

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 052**

51 Int. Cl.:

**C09B 67/22** (2006.01)

**C09B 67/20** (2006.01)

**C09D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09757152 .5**

96 Fecha de presentación: **02.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2288663**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54

Título: **Utilización de composiciones de pigmentos de talocianina de cobre**

30

Prioridad:

**03.06.2008 DE 102008026584**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

**18.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**18.12.2012**

73

Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola, VG**

72

Inventor/es:

**GEISENBERGER, JOSEF;  
MACHOLDT, HANS-TOBIAS;  
METZ, THOMAS;  
SCHNEIDER, STEFFEN y  
ZEH, CHRISTIAN**

74

Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 393 052 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**

Utilización de composiciones de pigmentos de ftalocianina de cobre

5 El presente invento se refiere a un agente colorante cian mejorado para tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, en particular para tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, que se endurecen por disolventes y rayos UV. Para las tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta se emplean crecientemente ciertos pigmentos como agentes colorantes. Los pigmentos tienen, frente a los colorantes solubles, la ventaja de que ellos se presentan dispersados en la tinta como unas pequeñas partículas de materiales sólidos y de esta manera tienen  
10 unas solidez frente a la luz, y unas estabilidades frente a los disolventes y a las temperaturas manifiestamente mejores. En particular, los agentes colorantes cian constituidos sobre la base de pigmentos de beta-ftalocianina de cobre (C.I. Pigment Blue (azul) 15:3 y 15:4) muestran las mejores estabilidades frente a la luz, a los disolventes y a las temperaturas, y son por lo tanto los agentes colorantes cian más frecuentemente empleados.

15 Debido a los procedimientos cada vez más rápidos de impresión por chorros de tinta, a los tamaños de las gotitas que se van haciendo cada vez más pequeños, y a causa de los requisitos cualitativos elevados de las tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, se requieren unas formulaciones pigmentarias mejoradas de ftalocianinas de cobre. Un punto de vista especialmente importante es el mejoramiento de la capacidad para fluir y la aptitud para la atomización de las tintas. Para esto, la estabilidad de la viscosidad de las tintas es un parámetro decisivo. La viscosidad no sólo debe de tener un valor lo más bajo que sea posible, sino también tiene que ser  
20 independiente de la velocidad de cizalladura. Además de esto, es importante que esta viscosidad permanezca igual incluso después de un prolongado período de tiempo de almacenamiento de las tintas, siendo importante sobre todo una insensibilidad frente a las fluctuaciones de las temperaturas. Solamente de esta manera se garantiza que una tinta sea imprimible todavía con la misma calidad incluso después de un prolongado período de tiempo de almacenamiento.

25 Es conocido que, en particular, los pigmentos de ftalocianina de cobre tienen una gran influencia sobre la estabilidad de las tintas. Unos correspondientes procedimientos de ensayo del envejecimiento miden, por lo tanto, la estabilidad de la viscosidad de unas tintas constituidas sobre la base de Pigment Blue 15 después de un período de tiempo de almacenamiento de una semana, a una temperatura de 40 °C o más alta.

30 El documento de solicitud de patente internacional WO 2004/052997 describe unas formulaciones pigmentarias de ftalocianinas para tintas de impresión, que sin embargo no alcanzan la estabilidad de la viscosidad solicitada para las tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta.

35 El documento de solicitud de patente europea EP 1 073 695 A divulga unas formulaciones pigmentarias de ftalocianina para tintas de impresión sobre la base de aceites y para tintas de huecograbado, que asimismo tampoco cumplen el alto perfil de requisitos planteados a las tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta.

40 Los documentos EP 0 638 615 A2 y EP 0 621 319 A2 describen unas formulaciones pigmentarias de ftalocianina de cobre, que contienen sales cuaternarias de amonio de ftalocianinas de cobre sustituidas con sulfo, para tintas de huecograbado y de impresión offset.

45 El documento EP 1 489 143 A1 describe un procedimiento para la producción de pigmentos de beta-ftalocianina de cobre mediante una molienda en seco y un acabado (en inglés finish) en presencia de unos derivados especiales de ftalocianina.

El documento EP 1 146 094 A2 divulga unas dispersiones pigmentarias acuosas para tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, pudiendo pasar a emplearse un derivado de ftalocianina de cobre sustituido con sulfo.

