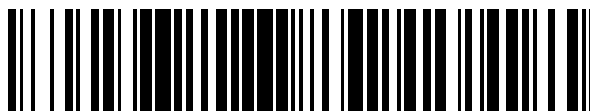


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 033**

51 Int. Cl.:
C09B 63/00 (2006.01)
C09B 29/50 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
C08K 5/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08707665 .9**
96 Fecha de presentación: **12.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2125965**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Composición de pigmentos a base de pigmento C.I. amarillo 191**

30 Prioridad:
20.02.2007 DE 102007008218

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.03.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
**BORCHERT, Till;
SCHMIDT, Martin, U.;
ACS, Arpad y
JUNG, Rüdiger**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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).

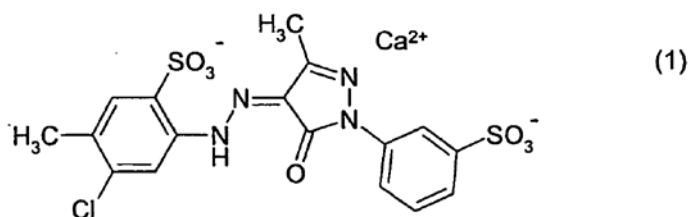
ES 2 377 033 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de pigmentos a base de pigmento C.I. amarillo 191

- 5 La presente invención describe una composición de pigmentos a base de pigmento C.I. amarillo 191 (en lo que sigue denominado P.Y. 191) con otros colorantes en calidad de componente de dotación, así como su preparación y uso.

Como P.Y. 191 se designa el compuesto de fórmula (1) que se forma a partir de un acoplamiento de ácido 2-amino-4-cloro-5-metil-bencenosulfónico diazotado con 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y subsiguiente reacción del ácido disulfónico formado con una sal de calcio. P.Y. 191 se describe en el documento EP-B1-0 361 431.



15 En estado sólido, el compuesto (1) también puede presentarse en otra forma tautómera y/o isómera cis-trans. P.Y. 191 se utiliza predominantemente para la coloración de materiales sintéticos. Para ello, el pigmento dispone de una pluralidad de propiedades favorables tales como, p.ej., una elevada solidez frente a la luz y una elevada estabilidad frente al calor. Sin embargo, la intensidad de color es claramente inferior en comparación con otros pigmentos tales como, p. ej., P.Y. 180.

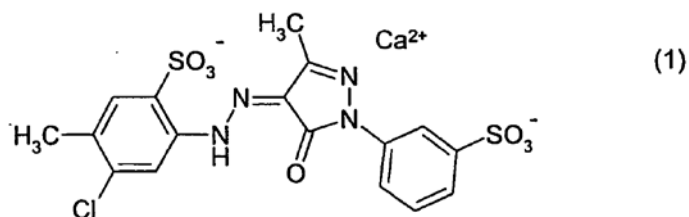
20 El documento WO 00/78872 da a conocer pigmentos azo amarillos con barniz a base de dos aminas aromáticas diferentes.

En el documento CZ-B6-280 395 se describe una diazotación mixta que conduce a composiciones de pigmentos a base de los cromóforos de P.Y. 191 y P.Y. 183, pero con cationes de calcio/amonio graso mixtos.

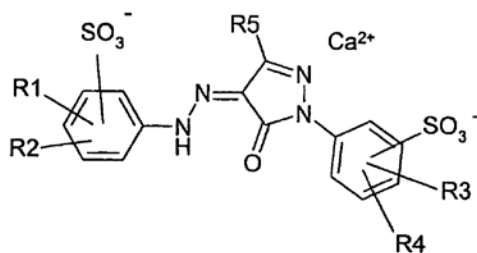
25 Misión de la presente invención era aumentar la intensidad de color de pigmento C.I. amarillo 191 y mejorar la transparencia.

30 Sorprendentemente, se encontró que determinados pigmentos de pirazolona amarillos, los cuales son añadidos de manera adecuada como componente de dotación al P.Y. 191, están en condiciones de aumentar la intensidad de color con respecto a P.Y. 191 puro y aumentar la transparencia.

