

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 669**

51 Int. Cl.:
C09B 67/22 (2006.01)
C09B 19/02 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08773367 .1**
96 Fecha de presentación: **05.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2176358**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Preparados de pigmentos a base de dioxazinas**

30 Prioridad:
05.07.2007 DE 102007031354

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
SCHRADER, KLAUS

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, Isabel

ES 2 389 669 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

Preparados de pigmentos a base de dioxazinas

5 Preparados de pigmentos son combinaciones de pigmentos base y coadyuvantes. En tal caso, los coadyuvantes pueden dividirse en dos categorías: en los denominados dispersadores de pigmentos, que son pigmentos sustituidos con grupos específicamente eficaces, y en los coadyuvantes no pigmentarios. Los coadyuvantes se añaden a los pigmentos con el fin de facilitar la dispersión en los medios de aplicación, en particular en barnices, tintas de imprenta y tintas, y con el fin de mejorar las propiedades reológicas y colorísticas de los pigmentos.

10 En la producción de tintas de imprenta, a partir de los pigmentos se prepara, en una primera etapa, un concentrado de tinta con elevada pigmentación (> 15%). Estos concentrados de tinta se ajustan entonces, para la producción de las tintas de imprenta, a la concentración de las tintas de imprenta (6 - 10%). Los colorantes de dioxazina descritos en los documentos EP-A-0 321 919 y EP-A-0 504 923 muestran una viscosidad y estabilidad al almacenamiento en el concentrado no totalmente satisfactorios. Esto conduce a problemas en la producción de las tintas de imprenta y en el almacenamiento de concentrados de tintas. Además, se requiere una gran cantidad de disolventes o bien de disolventes y aglutinantes con el fin de ajustar la viscosidad de presión necesaria para el proceso de impresión. Esto conduce a una intensidad de color reducida de la tinta de imprenta.

20 El documento US-A-4 253 839 describe un procedimiento para la distribución fina de pigmentos de dioxazina, en particular para aplicaciones en barnices y materiales sintéticos.

El documento WO-A-2006/128 539 describe un colorante azul a base de C.I. pigmento Azul 80 para uso en pinturas, filtros de color, tintas para chorro de tinta y tóneres.

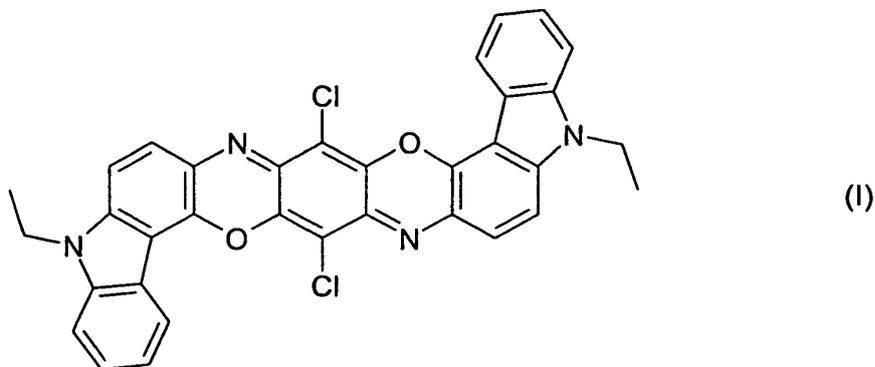
25 El documento DE-A-10 2005 028 106 se ocupa de un procedimiento para la producción de pigmentos orgánicos con forma cristalina unitaria.

El documento EP-A2-0 803 544 describe semi-ésteres del ácido sulfúrico para la producción de pigmentos tratados en superficie de la clase de quinacridona y dioxazina.

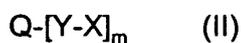
30 Objetivo de la presente invención era proporcionar un colorante con una tonalidad violeta para su empleo en tintas de imprenta que supere las deficiencias expuestas en lo que antecede.

El problema se resolvió, sorprendentemente, mediante un preparado de pigmentos a base de una combinación de P.V. 23, ácidos de resina o bien derivados de ácidos de resina y dispersadores de pigmentos especiales a base de compuestos de dioxazina.

35 Objeto de la presente invención es un preparado de pigmentos, caracterizado por un contenido en
a) un compuesto de dioxazina de la fórmula (I) en calidad de pigmento base



40 y
b) un compuesto de dioxazina de la fórmula general (II) en calidad de dispersador de pigmentos

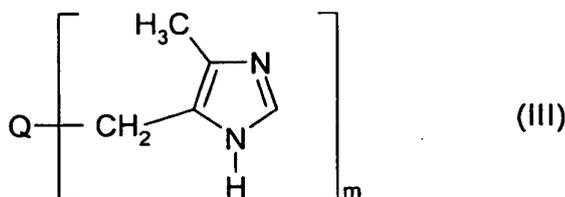


45 en donde

- Q representa un radical m-valente del pigmento base de la fórmula (I),
 Y representa $-(CR^1R^2)_x-$, con x igual a 1 hasta 6, significando R^1 y R^2 ,
 independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,
 X significa un radical imidazol unido al miembro puente Y a través de un átomo de C,
 m indica un valor numérico entre 1 y 4,
 y
 c) un componente de resina del grupo del ácido abiético, ácido deshidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido levopimárico, ácido dextropimárico, ácido isodextropimárico, resina de colofonia, también resina de colofonia parcialmente hidrogenada, jabones de resina de los ácidos mencionados y mezclas de los mismos.