50 Para los nuevos sistemas de tintas, los actuales pigmentos cian ya no satisfacen suficientemente los requisitos aumentados que se plantean a la estabilidad de las tintas. Por lo tanto, se buscan unos pigmentos cian constituidos sobre la base de Pigment Blue 15, que no sólo muestren una estabilidad de la viscosidad a lo largo de las diferentes velocidades de cizalladora, sino que sobre todo muestren también una baja viscosidad en el caso de unas muy lentas velocidades de cizalladura, así como después de un prolongado período de tiempo de almacenamiento de la  
55 tinta a temperaturas elevadas.

Sorprendentemente, se ha puesto de manifiesto, por fin, que una formulación pigmentaria de beta-ftalocianina de cobre con una forma de las partículas que tiene una relación de la longitud a la anchura más pequeña que o igual a 2,0:1, de manera preferida de 1,6:1 a 1,9:1, y una distribución de tamaños de partículas primarias de  $\leq 80$  nm como valor de la  $d_{50}$ , de manera preferida de 60 nm a 75 nm como valor de la  $d_{50}$ , y una carga eléctrica superficial de -2,5 a -3,5 C/g, posee una viscosidad y una estabilidad de la viscosidad manifiestamente mejoradas, en particular en las tintas que se basan en disolventes así como también en las que se endurecen por rayos UV.

65 Es nuevo y sorprendente el hecho de que la formulación pigmentaria conforme al invento, en comparación con otras formulaciones de ftalocianinas de cobre, que poseen una distribución comparable de los tamaños de partículas, pero no la misma carga superficial, o en comparación con unas formulaciones de ftalocianinas de cobre, que tienen

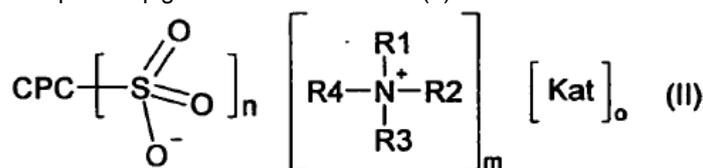
ciertamente la misma carga superficial pero no un tamaño y una forma comparables de los granos primarios, muestran una viscosidad significativamente peor en el caso de diferentes velocidades de cizalladura y una peor estabilidad de la viscosidad. Solamente la combinación de la carga superficial, del tamaño y de la forma de los pigmentos que más arriba se mencionan, proporciona la propiedad mejorada en el uso.

5 Se encontró que el aditivo especial para pigmentos de la siguiente fórmula (II) proporciona al pigmento de ftalocianina de cobre la carga eléctrica superficial deseada.

Por lo tanto, es un objeto del invento la utilización de una formulación pigmentaria, que contiene

10 (a) una ftalocianina de cobre de la fase beta pigmentaria, caracterizada por un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 40 a 80 nm, de manera preferida de 50 a 75 nm, y una relación promedia entre la longitud y la anchura de las partículas pigmentarias más pequeña que o igual a 2,0 : 1, de manera preferida de 1,6 : 1 a 1,9 : 1, y

(b) de 1 a 30 % en peso, de manera preferida de 5 a 20 % en peso, referido al peso de la ftalocianina de cobre pigmentaria, de un agente dispersivo pigmentario de la fórmula (II)



15 significando

**CPC** un radical de una ftalocianina de cobre,

**n** un número de 1 a 4,0, de manera preferida de 1 a 2,0;

**m** un número de 0,5 a 4,0, de manera preferida de 0,7 a 2,0;

20 **Kat** un catión escogido entre el conjunto de los metales alcalinos, tales como p.ej. Li, Na, K; o  $\text{H}^+$ ;

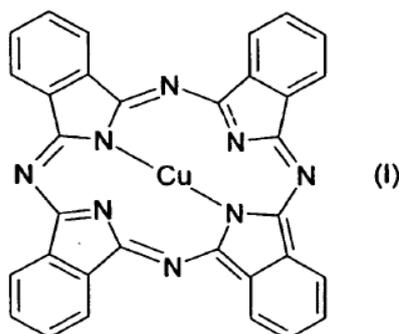
**o** un número de 0 a 3,5, siendo válido que  $n = m + o$ ;

**R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>** son iguales o diferentes y significan alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alquenilo de  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo de  $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ , cicloalquenilo de  $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  o (alquil de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-fenilo, estando los radicales precedentemente mencionados eventualmente sustituidos con hidroxilo y/o halógeno,

25 para la pigmentación de tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, tóneres y reveladores electrofotográficos y filtros cromáticos.