Objeto de la presente invención son composiciones de pigmentos a base de P.Y. 191 de la fórmula (1)



35 que contiene 0,05 a 5% en moles, preferiblemente 0,1 a 5% en moles, de manera particularmente preferida 0,5 a 5% en moles, de manera especialmente preferida 1 a 5% en moles referido a la suma de P.Y. 191 y del otro colorante amarillo, al menos otro colorante amarillo de la fórmula (2) y/o de pigmento C.I. amarillo 100,



(2)

en donde R1, R2, R3 y R4, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, halógeno, -CH₃, -NO₂ o NH-R6, con R6 igual a alquilo C₁-C₄;

R5 significa metilo o carboxilo,

y en donde el compuesto de la fórmula (2) es distinto al pigmento C.I. amarillo 191.

En este caso, halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro. Compuestos preferidos de la fórmula (2) son aquellos con R1 = R2 = Cl, R3 = R4 = H o Cl, y R5 = CH₃.

Muy particularmente preferido es P.Y. 183.

Los compuestos de las fórmulas (1) y (2) también pueden presentarse en otra forma tautómera y/o isómera cis-trans y, eventualmente, pueden contener además iones sodio o cloruro, así como agua.

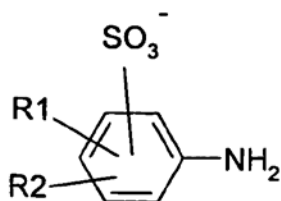
Las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención son difícilmente solubles y se distinguen por elevadas intensidades de color, buenas solidez y coloraciones amarillas con elevada transparencia.

Objeto de la invención es, en particular, una composición de pigmentos tal como se define precedentemente, y que se prepara porque se llevan a cabo conjuntamente al menos una de las siguientes etapas de preparación para P.Y. 191 y el otro colorante amarillo: (a) acoplamiento azo; (b) barnizado.

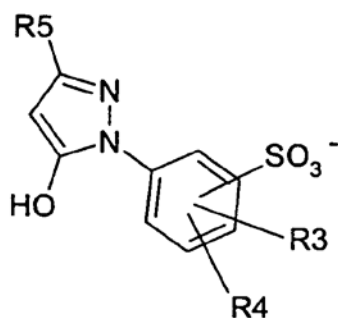
Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de la composición de pigmentos de acuerdo con la invención mediante diazotación, acoplamiento azo, barnizado y, eventualmente, acabado, caracterizado porque se llevan a cabo conjuntamente al menos una de las siguientes etapas de preparación para P.Y. 191 y el otro colorante amarillo: (a) acoplamiento azo; (b) barnizado.

Por ejemplo, dos aminas diferentes de la fórmula (4) se pueden diazotar por separado y luego acoplar conjuntamente a 1-(3'-sulfonil)-3-metil-5-pirazolona.

En casos adecuados, composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención también pueden prepararse diazotando ácido 2-amino-4-cloro-5-metil-bencenosulfónico y acoplándolo a una mezcla a base de 1-(3'-sulfonil)-3-metil-5-pirazolona y un compuesto distinto del anterior de la fórmula general (5). Alternativamente, el acoplamiento también se puede realizar consecutivamente.



(4)



(5)

R1, R2, R3, R4 y R5 tienen en este caso los significados precedentemente mencionados.

5 Para la reacción de diazotación se adecuan nitritos de metales alcalinos o los nitritos de alquilo de alcanos de cadena corta, junto con ácidos minerales fuertes. Particularmente adecuados son nitrito de sodio y ácido clorhídrico. La reacción puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas de -5°C a +35°C, preferiblemente entre 0°C y 10°C.

10 El acoplamiento es posible según el método directo o indirecto, pero tiene lugar preferiblemente de modo directo, es decir, la sal de diazonio se añade al componente de acoplamiento previamente dispuesto. La reacción de acoplamiento puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas entre -5°C y 80°C, preferiblemente entre 10°C y 50°C, y a un valor del pH entre pH 3 y 14, preferiblemente entre pH 5 y 8. La reacción de acoplamiento azo tiene lugar preferiblemente en disolución o suspensión acuosa, pero también se pueden emplear disolventes orgánicos, eventualmente en mezcla con agua. Por lo general, el componente de acoplamiento se emplea en un ligero exceso referido al compuesto de diazonio, preferiblemente se hace reaccionar 1 equivalente de componente diazo con 1,001 a 1,10 equivalentes del componente de acoplamiento.

15 La suspensión de acoplamiento sin barniz se barniza a continuación con una sal de calcio, preferiblemente cloruro de calcio.

