disolventes orgánicos, tales como los que se han enumerado precedentemente, de manera eventual en mezcla con agua. Los mencionados disolventes se pueden emplear también en forma de mezclas. De manera preferida, se emplean unos disolventes miscibles con agua. La copulación azoica se efectúa de manera preferida a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 40 $^{\circ}\text{C}$, en particular entre 25 y 35 $^{\circ}\text{C}$.

60

65

A pesar de que esto no es necesario, en el procedimiento conforme al invento se pueden emplear también los agentes auxiliares que se utilizan en los procedimientos convencionales, tales como, por ejemplo, agentes tensioactivos, agentes dispersivos pigmentarios y no pigmentarios, materiales de carga, agentes de ajuste, resinas, ceras, agentes antiespumantes, agentes contra el desprendimiento de polvo, agentes extendedores, agentes colorantes para el matizado, agentes conservantes, agentes retardadores de la desecación, aditivos para la regulación de la reología, agentes humectantes, agentes antioxidantes, agentes absorbedores de los rayos UV, fotoestabilizadores, o una combinación de éstos. La adición de los agentes auxiliares se puede efectuar en un momento arbitrario antes de, durante o después de la reacción en el microrreactor, de una sola vez o en varias porciones. En este contexto, los agentes auxiliares se pueden añadir, por ejemplo, directamente a las soluciones o suspensiones de los reaccionantes, pero también durante la reacción, en una forma líquida, disuelta o suspendida. La cantidad total de los agentes auxiliares añadidos puede ser de 0 a 40 % en peso, de manera preferida de 1 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 2,5 a 25 % en peso, referida al C.I. Pigment Red 112.

El C.I. Pigment Red 112 producido conforme al invento se distingue por una dureza de dispersamiento especialmente baja, que no se consigue por medio de ninguno de los procedimientos de síntesis conocidos hasta ahora.

Por lo tanto, un objeto del invento es también un C.I. Pigment Red 112 no revestido, que está caracterizado por una dureza de dispersamiento en un barniz de resina de alquídica que es menor o igual que 45, de manera preferida menor o igual que 40, de manera especialmente preferida menor o igual que 35, en particular menor o igual que 25.

Además, otro objeto del invento es un C.I. Pigment Red 112 no revestido, que se ha producido según el procedimiento conforme al invento.

La dureza de dispersamiento es una medida de la dispersabilidad de un pigmento en un determinado medio de uso. Así, por ejemplo, en el documento de patente europea EP 1282666 B1 se describe la dureza de dispersamiento de pigmentos en materiales sintéticos de LDPE (acrónimo de "low density polyethylene" = polietileno de baja densidad). En el caso del C.I. Pigment Red 112, el medio de uso es preferiblemente una pintura o un barniz, de tal manera que la determinación de la dureza de dispersamiento se lleva a cabo convenientemente en un barniz de resina alquídica. Las resinas alquídicas son unos polímeros hidrófobos sintéticos, que se forman por esterificación de alcoholes plurivalentes con ácidos multiprotónicos mediando adición de aceites o ácidos grasos. Como alcohol plurivalente se utiliza sobre todo glicerol, pentaeritrol o trimetilolpropano, como ácido multiprotónico se utiliza sobre todo un ácido ftálico, en la mayoría de los casos en forma del anhídrido de ácido ftálico, y también del ácido isoftálico.

Los aceites son, por ejemplo, aceite de linaza, aceite de pescado, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol y aceite de tall, que pueden contener unos ácidos grasos insaturados dos y más veces, tales como p.ej. el ácido 9,12,15-linolénico.

En el caso de las resinas alquídicas se establece diferencia según la magnitud del contenido de aceite o respectivamente de ácidos grasos:

Ellas son: por debajo de 40 % de aceite: cortas en aceite; entre 40 y 60 % de aceite: medias en aceite; y por encima de 60 % de aceite: largas en aceite.

Los aceites, que contienen una cantidad suficiente de ácidos grasos insaturados dos o más veces, se designan como aceites secantes, las correspondientes resinas alquídicas se designan como resinas alquídicas secantes o también como resinas alquídicas que se secan al aire.

Las resinas alquídicas se ofrecen comercialmente en la mayoría de los casos en una forma disuelta. Como disolventes entran en consideración: bencina para barnices, xileno, etil-benceno, acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, metil-etil-cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK), metoxipropanol, acetato de metoxipropilo, metanol, etanol, isopropanol, los butanoles isómeros así como mezclas de éstos.