Por el concepto de "ftalocianina de cobre de la fase beta pigmentaria" se entienden en particular los C.I. Pigment Blue 15:3 y 15:4.

30 El radical CPC significa de manera preferida un radical de la fórmula (I)



En una forma preferida de realización del invento, los radicales

35 **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>** significan alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , y el radical

**R<sup>4</sup>** significa alquilo de  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ , alquenilo de  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , cicloalquenilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  o bencilo, estando los radicales precedentemente mencionados eventualmente sustituidos con hidroxilo y/o halógeno, tal como p.ej. F, Cl, Br, en particular F o Cl.

En otra forma preferida de realización, los radicales

40 **R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>** significan alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , y los radicales

**R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>** significan alquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , alquenilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , cicloalquenilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  o bencilo, estando los radicales precedentemente mencionados eventualmente sustituidos con hidroxilo y/o halógeno, tal como p.ej. F, Cl, Br, en particular F o Cl.

45 En una forma especialmente preferida de realización, los radicales

**R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>** significan metilo, y el radical

$R^4$  significa alquilo de  $C_{14}$ - $C_{20}$  o alquenilo de  $C_{14}$ - $C_{20}$ .  
 En otra forma de realización especialmente preferida, los radicales  
 $R^1, R^2$  significan metilo, y los radicales  
 $R^3, R^4$  significan bencilo, alquilo de  $C_8$ - $C_{20}$  o alquenilo de  $C_8$ - $C_{20}$ .

Ejemplos de radicales  $N^+R^1R^2R^3R^4$  preferidos son trimetil-hexil-, trimetil-octil-, trimetil-decil-, trimetil-cetil-, trimetil-lauril-, trimetil-estearil-, diestearil-dimetil- y dimetil-estearil-bencil-amonio.

Las formulaciones pigmentarias utilizadas conforme al invento se producen sometiendo un pigmento en bruto de ftalocianina de cobre a un amasado salino con una sal inorgánica cristalina en presencia de un disolvente orgánico y antes, durante y/o después del amasado salino se añade un agente dispersivo pigmentario de la fórmula (II).

Como sal inorgánica cristalina entran en cuestión por ejemplo sulfato de aluminio, sulfato de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio o cloruro de sodio, de manera preferida sulfato de sodio, cloruro de sodio y cloruro de potasio.

Como disolvente orgánico entran en consideración, por ejemplo, cetonas, ésteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos, compuestos de nitro, mono-, bis- o tris-hidroxi-alcanos de  $C_2$ - $C_{12}$ , que pueden estar sustituidos con alquilo de  $C_1$ - $C_8$  y con uno o varios grupos hidroxilo. Se prefieren especialmente unos disolventes orgánicos de alto punto de ebullición miscibles con agua, constituidos sobre la base de (alquilen de  $C_2$ - $C_3$ )-glicoles monómeros, oligómeros y polímeros, tales como p.ej. di(etilenglicol), di(etilenglicol)-mono-metil- y -etil-éteres, tri(etilenglicol), tri(etilenglicol)-mono-metil- y -etil-éteres, di(propilenglicol), di(propilenglicol)-mono-metil- y -etil-éteres, propilenglicol-mono-metil- y -etil-éteres y poli(etilenglicoles) y poli(propilenglicoles) líquidos, N-metil-pirrolidona así como además triacetina, dimetil-formamida, dimetil-acetamida, etil-metil-cetona, ciclohexanona, diacetona-alcohol, acetato de butilo, nitrometano, dimetil-sulfóxido y sulfolano.

La relación ponderal entre la sal inorgánica y la ftalocianina de cobre es de manera preferida (de 2 a 8) por 1, en particular de (5 a 7) por 1.

La relación ponderal entre el disolvente orgánico y la sal inorgánica es de manera preferida de desde (1 ml : 6 g) hasta (3 ml : 7 g).

La relación ponderal entre el disolvente orgánico y la suma de la sal inorgánica y de la ftalocianina de cobre es de manera preferida de desde (1 ml : 2,5 g) hasta (1 ml : 7,5 g).

La temperatura durante el amasado puede estar situada entre 40 y 140 °C, de manera preferida entre 80 y 120 °C.