20 Después del barnizado, la composición de pigmentos de acuerdo con la invención puede someterse a un tratamiento térmico en un medio acuoso, acuoso-orgánico u orgánico, a temperaturas entre 60°C y 98°C, preferiblemente entre 60°C y 85°C, eventualmente bajo presión, durante 0,1 a 4 horas.

25 A continuación, la suspensión de pigmentos obtenida se filtra de modo habitual, la torta de prensado se lava con agua hasta quedar exenta de sales, se seca y se muele.

Puede ser conveniente someter la composición de pigmentos obtenida de la síntesis primeramente a una distribución fina mecánica habitual, p. ej. una molienda. La distribución fina puede tener lugar mediante molienda en húmedo o en seco o amasado. A la molienda o el amasado puede entonces unirse el tratamiento térmico arriba mencionado con un disolvente, con agua o una mezcla de disolvente/agua, con el fin de transformar el pigmento en una forma susceptible de uso.

En una forma de realización alternativa, las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención pueden prepararse, al preparar P.Y. 191 en presencia del componente de dotación acabado. En este caso, el componente de dotación puede agregarse antes del acoplamiento o del barnizado.

5 Es posible agregar, en puntos arbitrarios del procedimiento, dispersantes de pigmentos habituales, tensioactivos aniónicos o no iónicos, desespumantes, entendedores u otras sustancias aditivas habituales, siempre que éstos no afecten a las ventajas de acuerdo con la invención. También pueden utilizarse mezclas de estos aditivos. La adición de los aditivos puede tener lugar de una vez o en varias porciones. Los aditivos pueden añadirse en cualquier punto de la síntesis o de los distintos tratamientos posteriores, o después de los tratamientos posteriores. El momento más adecuado debe determinarse previamente mediante ensayos orientativos.

10 También es posible llevar a cabo una o varias de las etapas de procedimiento mencionadas para la preparación de las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención en un microrreactor tal como se describe, p. ej., en el documento EP-A-1 257 602. En este caso, el tratamiento térmico puede ser también claramente inferior a una hora, por ejemplo de 0,01 a 600 segundos.

20 Las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la pigmentación y coloración de materiales naturales y sintéticos de todo tipo, en particular de pinturas, sistemas de revestimiento tales como pinturas para papeles pintados, tintas de imprenta, pinturas de dispersión y de barnizado, en particular para pinturas metálicas, que tienen un contenido en agua y/o disolvente.

Además, las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la coloración de materiales macromoleculares de todo tipo, p. ej. de materiales fibrosos naturales y sintéticos, preferiblemente fibras de celulosa, también para la coloración en masa de papel tal como para la coloración de laminados. Otras aplicaciones son la producción de tintas de imprenta, en este caso, por ejemplo, tintas para estampación de telas, flexográficas, de impresión decorativa o de huecograbado, pinturas para papeles pintados, barnices diluibles con agua, sistemas protectores de la madera, coloraciones de hilatura de viscosa, barnices, tripas de embutidos, material de siembra, abonos, vidrio, en particular botellas de vidrio, así como para la coloración en masa de tejas, como agente colorante en tóners y reveladores electrofotográficos, para la coloración de enlucidos, hormigón, decapado de madera, minas para lapiceros de colores, rotuladores, ceras, parafinas, tintas chinas, pastas para bolígrafos, tizas, detergentes y agentes de limpieza, agentes para el cuidado del calzado, productos de látex, abrasivos así como para la coloración de materiales sintéticos o de materiales de elevado peso molecular de todo tipo. Materiales orgánicos de elevado peso molecular son, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa tales como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas naturales o resinas sintéticas tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, p. ej. aminoplastos, en particular resinas de urea- y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, ésteres del ácido poliacrílico, poliamidas, poliuretanos o poliésteres, caucho vulcanizado, caseína, látices, silicona, resinas de silicona, individualmente o en mezcla.

