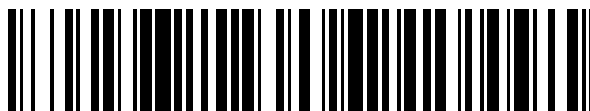


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 563**

51 Int. Cl.:  
**C09B 41/00** (2006.01)  
**C09B 45/14** (2006.01)  
**C09B 45/22** (2006.01)  
**C09B 67/20** (2006.01)  
**C09B 67/22** (2006.01)  
**C09D 11/02** (2006.01)  
**C09D 17/00** (2006.01)  
**G02B 5/22** (2006.01)  
**G03F 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06014211 .4**  
96 Fecha de presentación: **08.07.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1777266**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS METÁLICOS DE UN COMPUESTO AZOICO EN PRESENCIA DE CRISTALES DE SIEMBRA.**

30 Prioridad:  
**19.07.2005 DE 102005033580**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.02.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Feldhues, Ulrich, Dr.;**  
**Linke, Frank;**  
**Göbel, Ronald;**  
**Endert, Sabine y**  
**Pfützenreuter, Dirk**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

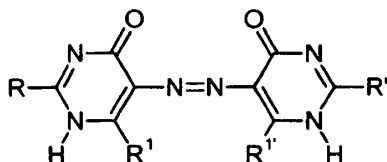
ES 2 373 563 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de un compuesto azoico en presencia de cristales de siembra

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de un compuesto azoico en presencia de cristales de siembra, al uso de los compuestos metálicos como pigmentos y al uso de los pigmentos.

Los pigmentos de complejos metálicos de metales con un compuesto azoico de la siguiente fórmula



en la que

10 R y R' representan, independientemente entre sí, OH, NH<sub>2</sub>, NH-CN, arilamino o acilamino y

R<sup>1</sup> y R<sup>1'</sup> significan, independientemente entre sí, -OH o -NH<sub>2</sub>,

así como los compuestos de inclusión de los mismos se han descrito ampliamente en la bibliografía, por ejemplo:

- Documento DE-A-2 064 093
- Documento US-A-4.622.391
- 15 - Documento EP 0 994 162 A1
- Documento EP 0 994 163 A1
- Documento EP 0 994 164 A1
- Documento DE 103 28 999 A1.

20 Se sabe que en la preparación de los compuestos metálicos anteriormente descritos o los compuestos de inclusión de los mismos se producen oscilaciones relativamente fuertes de las propiedades de los productos. Especialmente en condiciones de producción a escala industrial, especialmente en el procedimiento por lotes, determinados parámetros del material obtenido como, por ejemplo, la superficie específica según BET, están sometidos a oscilaciones más o menos fuertes. Naturalmente, esto es desventajoso ya que los consumidores de los compuestos mencionados desean una calidad del producto constante. Además, especialmente para la fabricación de filtros de color para pantallas de cristal líquido, se desean calidades del producto con altas superficies BET.

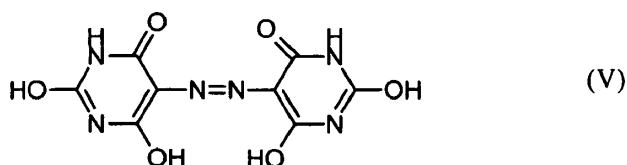
30 Las desventajas expuestas del procedimiento por lotes se describen detalladamente en el documento EP A-1142960. El procedimiento de preparación continuo allí descrito requiere un gasto de aparatos adicional considerable, especialmente varios recipientes para productos de partida, un reactor de mezcla y sistemas de regulación, bombeo y seguridad controlados por cantidades y pH que deben ajustarse de forma extremadamente precisa.

35 Es posible una cierta uniformidad de la calidad del producto (reproducibilidad) mediante una etapa de acondicionamiento térmico como se ha descrito, por ejemplo, en los documentos EP A1-0994162 o DE 10328999 A 1. Sin embargo, a este respecto se cuenta con una disminución de la superficie específica según BET, lo que puede ser especialmente desventajoso para la aplicación para la fabricación de filtros de color para pantallas de cristal líquido.