La duración del amasado es convenientemente de 4 a 12 h, de manera preferida de 6 h a 8 h.

Después del amasado salino, la sal inorgánica y el disolvente orgánico se eliminan convenientemente por lavado con agua y la formulación pigmentaria obtenida de esta manera se seca según procedimientos usuales.

Eventualmente, al amasado salino le sigue un tratamiento con un disolvente. El tratamiento con un disolvente se puede efectuar en agua o en un disolvente orgánico. Si se emplea un disolvente orgánico, entonces éste se puede escoger de manera preferida entre el conjunto de los alcoholes con 1 hasta 10 átomos de C, tal como, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, los butanoles, tales como n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol, los pentanoles, tales como n-pentanol, 2-metil-2-butanol, los hexanoles, tales como 2-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-etil-3-pentanol, los octanoles, tales como 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol; o glicoles, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol), sorbitol o glicerol; poliglicoles, tales como poli(etilen- o propilen.glicoles); éteres, tales como metil-isobutil-éter, tetrahidrofurano, dimetoxietano o dioxano; glicol-éteres, tales como monoalquil-éteres del etilen- o propilenglicol o di(etilenglicol)-monoalquil-éteres, pudiendo el alquilo representar metilo, etilo, propilo y butilo, por ejemplo butil-glicoles o metoxi-butanol;

poli(etilenglicol)-monometil-éteres, en particular los que tienen una masa molar media de 350 a 550 g/mol, y poli(etilenglicol)-dimetil-éteres, en particular los que tienen una masa molar media de 250 a 500 g/mol; cetonas, tales como acetona, dietil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona o ciclohexanona, un compuesto de bis o tris-hidroxi-alcano de  $C_2$ - $C_{12}$ , que contiene 1 ó 2 grupos ceto, y en el que uno o más grupos hidroxilo pueden estar eterificados con un radical alquilo de  $C_1$ - $C_8$  o esterificados con un radical alquil de  $C_1$ - $C_8$ -carbonilo, amidas de ácidos alifáticos, tales como dimetil-formamida, o amidas de ácidos carboxílicos cíclicos, tales como N-metil-pirrolidona, o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, o benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro, ciano o halógeno, por ejemplo tolueno, los xilenos, mesitileno, etilbenceno, anisol, nitrobenceno, clorobenceno, los diclorobencenos, los triclorobencenos, benzonitrilo o bromobenceno; u otros compuestos aromáticos sustituidos, tales como fenoles, cresoles, nitrofenoles, tales como, por ejemplo, o-nitro-fenol así como mezclas de estos disolventes orgánicos.

Unos disolventes preferidos son alcoholes de  $C_1$ - $C_6$ , en particular metanol, etanol, n- e isopropanol, isobutanol, n- y terc.-butanol y alcohol terc.-amílico; cetonas de  $C_3$ - $C_6$ , en particular acetona, metil-etil-cetona o dietil-cetona, tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicol, di(etilenglicol) o etilenglicol-(alquil de  $C_3$ - $C_5$ )-éteres, en particular 2-metoxi-etanol, 2-etoxi-etanol, butilglicol, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno, o-dicloro-benceno, nitrobenceno, ciclohexano, diacetona-alcohol o metil-ciclohexano.

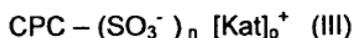
El disolvente puede contener también agua, ácidos o lejías.

De manera especialmente preferida, el tratamiento con un disolvente se efectúa en agua.

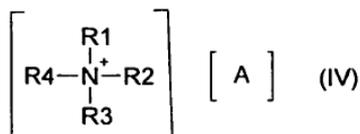
El tratamiento con un disolvente se lleva a cabo convenientemente durante 1 hasta 8 h, y a una temperatura comprendida entre 30 y 200 °C, de manera preferida de 60 a 100 °C.

El agente dispersivo de la fórmula (II) se puede añadir al pigmento de ftalocianina de cobre antes y/o durante el amasado salino o respectivamente antes y/o durante el tratamiento con un disolvente en una o varias porciones.

- 5 El agente dispersivo de la fórmula (II) propiamente dicho se puede preparar mediante formación de una sal a partir del ftalocianina de cobre-ácido sulfónico de la fórmula (III)



en la que **CPC**, **Kat**, **n** y **o** tienen los significados precedentemente mencionados, así como de un compuesto de amonio de la fórmula (IV)



- 10 en la que **R<sup>1</sup>**, **R<sup>2</sup>**, **R<sup>3</sup>** y **R<sup>4</sup>** tienen los significados precedentemente mencionados, y **A** tiene el significado de Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, acetato o formiato.