40 Además, las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la producción de tintas de imprenta para su empleo en todas las impresoras de chorro de tinta convencionales, en particular para aquellas que se basan en el procedimiento del chorro por burbujas o en el procedimiento piezo tales como, p. ej., sobre una base acuosa o no acuosa ("basada en disolventes"), tintas de microemulsión, tintas endurecibles por UV así como en aquellas tintas que funcionan según el procedimiento de fusión en caliente. Con estas tintas de imprenta también se puede imprimir papel, así como materiales fibrosos naturales o sintéticos, láminas y materiales sintéticos. Además, las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la impresión o estampación de los más diversos tipos de materiales de sustrato revestidos o no revestidos, así, p. ej., para la impresión de cartulina, cartón, madera y materiales de madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos, vidrios, fibras de vidrio y cerámicas, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, alimentos, cosméticos, piel y cabellos. El material del sustrato puede en este caso estar configurado bidimensional plano o extendido en el espacio, es decir, tridimensional y puede ser impreso o estampado o revestido por completo o sólo en parte.

Además, las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuadas como agentes colorantes para polvos y barnices en polvo, en particular para barnices en polvo rociables de modo triboeléctrico o electrocinético que pasan a emplearse para el revestimiento de superficies de objetos, por ejemplo de metal, madera, material sintético, vidrio, cerámica, hormigón, material textil, papel o caucho.

Además, las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención son también adecuadas como colorantes para filtros de color ("Colour Filter") para "displays de pantalla plana", así como para la creación de color tanto aditiva como sustractiva, además para "materiales fotosensibles", así como en calidad de colorantes para tintas electrónicas ("Electronic inks" o "e-inks") o papel electrónico ("Electronic paper" o "e-paper").

En los ejemplos siguientes, los porcentajes significan porcentaje en peso y las partes, partes en peso.

Ejemplo comparativo (conforme al documento CZ 280395 B6):

En 700 ml de agua se incorporan 18 g de hidróxido de calcio, 1 g de carbón activo, 17,7 g (0,08 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metil-bencenosulfónico y 4,8 g (0,02 mol) de ácido 2-amino-4,5-diclorobencenosulfónico, se calientan hasta 60°C y se agita hasta disolver todos los componentes. Luego se añaden 13,3 ml de una disolución de nitrito de sodio al 40%. La disolución se filtra. A 0 hasta 10°C se añaden en porciones 25 ml de ácido clorhídrico (al 31%).

En 700 ml de agua se incorporan 14,5 g de carbonato de calcio, 1 g de carbón activo y 28 g (0,11 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metilpirazol-5-ona, se ajusta hasta 30°C y se agita hasta disolver todos los componentes. La disolución se filtra y se enfría hasta 10 hasta 15°C. A 15°C se añade en porciones la disolución de sal de diazonio preparada.

Después del acoplamiento se añaden en la suspensión de pigmentos resultante 0,8 g de una disolución de octadecilamina en ácido acético diluido. La mezcla de reacción se continúa agitando durante 2 a 3 h a 90 hasta 95°C, se filtra y lava. La torta de prensado se seca a 120°C. Se obtienen 53 g de un polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 1:

22,1 g (0,1 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico se incorporan en 200 ml de agua y se disuelven bajo calentamiento con 9,1 ml de lejía de sosa (al 33%), se clarifican y se mezclan con 25,0 ml de ácido clorhídrico (al 31%). La suspensión obtenida se enfría hasta 15°C y se diazota bajo la adición de 13,3 ml de una disolución de nitrito de sodio al 40%.

En 400 ml de agua y 11,1 ml de lejía de sosa (al 33%) se incorporan 24,6 g (0,0975 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y 0,7 g (0,0025 mol) de ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico, y se disuelven.

En la disolución del componente de acoplamiento, calentada hasta 60°C, se deja que se introduzca lentamente la suspensión de la sal de diazonio, manteniendo el valor del pH, bajo la adición de lejía de sosa, en el intervalo de 6,0 a 6,5. Después de finalizado el acoplamiento, la suspensión amarilla se calienta hasta 80°C. A continuación, se agregan 33,7 g de cloruro de calcio. La suspensión de pigmentos se continúa agitando durante 2 horas a 80°C, se filtra, lava y seca a 120°C. Se obtienen 48 g de un polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 2:

Análogamente al Ejemplo de síntesis 1. Se disponen 22,8 g (0,09 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y 2,8 g (0,01 mol) de ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico. Se barniza con 35,0 g de cloruro de calcio. Se obtienen 44 g de un polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 3: (no cae bajo la terminología de las reivindicaciones)

Análogamente al Ejemplo de síntesis 1. Se disponen 19,0 g (0,075 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y 7,1 g (0,025 mol) de ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico. Se barniza con 37,5 g de cloruro de calcio. Se obtienen 39 g de un polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 4:

22,1 g (0,1 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico se incorporan en 200 ml de agua y se disuelven bajo calentamiento con 9,1 ml de lejía de sosa (al 33%), se clarifican y se mezclan con 25,0 ml de ácido clorhídrico (al 31%). La suspensión obtenida se enfría hasta 15°C y se diazota bajo la adición de 13,3 ml de una disolución de nitrito de sodio al 40%.