40 Por tanto, el objetivo de la invención era encontrar un procedimiento para la preparación de los compuestos metálicos mencionados que elevara la reproducibilidad de la preparación de los compuestos metálicos o compuestos de inclusión de los mismos y que especialmente hiciera posible la formación reproducible de un producto que dispusiera de una alta superficie BET. Las oscilaciones en la calidad del producto serán lo más pequeñas posibles.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de níquel de un compuesto azoico

que en la forma de su ácido libre se corresponde con la fórmula:



o estructuras tautómeras de la misma,

y que contienen incluida melamina,

5 con una superficie específica según BET de al menos 180 m<sup>2</sup>/g,

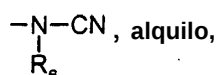
caracterizado porque la preparación se realiza en presencia de cristales de siembra.

Según la invención, por compuestos metálicos de un compuesto azoico de fórmula (V) se entiende especialmente compuestos de complejos metálicos del compuesto azoico de fórmula (V) y/o compuestos metálicos de tipo sal del compuesto azoico de fórmula (V). El compuesto azoico de fórmula (V) se presenta generalmente desprotonado una o varias veces como anión en los compuestos metálicos preparados según la invención, mientras que los metales están presentes como cationes que están unidos de forma de sal a forma de complejo o coordinadamente (es decir, con proporciones de enlaces covalentes) con el anión del compuesto azoico de fórmula (V). La fórmula (V) muestra el compuesto azoico en la forma no desprotonada, es decir, en la forma de ácido libre. La preparación de estos compuestos metálicos de tipo complejo y/o de tipo sal se basa preferiblemente en la reacción de los compuestos azoicos que reaccionan de forma ácida de fórmula (V) con compuestos metálicos, opcionalmente en presencia de bases, con formación de los compuestos metálicos de un compuesto azoico de fórmula (V).

Los compuestos metálicos preparados según la invención o los compuestos de inclusión de los mismos también pueden presentarse como hidratos.

L<sub>1</sub> es hidrógeno, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo y

20 M<sub>1</sub> designa -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,

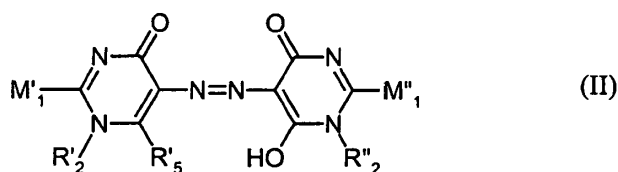


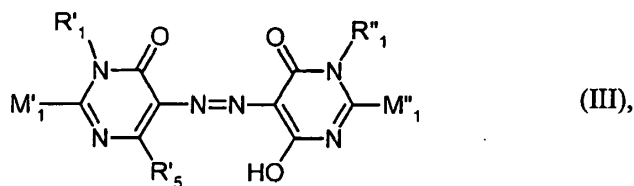
cicloalquilo, arilo o aralquilo,

o los sustituyentes M<sub>1</sub> y R<sub>1</sub> o M<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden formar un anillo de 5 ó 6 miembros, y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> poseen los significados anteriormente especificados.

25 A este respecto, compuestos metálicos preparados según la invención especialmente preferidos son aquellos de compuestos azoicos que en la forma de sus ácidos libres se corresponden con estructuras de fórmulas (II) o (III)





o formas tautómeras de las mismas,

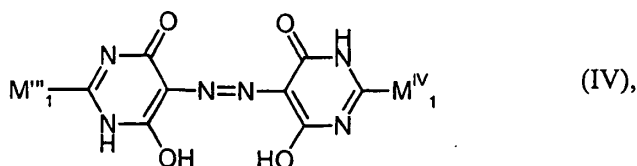
en las que

R'5 designa -OH o -NH2,

5 R'1, R''1, R'2 y R'2 representan respectivamente hidrógeno y

M'1 y M''1 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, -OH, -NH2, -NHCN, arilamino o acilamino.

A este respecto, los compuestos metálicos muy especialmente preferidos son aquellos de compuestos azoicos de fórmula (I) que en la forma de su ácido libre se corresponden con una estructura de fórmula (IV)

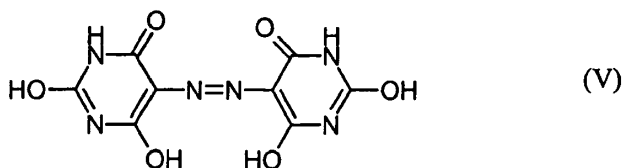


10 o estructuras tautómeras de la misma,

en la que

M'''1 y M''1 significan, independientemente entre sí, OH y/o NHCN.