- 15 También es posible preparar in situ el agente dispersivo pigmentario de la fórmula (II), añadiendo por separado por ejemplo el/la (sal de) ácido sulfónico de la fórmula (III) y la sal de amonio de la fórmula (IV) antes de y/o durante el amasado salino o antes de y/o durante el tratamiento con un disolvente.

- 20 La formulación pigmentaria utilizada conforme al invento puede contener, junto al pigmento de ftalocianina de cobre, y al aditivo de la fórmula (II), todavía otros agentes coadyuvantes o materiales aditivos usuales, tales como por ejemplo agentes tensioactivos, agentes dispersivos no pigmentarios, materiales de carga, agentes de ajuste, resinas, ceras, agentes antiespumantes, agentes contra el desprendimiento de polvillo, agentes extendedores, agentes antiestáticos, agentes conservantes, agentes retardadores de la desecación, aditivos para la regulación de la reología, agentes humectantes, agentes antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV, agentes de matizado y agentes estabilizadores frente a la luz (fotoestabilizadores), de manera preferida en una proporción de 0,1 a 25 % en peso, en particular de 0,5 a 15 % en peso, referida al peso total de la formulación pigmentaria.

- 25 Las formulaciones pigmentarias utilizadas conforme al invento muestran unos manifiestos mejoramientos frente a los habituales pigmentos constituidos sobre la base de Pigment Blue 15, en particular en el caso de la utilización en unas tintas acuosas, que se endurecen por rayos UV, así como en unas tintas basadas en disolventes.

- 30 En este caso, se puso de manifiesto que, por una parte, se consiguió una estabilidad de la viscosidad manifiestamente mejor frente a la de los pigmentos existentes constituidos sobre la base de Pigment Blue 15 y, por otra parte, se pudo realizar una viscosidad inicial más baja. Estos parámetros influyen decisivamente sobre las propiedades de fluidez de la tinta, sobre el posible tamaño de gotas y por consiguiente sobre la resolución así como también sobre la velocidad de impresión. Además, se puso de manifiesto que también en el caso de un envejecimiento de la tinta, estos parámetros estaban sometidos a una fluctuación manifiestamente más pequeña que las tintas basadas en los usuales pigmentos del tipo Pigment Blue 15.

- 35 Esta propiedad se confirmó, incluso después de un almacenamiento de las tintas durante 28 días a 60 °C, por lo tanto, incluso en unas condiciones manifiestamente más rigurosas que en el ensayo clásico (a 40 °C, durante 1 semana).

- 40 Las formulaciones pigmentarias utilizadas conforme al invento se adecuan especialmente para la producción de líquidos de registro de color cian. Éstos pueden trabajar sobre la base de procedimientos acuosos o no acuosos de impresión con chorros de tinta, así como sobre la base de microemulsiones, según el procedimiento de fusión en caliente (en inglés "hot-melt"), pero también para otros procedimientos de multicopiado, escritura, dibujo, marcación, estampación, registro o impresión, así como para tóneres y reveladores electrofotográficos y para filtros cromáticos.

- 45 Los líquidos de registro acabados contienen por lo general en total de 0,1 a 50 % en peso de la formulación pigmentaria conforme al invento, de 0 a 99 % en peso de agua y de 0,5 a 99,5 % en peso de un disolvente orgánico y/o un agente retenedor de la humedad. En una forma preferida de realización, los líquidos de registro contienen de 0,5 a 15 % en peso de una formulación pigmentaria, de 35 a 75 % en peso de agua y de 10 a 50 % en peso de un disolvente orgánico y/o de un agente retenedor de la humedad, en otra forma preferida de realización ellos contienen de 0,5 a 15 % en peso de una formulación pigmentaria, de 0 a 20 % en peso de agua y de 70 a 99,5 % en peso de un disolvente orgánico y/o de un agente retenedor de la humedad.

- 50 Además, los líquidos de registro utilizados conforme al invento pueden contener todavía unos materiales aditivos usuales, por ejemplo agentes conservantes, sustancias tensioactivas (activas superficialmente) catiónicas, aniónicas o no ionógenas (agentes tensioactivos y agentes humectantes), así como agentes para la regulación de la viscosidad, p.ej. un poli(alcohol vinílico), derivados de celulosas o resinas naturales o artificiales solubles en agua como agentes formadores de películas o respectivamente como agentes aglutinantes para aumentar la resistencia a la adhesión y a la abrasión.