En 400 ml de agua y 11,1 ml de lejía de sosa (al 33%) se incorporan 24,8 g (0,0975 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y 0,6 g (0,0025 mol) de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, y se disuelven.

En la disolución del componente de acoplamiento, calentada hasta 60°C, se deja que se introduzca lentamente la

suspensión de la sal de diazonio, manteniendo el valor del pH, bajo la adición de lejía de sosa, en el intervalo de 6,0 a 6,5. Después de finalizado el acoplamiento, la suspensión amarilla se calienta hasta 80°C. A continuación, se agregan 33,7 g de cloruro de calcio. La suspensión de pigmentos se continúa agitando durante 2 horas a 80°C, se filtra, lava y seca a 120°C. Se obtienen 53 g de un polvo de pigmento amarillo.

5

Ejemplo de síntesis 5:

21,6 g (0,0975 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico se incorporan en 200 ml de agua y se disuelven bajo calentamiento con 9,1 ml de lejía de sosa (al 33%), se clarifican y se mezclan con 25,0 ml de ácido clorhídrico (al 31%). La suspensión obtenida se enfría hasta 15°C y se diazota bajo la adición de 13,3 ml de una disolución de nitrito de sodio al 40%.

10

En 400 ml de agua y 11,1 ml de lejía de sosa (al 33%) se incorporan 24,8 g (0,0975 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y se disuelven.

15

En la disolución del componente de acoplamiento, calentada hasta 60°C, se deja que se introduzca lentamente la suspensión de la sal de diazonio, manteniendo el valor del pH, bajo la adición de lejía de sosa, en el intervalo de 6,0 a 6,5. Después de finalizado el acoplamiento, la suspensión amarilla se calienta hasta 80°C. A continuación, se agregan 1,2 g (0,0025 mol) de ácido 5-cloro-2-[5-hidroxi-3-metil-1-(3-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-4-metil-benceno-1-sulfónico y la suspensión amarilla se calienta hasta 80°C. A continuación, se añaden 40 g de cloruro de calcio. La suspensión de pigmentos se continúa agitando durante 2 horas a 80°C, se filtra, lava y seca a 120°C. Se obtienen 55 g de un polvo de pigmento amarillo.

20

Ejemplo de síntesis 6:

Análogamente al Ejemplo de síntesis 5. Se diazotan 19,9 g (0,09 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico y se acoplan a 22,9 g (0,09 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 4,8 g (0,01 mol) de ácido 5-cloro-2-[5-hidroxi-3-metil-1-(3-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-4-metil-benceno-1-sulfónico y se barnizan con 45 g de cloruro de calcio. Se obtienen 53 g de un polvo de pigmento amarillo.

25

Ejemplo de síntesis 7:

Análogamente al Ejemplo de síntesis 5. Se diazotan 16,6 g (0,075 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico y se acoplan a 19,1 g (0,075 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 12,1 g (0,025 mol) de ácido 5-cloro-2-[5-hidroxi-3-metil-1-(3-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-4-metil-benceno-1-sulfónico (100%) y se barnizan con 45 g de cloruro de calcio. Se obtienen 53 g de un polvo de pigmento amarillo.

30

35

Ejemplo de síntesis 8:

22,1 g (0,1 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico se incorporan en 200 ml de agua y se disuelven bajo calentamiento con 9,1 ml de lejía de sosa (al 33%), se clarifican y se mezclan con 25,0 ml de ácido clorhídrico (al 31%). La suspensión obtenida se enfría hasta 15°C y se diazota bajo la adición de 13,3 ml de una disolución de nitrito de sodio al 40%.

40

En 400 ml de agua y 11,1 ml de lejía de sosa (al 33%) se incorporan 25,4 g (0,1 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y se disuelven.