Se prefieren especialmente compuestos metálicos de compuestos azoicos de fórmula:



15 o estructuras tautómeras de la misma.

En las fórmulas anteriores, los sustituyentes tienen preferiblemente los siguientes significados:

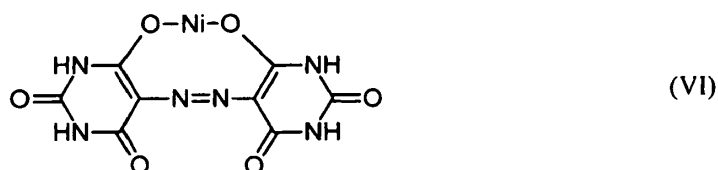
20 Sustituyentes en el significado de alquilo designan preferiblemente alquilo C1-C6 que puede estar sustituido, por ejemplo, con halógeno como cloro, bromo, flúor, -OH, -CN, -NH2 o alcoxi C1-C6. Alquilo C1-C6 significa alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, incluidas todas las formas isoméricas de los mismos.

Sustituyentes en el significado de cicloalquilo designan preferiblemente cicloalquilo C3-C7, especialmente cicloalquilo C5-C6, que puede estar sustituido, por ejemplo, con alquilo C1-C6, alcoxi C1-C6, halógeno como Cl, Br, F, alcoxi C1-C6, -OH, -CN y NH2.

25 Como compuestos metálicos, entre los cuales se entiende como ya se ha expuesto compuestos metálicos de tipo sal y de tipo complejo de los compuestos azoicos de fórmula (V), se consideran preferiblemente las sales y complejos de mono-, di-, tri- y tetraaniones de los compuestos azoicos de fórmula (V).

En el caso del compuesto metálico se trata preferiblemente de los complejos 1:1 de ácido azobarbitúrico-níquel de

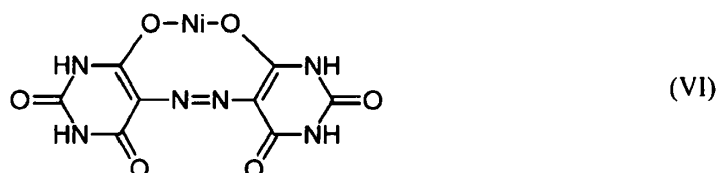
estructura



o una estructura tautómera de la misma.

- 5 En el caso de las composiciones preparadas según la invención de compuesto metálico y compuesto orgánico incluido puede tratarse de compuestos de inclusión, compuestos de intercalación o disoluciones sólidas.

Preferiblemente se trata de compuestos de inclusión, compuestos de intercalación o disoluciones sólidas de un complejo 1:1 de ácido azobarbitúrico-níquel de estructura



o una estructura tautómera de los mismos y al menos otro compuesto orgánico incluido en ellos.

- 10 Con especial preferencia se trata de compuestos de intercalación del compuesto metálico anteriormente descrito de fórmula (VI) con melamina en una relación molar de 1 : 2.

En general, los compuestos metálicos preparados según la invención forman redes cristalinas en forma de capas en las que el enlace dentro de una capa se realiza esencialmente mediante puentes de hidrógeno e/o iones metálicos. A este respecto se trata preferiblemente de complejos metálicos que forman una red cristalina que esencialmente está constituida por capas planas.

- 15 La preparación según la invención de los complejos metálicos del compuesto azoico de fórmula (V) o de los compuestos de inclusión de los mismos se realiza preferiblemente en presencia de cristales de siembra que poseen la misma estructura química que los compuestos metálicos del compuesto azoico de fórmula (V) que van a prepararse según el procedimiento según la invención o los compuestos de inclusión de los mismos.
- 20 Especialmente, cuando el producto que va a prepararse es una composición de un compuesto metálico del compuesto azoico de fórmula (V) y un compuesto incluido en el mismo, también se usan cristales de siembra de una composición de inclusión de este tipo. A este respecto se ha comprobado sorprendentemente que las propiedades físicas de los cristales de siembra usados no coinciden necesariamente con las propiedades físicas de los compuestos metálicos que van a prepararse. Así, por ejemplo, también se obtienen compuestos metálicos con alta superficie específica según BET cuando los cristales de siembra utilizados presenten una superficie específica según BET comparativamente baja.