Los barnices pigmentados de resinas alquídicas tienen por lo general un contenido de pigmentos de 5 a 35 % en peso.

Para realizar la determinación conforme al invento de la dureza de dispersamiento en el barniz de resina alquídica pigmentado (P.R. 112) se comparan las fuerzas cromáticas relativas de unos empastes de barnices de resinas alquídicas en un período de tiempo de dispersamiento de 6 minutos y de noventa minutos según la siguiente fórmula (FS = fuerza cromática relativa):

$$\text{dureza de dispersamiento} = \left(\frac{FS(90 \text{ min})}{FS(6 \text{ min})} - 1 \right) \cdot 100$$

Cuanto más pequeño sea el valor para la dureza de dispersamiento, tanto más fácilmente dispersable es el pigmento.

5 En este contexto, las muestras de pigmentos son reunidas con una cantidad determinada de un barniz para empastar (un barniz de resina alquídica largo en aceite, que se seca al aire) y dispersadas en un equipo de dispersamiento, p.ej. un Paintshaker (es decir agitador de pinturas), en cada caso durante 6 minutos y 90 minutos en unas condiciones, que son por lo demás iguales.

10 El barniz para empastar se compone por ejemplo de la siguiente manera:

Aproximadamente 15 % en peso del C.I. Pigment Red 112, aproximadamente 85 % en peso de una solución de resina alquídica.

15 La solución de resina alquídica se compone p.ej. de:

45,4 % en peso de una solución (al 70 % en peso en bencina para barnices) de una resina alquídica larga en aceite, que se seca al aire, constituida sobre la base de una mezcla de aceite de soja y de anhídrido de ácido ftálico (62 % en peso del aceite, 27 % en peso del anhídrido de ácido ftálico, el resto sobre todo pentaeritritol y/o glicerol);

20 2,6 % en peso de un agente secante (octoato de Ca), al 10 % en peso en bencina para barnices, p.ej. Octa-Soligen Ca;

25 2,8 % en peso de lecitina de soja;

49,2 % en peso de una bencina para barnices.

30 Las resinas alquídicas largas en aceite, que se secan al aire, son obtenibles comercialmente, p.ej. bajo el nombre comercial Vialkyd® AS 673 h/70 % de White Spirit (trementina mineral) (de la entidad Cytec).

A continuación, los barnices para empastar dispersados son diluidos con una cantidad adicional del barniz de resina alquídica así como con un barniz blanco, homogeneizados, extendidos sobre una tarjeta de ensayo y secados. La determinación de la FS se efectúa colorimétricamente según la fórmula de CIELAB.

35 Los valores de la dureza de dispersamiento conforme al invento se refieren de manera preferida a una determinación en una resina alquídica larga en aceite, que se seca al aire, en particular en la composición de un barniz para empastar que se ha descrito precedentemente.

40 El pigmento producido conforme al invento se distingue además por un muy pequeño contenido de PCB de menos que 25 ppm, de manera preferida de menos que 10 ppm.

El pigmento producido conforme al invento se distingue además por un muy pequeño contenido restante del agente de copulación de menos que 1,0 % en peso, de manera preferida de menos que 0,70 % en peso.

45 El pigmento P.R. 112 conforme al invento se puede emplear en principio para la pigmentación de todos los materiales orgánicos de alto peso molecular de procedencia natural o sintética, por ejemplo de materiales sintéticos, resinas, barnices, en particular de barnices con efectos metálicos, pinturas, tóneres y reveladores electrofotográficos, electromateriales (con electretos), filtros cromáticos así como de tintas de escritura y tintas de imprenta. Se prefieren especialmente las pinturas, los barnices y las tintas de imprenta.

50 En los siguientes Ejemplos, los porcentajes significan tantos por ciento en peso, siempre y cuando que no se haya indicado otra cosa distinta, y las partes significan partes en peso.

55 Sistemas de ensayo:

La evaluación de la dispersabilidad se efectúa con ayuda de la fuerza cromática en un sistema de una resina alquídica que se seca al aire. Para esto, se pesan inicialmente e introducen en un vaso de material sintético con una capacidad de 150 ml, 4,5 g del pigmento con 25,5 g de un barniz para empastar, que se compone de 45,38 % de Vialkyd® AS 673 h/al 70 % en peso en White Spirit (WS), 2,58 % de Octa Soligen® Ca, al 10 % en peso en una bencina para barnices, 2,82 % de lecitina de soja y 49,22 % de la bencina para barnices 145/200, se añaden 85 g de perlas de vidrio con un diámetro de 3 mm, y luego se dispersa con un equipo de dispersamiento, p.ej. con un Paintshaker, una vez durante 6 minutos y otra vez durante noventa minutos.