45

En la disolución del componente de acoplamiento, calentada hasta 60°C, se deja que se introduzca lentamente la suspensión de la sal de diazonio, manteniendo el valor del pH, bajo la adición de lejía de sosa, en el intervalo de 6,0 a 6,5. Después de finalizado el acoplamiento, se añaden 1,4 g (0,0025 mol) de la sal cálcica del ácido 4,5-dicloro-2-[5-hidroxi-3-metil-1-(3-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-bencenosulfónico, y la suspensión amarilla se calienta hasta 80°C. A continuación, se agregan 33,3 g de cloruro de calcio. La suspensión de pigmentos se continúa agitando durante 2 horas a 80°C, se filtra, lava y seca a 120°C. Se obtienen 55 g de un polvo de pigmento amarillo.

50

Ejemplo de síntesis 9:

Análogamente al Ejemplo de síntesis 8. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 6,0 g (0,011 mol) de la sal cálcica del ácido 4,5-dicloro-2-[5-hidroxi-3-metil-1-(3-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-bencenosulfónico. Se obtienen 60 g de polvo de pigmento amarillo.

55

Ejemplo de síntesis 10:

- 5 Análogamente al Ejemplo de síntesis 8. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 12,7 g (0,023 mol) de la sal cálcica del ácido 4,5-dicloro-2-[5-hidroxi-3-metil-1-(3-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-bencenosulfónico. Se obtienen 67 g de polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 11:

- 10 21,6 g (0,0975 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico se incorporan en 200 ml de agua y se disuelven bajo calentamiento con 9,1 ml de lejía de sosa (al 33%), se clarifican y se mezclan con 25,0 ml de ácido clorhídrico (al 31%). La suspensión obtenida se enfría hasta 15°C y se diazota bajo la adición de 13,3 ml de una disolución de nitrito de sodio al 40%.
- 15 En 400 ml de agua y 11,1 ml de lejía de sosa (al 33%) se incorporan 24,8 g (0,0975 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y se disuelven.
- 20 En la disolución del componente de acoplamiento, calentada hasta 60°C, se deja que se introduzca lentamente la suspensión de la sal de diazonio, manteniendo el valor del pH, bajo la adición de lejía de sosa, en el intervalo de 6,0 a 6,5. Después de finalizado el acoplamiento, se añaden 1,4 g (0,0025 mol) de ácido 4,5-dicloro-2-[5-hidroxi-3-carboxil-1-(4-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-benceno-1-sulfónico, y la suspensión amarilla se calienta hasta 80°C. A continuación, se agregan 40 g de cloruro de calcio. La suspensión de pigmentos se continúa agitando durante 2 horas a 80°C, se filtra, lava y seca a 120°C. Se obtienen 54 g de un polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 12:

- 25 Análogamente al Ejemplo de síntesis 11. Se diazotan 19,9 g (0,09 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico y se acoplan a 22,9 g (0,09 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 5,4 g (0,01 mol) de ácido 4,5-dicloro-2-[5-hidroxi-3-carboxil-1-(4-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-benceno-1-sulfónico y se barniza con 45 g de cloruro de calcio. Se obtienen 49 g de polvo de pigmento amarillo.

- 30 Ejemplo de síntesis 13: (no cae bajo la terminología de las reivindicaciones)

- 35 Análogamente al Ejemplo de síntesis 11. Se diazotan 16,6 g (0,075 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico y se acoplan a 19,1 g (0,075 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 13,5 g (0,025 mol) de ácido 4,5-dicloro-2-[5-hidroxi-3-carboxil-1-(4-sulfofenil)-1H-pirazol-4-ilazo]-benceno-1-sulfónico y se barniza con 50 g de cloruro de calcio. Se obtienen 41 g de polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 14:

- 40 22,1 g (0,1 mol) de ácido 2-amino-4-cloro-5-metilbenceno-1-sulfónico se incorporan en 200 ml de agua y se disuelven bajo calentamiento con 9,1 ml de lejía de sosa (al 33%), se clarifican y se mezclan con 25,0 ml de ácido clorhídrico (al 31%). La suspensión obtenida se enfría hasta 15°C y se diazota bajo la adición de 13,3 ml de una disolución de nitrito de sodio al 40%.
- 45 En 400 ml de agua y 11,1 ml de lejía de sosa (al 33%) se incorporan 25,4 g (0,1 mol) de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y se disuelven.
- 50 En la disolución del componente de acoplamiento, calentada hasta 60°C, se deja que se introduzca lentamente la suspensión de la sal de diazonio, manteniendo el valor del pH, bajo la adición de lejía de sosa, en el intervalo de 6,0 a 6,5. Después de finalizado el acoplamiento, se añaden 1,4 g (0,0026 mol) de ácido C.I. amarillo 23, y la suspensión amarilla se calienta hasta 80°C. A continuación, se agregan 40 g de cloruro de calcio. La suspensión de pigmentos se continúa agitando durante 2 horas a 80°C, se filtra, lava y seca a 120°C. Se obtienen 53 g de un polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 15:

- 55 Análogamente al Ejemplo de síntesis 14. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 6,0 g (0,011 mol) de ácido C.I. amarillo 23 y se barniza con 45 g de cloruro de calcio. Se obtienen 51 g de polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de síntesis 16:

Análogamente al Ejemplo de síntesis 14. La suspensión de acoplamiento se mezcla con 18,0 g (0,033 mol) de ácido C.I. amarillo 23 y se barniza con 50 g de cloruro de calcio. Se obtienen 48 g de polvo de pigmento amarillo.

Ejemplo de aplicación 1:

682 partes de un PVC blando (Hostalit® S 4170), 308 partes de ftalato de diisododecilo y 10 partes de tioglicolato de dibutil-estaño se pesan y se mezclan en un recipiente de mezcladura. A ello se añaden en cada caso 1 parte de composición de pigmentos procedente de los Ejemplos de síntesis 1 a 16 bajo la mezcla base preparada. Luego se mezcla en el mezclador durante 10 minutos, a continuación se añade a un tren de laminación y se elabora durante 8 min a aprox. 130°C. Se obtiene una esterilla de PVC blanda coloreada transparente.

Ejemplo de aplicación 2

682 partes de un PVC blando (Hostalit® S 4170), 308 partes de ftalato de diisododecilo, 10 partes de tioglicolato de dibutil-estaño y 10 partes de pigmento de dióxido de titanio (PV-Echtweiss R01) se pesan y se mezclan en un recipiente de mezcladura. A ello se añaden en cada caso 1 parte de composición de pigmentos procedente de los Ejemplos de síntesis 1 a 16 bajo la mezcla base preparada. Luego se mezcla en el mezclador durante 10 minutos, a continuación la mezcla se añade a un tren de laminación y se elabora durante 8 min a aprox. 130°C. Se obtiene una esterilla de PVC blanda coloreada opaca.

Examen de las propiedades colorísticas de los preparados de colorantes:

Para determinar la diferencia de intensidad de color y tonalidad dH, se preparó de cada uno de los preparados de pigmentos, un preparado de aplicación de acuerdo con el Ejemplo de aplicación 2. Las propiedades colorísticas (intensidad de color y tonalidad – dH-) se determinaron a continuación con ayuda de un espectrofotómetro CM-3700d de la razón social Minolta.

Los valores dH positivos significan solidez al verde, los valores dH negativos significan solidez al rojo con respecto al patrón.

Para la determinación de la transparencia se produjo de cada uno de los preparados de pigmentos un preparado de aplicación conforme al Ejemplo de aplicación 1. La valoración de la transparencia tuvo lugar a continuación de manera visual.

Como patrón de la intensidad de color, la diferencia de tonalidad dH y la transparencia se recurrió al producto conforme al documento EP-A-0 361 431, Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos se reproducen en la Tabla 1. "tra" significa más transparente, "de" significa más cubriente que el patrón. "dC" significa pureza de la tonalidad (croma):

Tabla 1

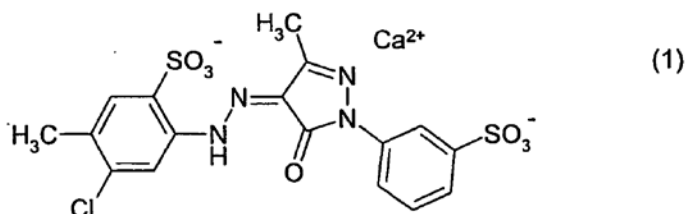
Ejemplo	Intensidad de color [%]	dH	dC	Transparencia
Ejemplo comparativo	94,3	-2,07	-0,97	5 de
Patrón	100%	+/- 0	+/- 0	--
Ejemplo de síntesis				
1	138,0	4,34	0,71	5 tra
2	110,4	4,04	0,49	5 tra
3	123,0	4,36	0,63	5 tra
4	112,2	4,32	0,19	5 tra
5	121,6	1,19	0,34	4 tra
6	115,9	0,13	0,06	4 tra
7	110,6	-1,09	-0,40	4 tra
8	123,1	1,23	0,64	4 tra
9	121,6	0,90	0,4	3 tra