Se prefieren dispersadores de pigmentos de la fórmula (I), en donde
 Y es metileno, etileno o propileno,
 X es imidazol unido al miembro puente Y a través de la posición 5, y
 m es un número de 1 a 2,5.

Muy particularmente preferidos en el sentido de la presente invención son dispersadores de pigmentos de la fórmula (III)



en donde

- Q tiene el significado precedentemente mencionado, y
 M representa un valor numérico de 1 a 2,5, en particular de 1 a 2.

Componentes de resina preferidos son tipos de colofonia usuales en el comercio, así como sales de los ácidos mencionados, denominadas también jabones de resinas, siendo los cationes cationes de metales, preferiblemente del grupo de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales térreos y de los metales de transición tales como Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag. Son particularmente preferidos Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, en particular Na y K.

Se prefiere un preparado de pigmentos, que contiene

- a) 50 a 99,7% en peso, de manera particularmente preferida 80 a 99,7% en peso, de manera muy particularmente preferida 90 a 99,2% en peso de un pigmento base de la fórmula I,
 b) 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferida 0,1 a 10% en peso, de manera muy particularmente preferida 0,1 a 5% en peso de un dispersador de pigmentos de la fórmula II o III,
 c) 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferida 0,1 a 10% en peso, de manera muy particularmente preferida 0,1 a 5% en peso del componente de resina, en cada caso referido al peso total del preparado de pigmentos.

Los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención pueden contener, junto a los componentes mencionados, además otros coadyuvantes o aditivos habituales tales como, por ejemplo, tensioactivos, agentes dispersantes, materiales de carga, ajustadores, otras resinas a las anteriormente mencionadas, ceras, desespumantes, agentes anti-polvo, extendedores, antiestáticos, conservantes, agentes retardadores del secado, agentes humectantes, antioxidantes, absorbedores de UV y estabilizadores de la luz, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, en particular de 0,5 a 5% en peso, referido al peso total del preparado de pigmentos.

En calidad de tensioactivos entran en consideración sustancias aniónicas o aniónica-activas, catiónicas o catiónica-activas y no iónicas o anfóteras, o mezclas de estos agentes.

Objeto de la invención es también un procedimiento para la producción de un preparado de pigmentos de acuerdo con la invención, caracterizado porque C.I. pigmento Violeta 23 se combina, antes o durante una distribución fina tal como, p. ej., un amasado, molienda en húmedo o molienda en seco, o inmediatamente antes de o durante un tratamiento de acabado, con el dispersador de pigmentos de la fórmula (II) y/o el componente de resina.

Por ejemplo, los componentes secos en forma de granulado o polvo se mezclan antes o después de una molienda; un componente puede añadirse al otro componente en forma húmeda o seca, por ejemplo mediante mezcladura de los componentes en forma de la torta de prensado húmeda.

La mezcladura puede tener lugar, por ejemplo, mediante una molienda en forma seca, en forma húmeda, por ejemplo mediante amasado, o en suspensión, o mediante una combinación de estos procedimientos. La molienda puede llevarse a cabo mediante adición de agua, disolventes, ácidos o coadyuvantes de molienda tal como sal. Un amasado, que conduce a la distribución fina de los cristales de los pigmentos, es particularmente un amasado con sal en presencia de un disolvente orgánico. De manera particularmente preferida, la adición del dispersador de pigmentos y del componente de resina al pigmento base de la fórmula I tiene lugar durante la molienda en húmedo o en un tratamiento de acabado. Por ejemplo, el tratamiento de acabado puede tener lugar en agua y/o disolventes y, la mayoría de las veces, a temperatura elevada, por ejemplo hasta 200 °C y, eventualmente, a presión elevada. Naturalmente, el dispersador de pigmentos y el componente de resina pueden añadirse también en porciones parciales en diferentes momentos.

En el secado de un preparado húmedo de pigmentos pueden pasar a emplearse los grupos de secado conocidos tales como armarios de secado, secadores de ruedas de paletas, secadores oscilantes, secadores por contacto y, en particular, secadores rotatorios instantáneos y por atomización.

Objeto de la invención es también un preparado de pigmentos, que se puede obtener según el procedimiento precedentemente descrito.