65 Después de haber realizado el dispersamiento, se pesan y añaden en cada caso 60 g de una mezcla de sobrebarnizado secante (LA4 Let Down Mixture 54 %, de la entidad Esser-Lacke), que se compone de 77,14 % de

Vialkyd AS 673 h/70 % de WS, 0,90 % de Bykanol-N[®], 2,80 % del secante Octa-Soligen Trockner 173 y 19,16 % de la bencina para barnices 145/200, y se homogeneiza.

5 Los barnices producidos de esta manera se pesan inicialmente e introducen en un vaso de material sintético en cada caso con un barniz blanco (p.ej. LA4 White Lacquer 27 %, de la entidad Esser-Lacke) (con una viscosidad de salida de aproximadamente 155 s en un vaso DIN que tiene una boquilla de 4 mm), que se compone de 27,00 % de dióxido de titanio, 49,97 % de Vialkyd AS 673 h/70 % de WS, 2,70 % de Bentone[®] 34, al 10 % en una bencina para barnices, 0,70 % de Octa-Soligen Ca 10 %, 5,12 % de la bencina para barnices 180/210, 11,53 % de la bencina para barnices 145/200, 1,48 % de Bykanol-N, 1,50 % del Octa-Soligen Trockner 173, en la relación de 1:3,7 (mezcla de
10 sobrebarnizado secante : barniz blanco) y se homogeneiza en una máquina con sistema de agitación o sacudimiento.

15 La muestra y la muestra de comparación se extienden una junto a otra con un equipo de estiramiento de película (p.ej. de Vertrieb Erichsen GmbH & Co. KG) sobre una tarjeta de ensayo (p.ej. Chromolux[®] 200 de Zanders Feinpapiere AG). Las tarjetas se secan durante sesenta minutos a 60°C.

La evaluación se efectúa por medición del color según la fórmula de CIELAB.

20 La determinación del contenido de bifenilos policlorados (PCB) se efectúa tal como se ha descrito en el artículo de N. Sistovaris, U. Donges, B. Dudeck; J. High Res. Chrom. 1990 (13), páginas 547 y siguientes.

25 El contenido del agente de copulación restante en el pigmento se determina mediante una HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) en una instalación con una bomba de gradiente cuaternaria, un detector de longitudes de onda variables, un horno de columna con un caudal de 1,5 ml/min a una temperatura del horno de 40°C y a una longitud de onda de observación de 240 nm, y frente al éster metílico de ácido 4-nitro-benzoico como patrón interno. Como columna se puede utilizar p.ej una Phenomenex[®] Luna 5µm de fenilo-hexilo, 150 x 4,6 mm. 0,05 g de la muestra se disuelven con 5 ml de un patrón interno, que se compone del compuesto mencionado en 100 ml de acetonitrilo, se entremezclan y se tratan durante 5 min con ultrasonidos, luego se filtran y se vierten 0,2
30 microlitros en la columna.

Ejemplo 1

1.1) Preparación de la solución de la sal de diazonio de 2,4,5-tricloro-anilina:

35 Se disponen previamente 250 partes de agua y en primer lugar 40,3 partes de 2,4,5-tricloro-anilina se mezclan homogéneamente agitando a la temperatura ambiente y se reúnen con 193 partes en volumen de ácido clorhídrico al 31 %. Luego se enfría con hielo a 0 °C. Se diazota con 29 partes en volumen de una solución al 40 % de nitrito de sodio. La solución de la sal de diazonio resultante se separa por filtración después de haber añadido un agente
40 coadyuvante de aclaramiento en un recipiente para carga previa. El exceso de nitrito se elimina mediante la adición de ácido amidosulfónico y la temperatura se mantiene a 10 °C mediante refrigeración externa.

1.2) Preparación de una solución del componente de copulación (naftol):

45 190 partes de agua y 28 partes en volumen de una lejía de sosa al 33 % así como 1 parte de un alquil-sulfonato se disponen previamente a la temperatura ambiente y se añaden 60 partes de N-(2-metil-fenil)amida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico. La mezcla se agita hasta llegar a una solución transparente (= Solución 1). En un segundo recipiente de reserva se prepara una mezcla de 176 partes de agua, de 2 partes de un alquil-sulfonato y de 32 partes en volumen de ácido acético al 80 % y se ajusta a la temperatura ambiente (= Solución 2).