- 25 La preparación según la invención se realiza preferiblemente en presencia de 1 ppm - 10.000 ppm de cristales de siembra referidas a la cantidad que puede obtenerse teóricamente del compuesto metálico que va a prepararse de una mezcla de reacción dada, especialmente de 10 ppm - 5.000 ppm, de manera muy especialmente preferida de 50 ppm - 3.000 ppm, especialmente de 100 ppm - 2.000 ppm.

Según la invención pueden prepararse ventajosamente compuestos metálicos de los compuestos azoicos de fórmula (V) que contienen preferiblemente un compuesto, o sus pigmentos correspondientes con superficies específicas según BET muy altas, especialmente para aplicaciones en LCD.

- 35 Así, según el procedimiento según la invención pueden obtenerse superficies específicas según BET de los compuestos metálicos de los compuestos azoicos de fórmula (V) o de la composición con al menos un compuesto incluido de los mismos entre 180 y 240 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 180 y 210 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica se determina según DIN 66131: Determinación de la superficie específica de sólidos mediante adsorción de gases según Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)

Para determinadas aplicaciones puede ser práctico acondicionar térmicamente los compuestos metálicos obtenidos

según el procedimiento según la invención o compuestos de inclusión de los mismos como se describe, por ejemplo, en el documento EP A1-0994162. Mediante el acondicionamiento térmico se obtiene en general una distribución de tamaños de partícula más estrecha. Como se ha descrito al principio, sin embargo en general esto también va acompañado de una disminución de la superficie específica. No obstante, si se realiza un

5 acondicionamiento térmico, una forma de realización preferida consiste en acondicionar térmicamente la suspensión acuosa preparada del compuesto metálico o del compuesto de inclusión del mismo en por lo menos dos etapas de pH. De esta manera puede obtenerse un poder colorante claramente mejorado en comparación con un acondicionamiento térmico de una sola etapa. El acondicionamiento térmico de varias etapas se realiza

10 apropiadamente en cualquier etapa de acondicionamiento térmico a temperaturas entre 80 y 125°C. El acondicionamiento térmico de varias etapas se realiza preferiblemente en presencia de agua y dado el caso disolventes orgánicos a valores de pH en el intervalo de 0 a 4. El valor de pH de por lo menos una etapa de acondicionamiento térmico se encuentra preferiblemente entre 2 y 4, especialmente entre 2,5 y 3,5. El valor de pH de una segunda etapa de acondicionamiento térmico se encuentra preferiblemente entre 0 y 3, con especial preferencia entre 1 y 2,5. Los valores de pH de dos etapas de acondicionamiento térmico se diferencian

15 preferiblemente 0,5 a 3 unidades, preferiblemente 1 a 2 unidades. Por lo menos dos etapas de acondicionamiento térmico duran preferiblemente, independientemente entre sí, entre 0,25 h y 24 h, especialmente entre 1 h y 12 h, de manera muy especialmente preferida entre 2 h y 8 h.

Sin embargo, el uso de cristales de siembra, así como dado el caso de recirculación, también puede ser práctico en la aplicación de un procedimiento de acondicionamiento térmico, ya que se mantiene la ventaja de la oscilación más

20 baja de la calidad del producto y antes del acondicionamiento térmico puede partirse de un nivel más alto de superficie específica.

El procedimiento según la invención usando cristales de siembra no conduce necesariamente a superficies específicas según BET de más de 180 m<sup>2</sup>/g. El experto sabe concretamente que el ajuste de una superficie específica también depende de otros parámetros de preparación como, por ejemplo, la temperatura de preparación.

25 Sin embargo, bajo por lo demás las mismas condiciones de preparación, el procedimiento según la invención conduce con mayor reproducibilidad a una mayor superficie específica según BET de los compuestos metálicos preparados según la invención.

En un procedimiento especialmente preferido según la invención, los cristales de siembra se encuentran en el medio de reacción durante o antes del inicio del acoplamiento azoico, con especial preferencia del ácido diazobarbitúrico con ácido barbitúrico para dar ácido azobarbitúrico,.

30

Productos de partida especialmente preferidos son ácido barbitúrico y ácido diazobarbitúrico con un contenido de cristales de siembra, especialmente de sales del ácido azobarbitúrico, preferiblemente de la sal de sodio, potasio o níquel, que también pueden presentarse preferiblemente como compuestos de intercalación, especialmente de melamina.