Los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se pueden emplear para la pigmentación de materiales orgánicos de elevado peso molecular de origen natural o sintético, por ejemplo de materiales sintéticos, resinas, barnices, pinturas, tóneres electrofotográficos y reveladores, filtros de color, así como de tintas, también tintas para chorro de tinta y, en particular, tintas de imprenta.

Sorprendentemente, se demostró que concentrados de tintas de imprenta con un preparado de pigmentos de acuerdo con la invención presentan una reología claramente mejor en comparación con un preparado de pigmentos tal como se describe en los documentos EP-A-0 321 919 y EP-A-0 504 923, y no se espesan en el almacenamiento.

En particular, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención muestran extraordinarias propiedades reológicas, incluso con elevada pigmentación (p. ej. 22%) de los concentrados de tintas de imprenta. Las tintas de imprenta a base de alcohol y ésteres, producidas a partir de estos concentrados de tintas de imprenta, proporcionan impresiones con una elevada transparencia y elevado brillo.

Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención poseen una amplia compatibilidad, también en otros sistemas de impresión distintos.

Objeto de la invención son también concentrados de tintas de imprenta, caracterizados por un contenido de 15 a 25% en peso, preferiblemente 17 a 24% en peso, en particular 18 a 22% en peso del preparado de pigmentos de acuerdo con la invención.

En los siguientes Ejemplos los datos de porcentaje significan porcentajes en peso partes en peso, en la medida en que no se indique de otro modo.

Ejemplo 1:

a) Distribución fina mediante molienda en seco

30 g de pigmento bruto cristalino tosco (pigmento Violeta 23), preparados de manera correspondiente a BIOS Final Report 960, página 75, se introducen en un recipiente de material sintético cilíndrico de 1 litro, el cual está lleno de 1400 g de cuerpos de molienda de corindón de 12 mm de diámetro. La mezcla se muele entonces finamente durante 4 horas bajo sacudimiento en un molino oscilante. Después, el género de molienda se separa por tamizado de los cuerpos de molienda. Se obtienen 29 g de género de molienda.

b) Acabado

A 450 g de agua y 336 g de género de molienda a base de pigmento bruto P.V. 23 procedente de a) se añaden 112 g de una disolución al 5% de una resina de colofonia parcialmente hidrogenada en lejía de sosa y 250 g de isobutanol (al 85%). Después de agitar durante varias horas a 150 °C en el autoclave, se añaden 330 partes de una suspensión acuosa al 3,8% del dispersador de pigmentos de la fórmula (III), con m igual a 1, y el disolvente se separa por destilación.

c) Tratamiento

A continuación, la tanda se filtra por succión en caliente. El producto se lava hasta quedar exento de sales y se seca a 80 °C en vacío y, a continuación, se pulveriza.

Ejemplo 2:

A 350 g de agua y 336 g de género de molienda a base de pigmento bruto P.V. 23 procedente del Ejemplo 1a) se añaden 224 g de una disolución acuosa al 5% de una resina de colofonia parcialmente hidrogenada en lejía de sosa y 250 g de isobutanol (al 85%). Después de agitar durante varias horas a 150 °C en el autoclave, se añaden 330 partes de una suspensión acuosa al 3,8% del dispersador de pigmentos de la fórmula (III), con m igual a 1, y el disolvente se separa por destilación.

A continuación, la tanda se separa por filtración en caliente. El producto se lava hasta quedar exento de sales y se seca a 80 °C en vacío y, a continuación, se pulveriza.

Las tintas de imprenta producidas a partir de los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención muestran, según la prescripción de ensayo PV 3/20 (Clariant International AG, Global Quality Assurance, julio de 2005) en la impresión en hueco grabado NC una viscosidad, tixotropía y estabilidad al almacenamiento muy buenas (Tabla 1):

Tabla 1: Resultados del ensayo PV 3/20 (reología)

Muestra	Tiempo de vertido de la copa de vertido (volumen de 45 ml) con diámetro de las toberas de 3 mm [s]	Viscosidad* a una velocidad de cizalla $D = 200 \text{ s}^{-1}$ [mPa·s]
Ejemplo 1	13,9	116
Ejemplo 2	15,2	116