50 1.3) Precipitación del componente de copulación en el microrreactor:

La solución del agente de copulación (Solución 1) y el ácido diluido (Solución 2) se bombean con un caudal de 6 ml/min en las respectivas entradas para eductos del microrreactor (tipo: Cytos de la entidad CPC-Systems/Fránfort). A través del circuito regulado de intercambiador de calor del microrreactor se preestablece una
55 temperatura de precipitación de 5 °C y ésta se mantiene constante. El material precipitado resultante con un valor del pH de 5 se recoge en un recipiente para carga previa y se mantiene a una temperatura de 5 °C. De esta manera, ella está a disposición para la copulación azoica subsiguiente.

60 1.4) Puesta a disposición de una lejía de sosa diluida para la regulación del valor del pH durante la copulación azoica:

150 partes de una mezcla de agua y hielo se mezclan con 100 partes en volumen de una lejía de sosa al 33 % y se mantienen a 5 °C mediante refrigeración externa.

1.5) Copulación azoica en el microrreactor:

La solución de la sal de diazonio y la suspensión del agente de copulación se bombean con un caudal de 8 ml/min en las respectivas entradas para eductos del microrreactor (tipo: Cytos de la entidad CPC-Systems/Fránfort). Con el fin de garantizar el valor del pH de aproximadamente 4,5 requerido para la copulación azoica, al material precipitado del agente de copulación se le añade dosificadamente, un poco por delante de la entrada en el reactor, la lejía de sosa diluida que se ha descrito bajo 1.4). La lejía se transporta asimismo con ayuda de una bomba de pistón calibrada a través de una ramificación en T con un caudal de 6 ml/min hasta la conducción para la aportación de eductos del microrreactor. Junto al circuito de intercambiador de calor del microrreactor se conecta un termostato, que ajusta la deseada temperatura de reacción de 20 °C hasta 40°C. La suspensión copulada del pigmento se recoge en un recipiente de reserva, se filtra con succión, se lava hasta quedar exenta de sales y se seca. La dureza de dispersamiento está situada en 21, el contenido del agente de copulación restante está situado en 0,56 %, y el contenido de bifenilos policlorados está situado en 6 ppm.

Ejemplo 2

La síntesis se efectúa tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, y a la etapa 1.3) le sigue la molienda del agente de copulación precipitado a través de un molino Dispax.

La dureza de dispersamiento está situada en 25, el contenido del agente de copulación restante está situado en 0,69 %, y el contenido de bifenilos policlorados está situado en 3 ppm.

Ejemplo comparativo 1 (análogamente al documento EP 0 319 452 A2, Ejemplo 16)

40,3 partes de 2,4,5-tricloro-anilina finamente cristalina se agitan inicialmente durante una noche en una mezcla de 200 partes de agua, de 0,5 partes de un alquil-sulfonato y de 200 partes en volumen de ácido clorhídrico al 30 %. Después de haber añadido hielo a la suspensión formada del hidrocloreuro, se diazota mediante afluencia rápida de 29 partes en volumen de una solución al 40 % de nitrito de sodio y se agita durante una hora. A continuación, el exceso de nitrito se destruye con ácido amidosulfónico y la solución de la sal de diazonio se aclara.

En el recipiente de copulación se disuelven a 85 °C 60 partes de la N-(2-metil-fenil)amida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico en 200 partes de agua, a la que se le habían añadido 28 partes en volumen de una lejía de sosa al 33 %. Después de haber añadido una parte de la sal de sodio de un ácido alquil-sulfónico a la solución transparente, se mezcla a 5 hasta 10 °C con 30 partes en volumen de ácido acético glacial. La copulación azoica se efectúa a 40 hasta 50°C mediante afluencia de la solución de la sal de diazonio exenta de nitrito a la suspensión del componente de copulación en el transcurso de 2 a 3 horas. Después de esto, se deja agitar posteriormente a 40 hasta 50 °C hasta la conversión completa, el pigmento se filtra con succión, se lava con agua hasta quedar exenta de sales y se seca. La dureza de dispersamiento está situada en 52, el contenido restante de agente de copulación está situado en 3,80 %.