También son productos de partida preferidos ácido azobarbitúrico y sus sales, especialmente las sales de sodio, disodio, potasio y dipotasio con un contenido de cristales de siembra, especialmente níquel-ácido azobarbitúrico, preferiblemente como compuesto de intercalación, especialmente con melamina.

35

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente por cargas o como el llamado procedimiento por lotes. El término "procedimiento por lotes" significa, como es bien conocido para el experto, un procedimiento discontinuo. Es decir, la preparación de los compuestos metálicos no se realiza continuamente, sino por lotes o

40 cargas. Después de la realización de una mezcla de reacción, el producto se aísla. A diferencia de esto, en el procedimiento continuo continuamente se introducen y se descargan productos de partida.

Un procedimiento especialmente preferido según la invención consiste en introducir cristales de siembra en el reactor dejando la cantidad deseada de producto de un lote precursor o dejarlos allí. El dejar la cantidad deseada

45 de producto puede utilizarse de forma económicamente ventajosa especialmente en producciones en serie.

En el marco de esta solicitud, los compuestos metálicos de los compuestos azoicos de fórmula (V), que contienen incluidos preferiblemente por lo menos un compuesto y que se prepararon en presencia de cristales de siembra, también pueden designarse pigmentos preparados según la invención.

Los compuestos de inclusión, los compuestos de intercalación y las disoluciones sólidas de complejos metálicos son en sí conocidos de la bibliografía. Igualmente se describen, así como su preparación, por ejemplo, en los

50 documentos EP 0 074 515, EP 0 073 463, EP 0994163, así como EP 0994162 (allí la página 5, línea 40 a la página 7, línea 58). A este respecto, puede hacerse referencia al contenido completo de la enumeración de los compuestos considerados en estos documentos.

La cantidad de sustancia incluida que puede incluirse en la red cristalina del complejo metálico se encuentra generalmente en el 5% al 200% en peso, referido a la cantidad de compuesto metálico. Preferiblemente se incluyen del 10 al 100% en peso. A este respecto se trata de la cantidad de sustancia incluida que no puede eliminarse por lavado por disolventes adecuados y que resulta del análisis elemental. Naturalmente, también puede añadirse más o menos de la cantidad de sustancia mencionada, pudiendo omitirse dado el caso el lavar un excedente. Se prefieren cantidades del 10 al 150% en peso referido a la cantidad de compuesto metálico.

La preparación de los compuestos metálicos o de los compuestos de inclusión de los mismos se realiza, por ejemplo, como se describe en los documentos EP 0 074 515, EP 0 073 463, EP 0 994 163, así como EP 0 994 162. Después de la síntesis del compuesto azoico, en general se compleja con una sal metálica en presencia del compuesto que va a intercalarse. En el caso de compuestos de intercalación técnicamente interesantes del complejo de ácido azobarbitúrico-níquel, la complejación y la intercalación, así como también el posterior aislamiento, se realizan apropiadamente en el intervalo de pH ácido.

Como sal metálica se consideran preferiblemente sales metálicas de níquel solubles en agua, especialmente cloruros, bromuros, acetatos, nitratos, etc. Las sales metálicas preferiblemente utilizadas poseen una solubilidad en agua de más de 20 g/l, especialmente de más de 50 g/l a 20°C.

También pueden usarse mezclas de estas sales que pueden contener metales distintos de los mencionados. El uso de aquellas mezclas de sales se recomienda especialmente para conseguir tonos intermedios de los productos finales coloreados.

En una forma de realización preferida, el procedimiento según la invención se realiza como procedimiento por lotes en un reactor, por ejemplo, en un reactor de tanque con agitación, preferiblemente aplicando una recirculación. "Recirculación" significa a este respecto que están previstos medios con los que el contenido puede extraerse del reactor durante la preparación y volverse a introducir. Una configuración preferida de una recirculación de este tipo consiste en que el reactor usado, especialmente un tanque con agitación, presenta un sistema de tuberías que se encuentra preferiblemente fuera del reactor. El sistema de tuberías está conectado con el reactor o el contenido del reactor en al menos dos sitios distintos. El sistema de tuberías presenta medios con los que el contenido del reactor puede extraerse del reactor en uno o varios sitios y después de pasar el sistema de tuberías puede introducirse de nuevo en uno o varios sitios distintos. Los medios de este tipo son especialmente bombas. El sistema de recirculación usado según la invención presenta preferiblemente unidades de dosificación que hacen posible añadir correactantes, por ejemplo, productos de partida, disoluciones de productos de partida, ácidos, bases, etc., al sistema de tuberías que se encuentra fuera del reactor.