* medido con un viscosímetro de rotación

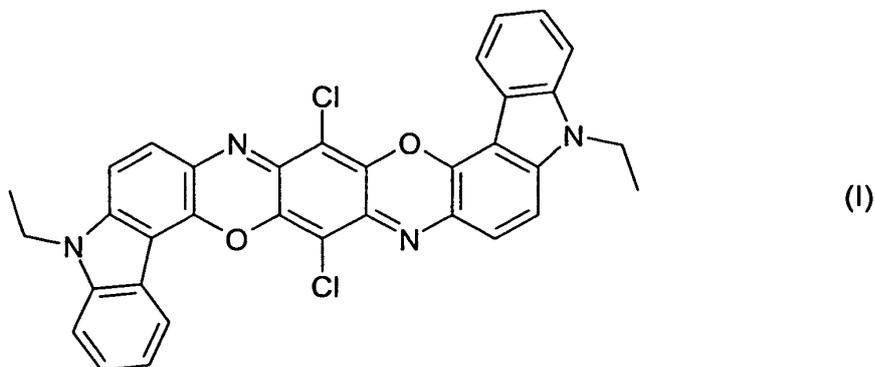
Ejemplo 3:

252 g de pigmento de dioxazina, pigmento Violeta 23, se mezclan en un amasador de laboratorio con 1.125 g de cloruro de sodio (< 30 micrómetros) y se amasan con 230 ml de DMF a 50 °C durante 8 h. A continuación, la masa amasada se combina con 11.000 g de ácido clorhídrico al 5% en peso, se filtra con succión y se lava con agua E (exenta de electrolitos). La torta de filtración se amasa en 500 ml de agua E y, a 60 °C, se añaden 85 g de una disolución acuosa al 5% de una resina de colofonia parcialmente hidrogenada en lejía de sosa y 105 g de una suspensión acuosa al 9% del dispersador de pigmentos de la fórmula (III), con m igual a 1. A continuación, la tanda se filtra con succión en caliente. El producto se lava hasta quedar exento de sales y se seca a 80 °C en vacío y, a continuación, se pulveriza.

REIVINDICACIONES

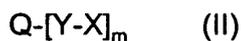
1.- Preparado de pigmentos, caracterizado por un contenido en
 a) un compuesto de dioxazina de la fórmula (I) en calidad de pigmento base

5



y
 b) un compuesto de dioxazina de la fórmula general (II) en calidad de dispersador de pigmentos

10



en donde

Q representa un radical m-valente del pigmento base de la fórmula (I),

Y representa $-(CR^1R^2)_x-$, con x igual a 1 hasta 6, significando R^1 y R^2 ,
 independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

15

X significa un radical imidazol unido al miembro puente Y a través de un átomo de C,

m indica un valor numérico entre 1 y 4,

y

c) un componente de resina del grupo del ácido abiético, ácido deshidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido levopimárico, ácido dextropimárico, ácido isodextropimárico, resina de colofonia, resina de colofonia parcialmente hidrogenada, jabones de resina de los ácidos mencionados y mezclas de los mismos.

20

2.- Preparado de pigmentos según la reivindicación 1, caracterizado porque

Y es metileno, etileno o propileno,

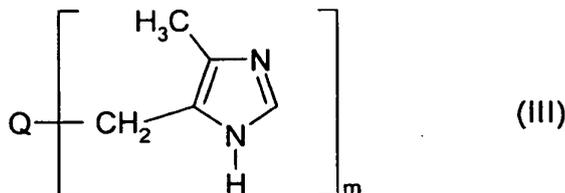
X es imidazolilo unido al miembro puente Y a través de la posición 5, y

m es un número de 1 a 2,5.

25

3.- Preparado de pigmentos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por un dispersador de pigmentos de la fórmula (III)

30



en donde

Q tiene el significado mencionado en la reivindicación 1, y

m representa un valor numérico de 1 a 2,5.

35

4.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene

- a) 50 a 99,7% en peso de un pigmento base de la fórmula I,
- b) 0,1 a 30% en peso de un dispersador de pigmentos de la fórmula II o III,
- c) 0,1 a 30% en peso del componente de resina, en cada caso referido al peso total del preparado de pigmentos.

5

5.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene

- a) 80 a 99,7% en peso de un pigmento base de la fórmula I,
- b) 0,1 a 10% en peso de un dispersador de pigmentos de la fórmula II o III,
- c) 0,1 a 10% en peso del componente de resina, en cada caso referido al peso total del preparado de pigmentos.

10

6.- Procedimiento para la producción de un preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque C.I. pigmento Violeta 23 de la fórmula (I) se combina, antes o durante una distribución fina, o inmediatamente antes o durante de un tratamiento de acabado, con el dispersador de pigmentos de la fórmula (II) y/o el componente de resina.

15

7.- Uso de un preparado de pigmentos según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 5 para la pigmentación de materiales orgánicos de elevado peso molecular de origen natural o sintético.

20 8.- Uso según la reivindicación 7, caracterizado porque los materiales son materiales sintéticos, resinas, barnices, pinturas, tóneres electrofotográficos y reveladores, filtros de color o tintas.

9.- Uso según la reivindicación 7 u 8, para la pigmentación de tintas para chorro de tinta y tintas de imprenta.

25 10.- Concentrado de tintas de imprenta, caracterizado por un contenido de 15 a 25% en peso del preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5.