Ejemplo comparativo 2 (análogamente al documento WO 90/15844, Ejemplo 4)

40 partes de 2,4,5-tricloro-anilina se agitan inicialmente durante una noche en una mezcla de 200 partes de agua, de 200 partes en volumen de ácido clorhídrico al 30 % y de 0,5 partes de un alcanosulfonato secundario. Después de haber añadido hielo, se diazota rápidamente con 29 partes en volumen de una solución acuosa al 40 % de nitrito de sodio y se agita posteriormente durante 1 hora con un exceso de nitrito. El exceso de nitrito se destruye luego con ácido amidosulfónico. La solución aclarada de la sal de diazonio se mezcla con 5 partes de metacrilamida.

En el recipiente de copulación se disuelven 59,6 partes de N-(2-metil-fenil)amida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico en una mezcla de 400 partes de agua y de 28 partes en volumen de una lejía de sosa al 33 % a 80 hasta 85 °C. Se añaden 15 partes en volumen de una solución al 10 % del alcanosulfonato precedentemente utilizado y se enfría con hielo a 5 hasta 10 °C y luego se mezcla con 25 partes en volumen de ácido acético glacial, con el fin de precipitar el componente de copulación en un estado finamente dividido.

La copulación azoica se efectúa a 15 hasta 25 °C mediante afluencia de la solución de la sal de diazonio exenta de nitrito a la suspensión del componente de copulación en el transcurso de dos horas. En este caso, el valor del pH se mantiene en 4 hasta 4,5 mediante adición gota a gota de una lejía de sosa al 10 %. Después de haber copulado completamente y de haber realizado un tratamiento usual, se obtiene el pigmento con una dureza de dispersamiento de 50, el contenido del agente de copulación restante está situado en 2,97 %, y el contenido de bifenilos policlorados está situado en 20 ppm.

Ejemplo de comparación 3 (análogamente al documento WO 2005/105927 A1)

La solución del agente de copulación, preparada bajo el punto 1.2) en el Ejemplo 1, se aporta a la copulación azoica sin ninguna precipitación tal como se ha descrito bajo el punto 1.5) en el Ejemplo 1. El valor del pH constante de 5,

que es necesario para la copulación, se consigue mediante una adición dosificada regulada de la lejía de sosa diluida, que se ha descrito bajo el punto 1.4) en el Ejemplo 1. Después de haber lavado el disolvente y de haber limpiado la membrana análogamente al documento WO 2005/105927 A1, se obtiene el pigmento con una dureza de dispersamiento de 46, el contenido restante del agente de copulación está situado en 1,36 %, y el contenido de bifenilos policlorados está situado en 11 ppm.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un C.I. Pigment Red 112 no revestido, fácilmente dispersable, mediante copulación azoica en un microrreactor, caracterizado porque el componente de copulación se precipita en un microrreactor dispuesto delante y el componente de copulación precipitado se copula en una forma finamente dividida con el componente de diazotación en un microrreactor.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque también la diazotación de la amina para dar la sal de diazonio se lleva a cabo en un microrreactor.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el componente de copulación precipitado se somete a una molienda en húmedo.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el componente de copulación se precipita con un ácido orgánico o inorgánico.
- 20 5. Un C.I. Pigment Red 112 no revestido, caracterizado porque tiene una dureza de dispersamiento en un barniz de resina alquídica que es menor o igual que 45.
6. Un C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque tiene una dureza de dispersamiento en un barniz de resina alquídica que es menor o igual que 40.
- 25 7. Un C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque tiene una dureza de dispersamiento en un barniz de resina alquídica que es menor o igual que 35.
8. Un C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque tiene una dureza de dispersamiento en un barniz de resina alquídica que es menor o igual que 25.
- 30 9. Un C.I. Pigment Red 112 no revestido, que se ha producido según el procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4.
10. Un C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 hasta 9, caracterizado porque tiene un contenido de PCB de menos que 25 ppm.
- 35 11. Un C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 hasta 10, caracterizado porque tiene un contenido de PCB de menos que 10 ppm.
- 40 12. Un C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 hasta 11, caracterizado porque tiene un contenido del agente de copulación restante menor que 1,0 % en peso.
13. Un C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 hasta 12, caracterizado porque tiene un contenido de agente de copulación restante menor que 0,7 % en peso.
- 45 14. Utilización del C.I. Pigment Red 112 de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 hasta 13 para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular de procedencia natural o sintética.
15. Utilización de acuerdo con la reivindicación 14 para la pigmentación de pinturas, barnices y tintas de imprenta.