ES 2 377 033 T3

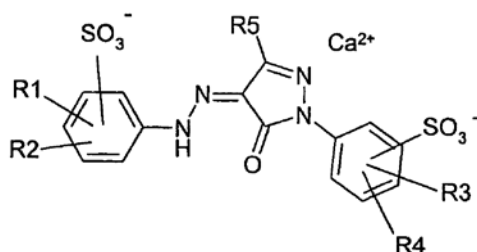
10	126,7	1,33	0,32	4 tra
11	113,4	2,59	0,37	4 tra
12	111,2	3,11	0,46	4 tra
13	110,8	2,88	0,44	5 tra
14	116,9	1,31	0,38	4 tra
15	116,4	1,29	0,30	4 tra
16	115,3	1,08	0,19	4 tra

REIVINDICACIONES

1.- Composición de pigmentos a base de P.Y. 191 de la fórmula (1)



que contiene 0,05 a 5% en moles, referido a la suma de P.Y. 191 y del otro colorante amarillo, al menos otro colorante amarillo de la fórmula (2) y/o de pigmento C.I. amarillo 100,



en donde R1, R2, R3 y R4, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, halógeno, -CH₃, -NO₂ o NH-R6, con R6 igual a alquilo C₁-C₄; R5 significa metilo o carboxilo, y en donde el compuesto de la fórmula (2) es distinto al pigmento C.I. amarillo 191.

2.- Composición de pigmentos según la reivindicación 1, que contiene 0,1 a 5% en moles del otro colorante amarillo.

3.- Composición de pigmentos según la reivindicación 1, que contiene 1 a 5% en moles del otro colorante amarillo.

4.- Composición de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en el compuesto de la fórmula (2) significan R1 = R2 = Cl, R3 = R4 = H o Cl y R5 = CH₃.

5.- Composición de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el compuesto de la fórmula (2) es pigmento C.I. amarillo 183.

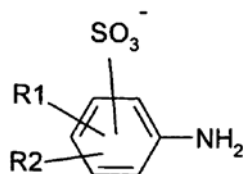
6.- Composición de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque se prepara al llevar a cabo conjuntamente al menos una de las siguientes etapas de preparación para P.Y. 191 y el otro colorante amarillo:

(a) acoplamiento azo; (b) barnizado.

7.- Procedimiento para la preparación de la composición de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, mediante diazotación, acoplamiento azo, barnizado y, eventualmente, acabado, caracterizado porque se llevan a cabo conjuntamente al menos una de las siguientes etapas de preparación para P.Y. 191 y el otro colorante amarillo:

(a) acoplamiento azo; (b) barnizado.

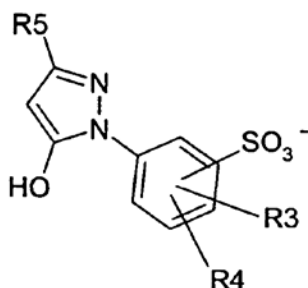
8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se diazotan por separado dos aminas diferentes de la fórmula (4)



(4)

en donde R1 y R2, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, halógeno, -CH₃, -NO₂ o NH-R6, con R6 igual a alquilo C₁-C₄, y luego se acoplan conjuntamente a 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se diazota ácido 2-amino-4-cloro-5-metil-bencenosulfónico y se acopla a una mezcla a base de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y a un compuesto diferente de la anterior de la fórmula general (5)



(5)

en donde R3 y R4, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, halógeno, -CH₃, -NO₂ o NH-R6, con R6 igual a alquilo C₁-C₄; y R5 significa metilo o carboxilo.

10.- Uso de una composición de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 para la pigmentación y coloración de materiales naturales y sintéticos de todo tipo, en particular de pinturas, sistemas de revestimiento tales como pinturas para papeles pintados, tintas de imprenta, pinturas de dispersión y de barnizado, que tienen un contenido en agua y/o disolvente, y materiales sintéticos

11.- Uso según la reivindicación 10, para la pigmentación de tóners electrofotográficos, tintas para chorro de tinta, pinturas metálicas y filtros de color.