Un procedimiento especialmente preferido según la invención consiste en dosificar ácidos y bases no directamente al reactor, sino al sistema de recirculación. Un procedimiento especialmente preferido según la invención consiste en dosificar reactantes, ácidos y/o lejías o bases de forma que el tiempo de dosificación se corresponda 0,2 veces - 5 veces con el de un ciclo de recirculación total teórico, especialmente 1 vez - 2 veces. El ciclo de recirculación total teórico significa el periodo de tiempo dentro del cual el volumen del contenido del reactor ha pasado una vez el sistema de recirculación.

Se supone que la recirculación crea una zona que presenta una velocidad de circulación comparativamente alta. Esta velocidad de circulación es generalmente mayor que la velocidad de circulación en el reactor de tanque con agitación en sitios de baja acción de la agitación como, por ejemplo, en la zona por encima de la pala de agitación superior. Especialmente en la dosificación en la zona del sistema de recirculación pueden evitarse picos de concentración local por la alta velocidad de circulación allí reinante. Además, en conjunto se garantiza una mejor mezcla del contenido del reactor. Sorprendentemente, mediante el procedimiento según la invención se obtiene un producto que presenta una superficie específica incluso mayor que la de un producto que se preparó sin el procedimiento de recirculación. Además, la aplicación de la recirculación conduce a una disminución adicional de las oscilaciones de la calidad del producto. Pueden utilizarse en paralelo varios sistemas de recirculación.

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

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

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

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de preparaciones de pigmento en el que se mezclan por lo menos un compuesto metálico preparado según la invención o un compuesto de inclusión del mismo y por lo menos un agente dispersante. Estas preparaciones de pigmento sirven preferiblemente para la inclusión en sistemas acuosos. En relación a agentes dispersantes adecuados puede remitirse al estado de la técnica mencionado al principio, especialmente al documento EP-A1-0994164, página 8, línea 56 página 11, línea 23, cuya revelación pertenece al objeto de esta solicitud. La preparación de pigmento contiene con especial preferencia más del 90, especialmente más del 95, preferiblemente más del 97% en peso, de pigmento (compuesto metálico preparado según la invención + dado el caso compuesto(s) incluido(s) en su interior) y agente dispersante.

La invención se refiere además a los compuestos de inclusión preparados según la invención con una superficie específica según BET de al menos 180 m<sup>2</sup>/g, como entre 180 m<sup>2</sup>/g y 240 m<sup>2</sup>/g, especialmente entre 180 y 210 m<sup>2</sup>/g, así como una fotolaca que contiene los compuestos de inclusión mencionados que contiene por lo menos un monómero fotocurable y por lo menos un fotoiniciador. La invención se refiere además a filtros de color y a las pantallas de cristal líquido fabricadas a partir de los mismos que contienen los compuestos de inclusión preparados según la invención con una superficie específica según BET de al menos 180 m<sup>2</sup>/g, como entre 180 m<sup>2</sup>/g y 240 m<sup>2</sup>/g. En la fabricación de los filtros de color para pantallas de cristal líquido, el compuesto de inclusión preparado según la invención con una superficie específica según BET de al menos 180 m<sup>2</sup>/g, como entre 180 m<sup>2</sup>/g y 240 m<sup>2</sup>/g, se muele en un disolvente orgánico dado el caso con adición de una resina de aglutinante y/o agente dispersante, a continuación se procesa con adición de monómeros fotocurables, iniciadores de la fotorreacción y dado el caso otro aglutinante y/o disolvente para dar una fotolaca que a continuación de esto se aplica mediante procedimientos de recubrimiento adecuados como, por ejemplo, recubrimiento con rodillos, espray, por centrifugación, inmersión o con cuchilla de aire sobre un sustrato adecuado, en general una placa de vidrio, se expone mediante una fotomáscara y a continuación se cura y se revela para dar el filtro coloreado acabado.

La invención se refiere preferiblemente además al uso de los compuestos de inclusión preparados según la invención con una superficie específica según BET de al menos 180 m<sup>2</sup>/g, como entre 180 m<sup>2</sup>/g y 240 m<sup>2</sup>/g, como pigmento para filtros de color en pantallas de cristal líquido.