- 55 Las formulaciones pigmentarias utilizadas conforme al invento así como las tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, producidas a partir de ellas, pueden estar matizadas también con otros agentes colorantes tales

- 60

como por ejemplo pigmentos y/o colorantes inorgánicos u orgánicos. Ellas se utilizan en este caso en unos conjuntos de tintas, que se componen de tintas de los colores amarillo, magenta, cian y negro, que como agentes colorantes contienen ciertos pigmentos y/o colorantes. Por lo demás, ellas se pueden utilizar en unos conjuntos de tintas, que contienen adicionalmente una o varias tintas decorativas (en inglés "spot colors"), por ejemplo, de colores anaranjado, verde y azul y/o unas tintas especiales (de color dorado o plateado).

En este caso se prefiere un conjunto de tintas de impresión, cuya formulación de color negro contiene un negro de carbono como agente colorante, en particular un negro de carbono de gas o de horno; cuya formulación de color cian contiene una o varias de las formulaciones pigmentarias utilizadas conforme al invento, escogida(s) entre el conjunto de los pigmentos de ftalocianina, eventualmente matizada(s) con Pigment Blue 16, Pigment Blue 56, Pigment Blue 60 o Pigment Blue 61; cuya formulación de color magenta contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto de los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de  $\beta$ -naftol, de naftol AS, azoicos enlacados, de complejos metálicos, de bencimidazolona, de antantrona, de antraquinona, de quinacridona, de dioxazina, de perileno, de tioíndigo, de triarilcarbonio o de dicetopirrolpirrol, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red (rojo) 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 38, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 207, Pigment Red 208, Pigment Red 209, Pigment Red 210, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 256, Pigment Red 257, Pigment Red 262, Pigment Red 263, Pigment Red 264, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Red 274, Pigment Violet 19, Pigment Violet (violeta) 23 o Pigment Violet 32; cuya formulación de color amarillo contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto de los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de bencimidazolona, de isoindolinona, de isoindolina o de perinona, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow (amarillo) 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 150, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 173, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 194, Pigment Yellow 196, Pigment Yellow 213 o Pigment Yellow 219; cuya formulación de color anaranjado contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto de los pigmentos disazoicos, de  $\beta$ -naftol, de naftol AS, de bencimidazolona o de perinona, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Orange (anaranjado) 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 38, Pigment Orange 43, Pigment Orange 62, Pigment Orange 68, Pigment Orange 70, Pigment Orange 71, Pigment Orange 72, Pigment Orange 73, Pigment Orange 74 o Pigment Orange 81; cuya formulación de color verde contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto de los pigmentos de ftalocianina de cobre, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Green (verde) 7 o Pigment Green 36.

Adicionalmente, los conjuntos de tintas pueden contener todavía unos colorantes de matizado, de manera preferida escogidos entre el conjunto formado por C.I. Acid (ácido) Yellow 3, C.I. Food (para alimentos) Yellow 3, C.I. Acid Yellow 17 y C.I. Acid Yellow 23; C.I. Direct (directo) Yellow 86, C.I. Direct Yellow 28, C.I. Direct Yellow 51, C.I. Direct Yellow 98 y C.I. Direct Yellow 132; C.I. Direct Yellow 37; C.I. Reactive (reactivo) Yellow 37; C.I. Direct Red 1, C.I. Direct Red 11, C.I. Direct Red 37, C.I. Direct Red 62, C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Red 87, C.I. Direct Red 89, C.I. Direct Red 95 y C.I. Direct Red 227; C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 8, C.I. Acid Red 18, C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Red 80, C.I. Acid Red 81, C.I. Acid Red 82, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 94, C.I. Acid Red 115, C.I. Acid Red 131, C.I. Acid Red 144, C.I. Acid Red 152, C.I. Acid Red 154, C.I. Acid Red 186, C.I. Acid Red 245, C.I. Acid Red 249 y C.I. Acid Red 289; C.I. Reactive Red 21, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 35, C.I. Reactive Red 63, C.I. Reactive Red 106, C.I. Reactive Red 107, C.I. Reactive Red 112, C.I. Reactive Red 113, C.I. Reactive Red 114, C.I. Reactive Red 126, C.I. Reactive Red 127, C.I. Reactive Red 128, C.I. Reactive Red 129, C.I. Reactive Red 130, C.I. Reactive Red 131, C.I. Reactive Red 137, C.I. Reactive Red 160, C.I. Reactive Red 161, C.I. Reactive Red 174 y C.I. Reactive Red 180, C.I. Acid Violet 48, C.I. Acid Violet 54, C.I. Acid Violet 66, C.I. Acid Violet 126, C.I. Acid Blue 1, C.I. Acid Blue 9, C.I. Acid Blue 80, C.I. Acid Blue 93, C.I. Acid Blue 93:1, C.I. Acid Blue 182, C.I. Direct Blue 86, C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Green 1, C.I. Acid Green 16, C.I. Acid Green 25, C.I. Acid Green 81, C.I. Reactive Green 12, C.I. Acid Brown (pardo) 126, C.I. Acid Brown 237, C.I. Acid Brown 289, C.I. Acid Black (negro) 194, C.I. Sulphur (de azufre) Black 1, C.I. Sulphur Black 2, C.I. Sol. Sulphur Black 1, C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Black 31 y C.I. Reactive Black 8; pudiendo presentarse los colorantes reactivos también en su forma parcial o totalmente hidrolizada.