La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de filtros de color en pantallas de cristal líquido que comprende el uso de los compuestos de inclusión preparados según la invención con una superficie específica según BET de al menos 180 m<sup>2</sup>/g, como entre 180 m<sup>2</sup>/g y 240 m<sup>2</sup>/g.

Los compuestos de inclusión preparados según la invención de los mismos o preparaciones de pigmento son además excelentemente adecuados para todos los fines de aplicación de pigmentos.

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

## **Ejemplos**

### **Ejemplo según la invención 1**

190 g de pasta humedecida con agua de ácido diazobarbitúrico con un contenido de materia seca del 81%, correspondientemente a 154 g secos, se agitan en 3000 g de agua con un agitador de laboratorio. Se añaden 600 mg de cristales de siembra (sal de níquel del ácido azobarbitúrico intercalada con melamina con una superficie específica BET de 160 m<sup>2</sup>/g). Después se calienta indirectamente a 80°C y a esta temperatura se aportan 134 g de ácido barbitúrico. Después de aproximadamente 30 minutos de agitación se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30%. A continuación se agita 2 horas a pH 5,0 y 80°C. Después se diluye con agua a 5400 g. A continuación se calienta indirectamente a 90°C y a esta temperatura se aportan 252 g de melamina. Luego se añaden gota a gota 575 g de disolución de cloruro de níquel al 22,5%. Se agita 90 minutos para conseguir una reacción lo más completa posible. Luego se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30%.

A continuación, la suspensión de pigmento (hasta 6 g para el Ejemplo según la invención 2) se aísla en un filtro de

succión, se lava sin electrolitos, se seca a 80°C en la estufa de secado a vacío y se muele aproximadamente 2 minutos en un molino de laboratorio habitual.

El ensayo se repite cinco veces. Se obtienen productos con una superficie BET en el intervalo de 180 a 192 m<sup>2</sup>/g.

### **Ejemplo según la invención 2**

5 Se disponen 6 g de la suspensión de pigmento de un lote del Ejemplo según la invención 1 como suspensión de cristales de siembra. Se añaden 3000 g de agua. 190 g de pasta humedecida con agua de ácido diazobarbitúrico con un contenido de materia seca del 81%, correspondientemente a 154 g secos, se agitan con un agitador de laboratorio. Después se calienta indirectamente a 80°C y a esta temperatura se aportan 134 g de ácido barbitúrico. Después de aproximadamente 30 minutos de agitación se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30%. A continuación se agita 2 horas a pH 5,0 y 80°C. Después se diluye con agua a 5400 g. A continuación se calienta indirectamente a 90°C y a esta temperatura se aportan 252 g de melamina. Luego se añaden gota a gota 575 g de disolución de cloruro de níquel al 22,5%. Se agita 90 minutos para conseguir una reacción lo más completa posible. Luego se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30%.

10 A continuación se aísla en un filtro de succión, se lava sin electrolitos, se seca a 80°C en la estufa de secado a vacío y se muele aproximadamente 2 minutos en un molino de laboratorio habitual.

15 Se obtienen productos con una superficie BET de 185 m<sup>2</sup>/g.

### **Ejemplo comparativo 1**

190 g de pasta humedecida con agua de ácido diazobarbitúrico con un contenido de materia seca del 81%, correspondientemente a 154 g secos, se agitan en 3000 g de agua con un agitador de laboratorio. Luego se calienta a 80°C y a esta temperatura se aportan 134 g de ácido barbitúrico. Después de aproximadamente 30 minutos de agitación se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30%. A continuación se agita 2 horas a pH 5,0 y 80°C. Después se diluye con agua a 5400 g. A continuación se calienta indirectamente a 90°C y a esta temperatura se aportan 252 g de melamina. Luego se añaden gota a gota 575 g de disolución de cloruro de níquel al 22,5%. Se agita 90 minutos para conseguir una reacción lo más completa posible. Luego se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30%.

25 A continuación, la suspensión de pigmento se aísla en un filtro de succión, se lava sin electrolitos, se seca a 80°C en la estufa de secado a vacío y se muele aproximadamente 2 minutos en un molino de laboratorio habitual.

El ensayo se repite cinco veces. Se obtienen productos con una superficie BET en el intervalo de 143 a 177 m<sup>2</sup>/g.

### **Ejemplo comparativo 2**

30 En un reactor de 20 m<sup>3</sup> con sistema de calentamiento / refrigeración por camisa, agitador, disruptores de flujo y sistema de recirculación se disponen 6.000 litros de agua caliente a 80°C con una velocidad de agitación de 20 rpm. Se aportan 380 kg de pasta humedecida con agua de ácido diazobarbitúrico con un contenido de materia seca del 81%, correspondientemente a 308 kg secos.

35 La temperatura se mantiene a 80°C y a esta temperatura se aportan 268 kg de ácido barbitúrico. Se trabaja con una recirculación que se ajusta a 15 m<sup>3</sup>/h. Después de 1 hora de recirculación se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30% en el transcurso 30 min, dosificándose la disolución de hidróxido de potasio a la recirculación. A continuación se agita 2 horas a pH 5,0 y 80°C con recirculación. Después se diluye con agua a 15.000 litros. A continuación se calienta a 90°C y a esta temperatura se aportan 500 kg de melamina. La recirculación se ajusta a 30 m<sup>3</sup>/h. Luego se dosifican 1.150 kg de disolución de cloruro de níquel al 22,5% mediante el circuito de recirculación en el transcurso 30 min. Se agita 90 minutos con recirculación para conseguir una reacción lo más completa posible. Luego se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30% en el transcurso 30 min, dosificándose la disolución de hidróxido de potasio a la recirculación.

40 Después se ajusta a pH 2,5 mediante una dosificación de ácido clorhídrico al circuito de recirculación en el transcurso 30 min. La temperatura se eleva a 98°C y se acondiciona térmicamente durante 4 horas. Después se ajusta a pH 5,0 con disolución de hidróxido de potasio al 30% en el transcurso de 30 min, dosificándose la disolución de hidróxido de potasio al circuito de recirculación y regulándose la temperatura a 80°C.

45 El reactor sin aglutinaciones puede vaciarse muy fácilmente prácticamente completamente. La suspensión de pigmento homogénea se aísla sobre un filtro-prensa, se lava sin electrolitos y se seca a 80°C. Se obtiene un producto muy uniforme con distribución de tamaños de partícula muy estrecha y una superficie BET de 167 m<sup>2</sup>/g.

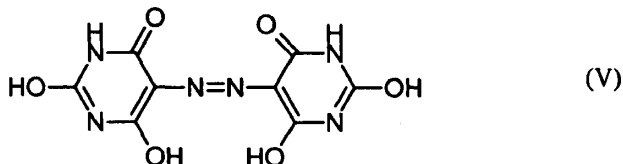
**Ejemplo según la invención 3**

En el lote del Ejemplo comparativo 2, aproximadamente 20 litros de la suspensión de producto como cristales de siembra se dejan en el reactor y luego se trabaja de nuevo como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 2. Se obtiene un producto muy uniforme con distribución de tamaños de partícula muy estrecha y una superficie BET de 182 m<sup>2</sup>/g.

5

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de un compuesto de níquel de un compuesto azoico que en la forma de su ácido libre se corresponde con la fórmula (V) o con una forma tautómera de la misma



- 5 y que contiene incluida melamina, caracterizado porque la preparación se realiza en presencia de cristales de siembra.
- 2.- Procedimiento para la preparación del compuesto de inclusión según la reivindicación 1, caracterizado porque los cristales de siembra utilizados presentan la misma estructura química que los compuestos de inclusión que van a prepararse.
- 10 3.- Procedimiento para la preparación del compuesto de inclusión según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la preparación se realiza en presencia de 1 ppm - 10.000 ppm, preferiblemente de 10 ppm - 5.000 ppm, de manera muy especialmente preferida de 50 ppm - 3.000 ppm, especialmente de 100 ppm - 2.000 ppm, de cristales de siembra, referidas respectivamente a la cantidad que puede obtenerse teóricamente del compuesto metálico que va a prepararse.
- 15 4.- Procedimiento para la preparación del compuesto de inclusión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los cristales de siembra se encuentran en el medio de reacción durante o antes del acoplamiento azoico.
- 20 5.- Procedimiento para la preparación del compuesto de inclusión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se obtiene una superficie específica según BET de los compuestos metálicos o del compuesto de inclusión de los mismos de al menos 160 m<sup>2</sup>/g.
- 6.- Procedimiento para la preparación del compuesto de inclusión según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto de inclusión preparado según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 se seca por pulverización como suspensión acuosa.