En los siguientes Ejemplos las partes significan partes en peso y los tantos por ciento significan tantos por ciento en peso.

#### **Ejemplo 1 (comparativo): Amasado salino, agente dispersivo de ftalimidometileno-CuPc**

Un amasador de laboratorio con una capacidad de 1 l (de Werner & Pfleiderer) se llenó con 75 g de una ftalocianina de cobre en bruto (por ejemplo, preparada según el documento DE-A-2432564, Ejemplo 1), 375 g de NaCl, 3,75 g de una ftalimidometil-ftalocianina de cobre (preparada tal como en el documento EP 1 061 419, Ejemplo 1) y 100 ml

de di(etilenglicol). La duración del amasado es de 8 h y la temperatura de amasado es de aproximadamente 95 °C. Después de la terminación del amasado, la masa de amasado se transfiere a un matraz con una capacidad de 6 l y se agita con 4.000 ml de ácido clorhídrico diluido (al 5 % en peso) durante 2 h a la temperatura ambiente. A continuación, la suspensión se separa por filtración, la torta de prensa se lava con agua, se seca en un horno de convección durante 16 h a 80 °C y se pulveriza con un molino IKA. Se obtienen 76 g de una formulación de ftalocianina de cobre con los valores físicos indicados en la Tabla 1.

**Ejemplo 2 (comparativo): Molienda vibratoria; agente dispersivo de CuP-ácido sulfónico**

En un molino vibratorio que trabaja según el principio de vibración céntrica, que está equipado con unas barras de hierro, se muele una ftalocianina de cobre en bruto (preparada como en el documento EP 1 061 419, Ejemplo 1). El grado de llenado con cuerpos de molienda es de 75 %. El grado de llenado con el material a moler es de 80 %. Se muele durante 90 minutos. El material molido se agita durante 2 horas a 90 °C en la cantidad 4 veces mayor de ácido sulfúrico al 5 % en peso, la suspensión se filtra con succión y la torta de prensa se lava hasta quedar exenta de sales. La torta de prensa acuosa tiene un contenido de material seco de 33 % en peso.

Tratamiento subsiguiente con un disolvente:

303 g de la torta de prensa producida de esta manera se suspenden en 240 g de una lejía de sosa al 53 % en peso, 240 g de isobutanol y luego se mezclan con 3 g de un ftalocianina de cobre-ácido sulfónico (grado de sulfonación aproximadamente 1,5). La mezcla se homogeneiza y se agita durante 3 h a 135 °C bajo presión. A continuación, el isobutanol se separa por destilación y la cantidad destilada del disolvente se reemplaza por agua. La suspensión se separa por filtración, la torta de prensa se lava hasta neutralidad y se seca. Se obtienen 102 g de una formulación de ftalocianina de cobre con los datos físicos indicados en la Tabla 1.

**Ejemplo 3**

Un amasador de laboratorio con una capacidad de 1 l (de Werner & Pfleiderer) se llena con 75 g de una ftalocianina de cobre en bruto (por ejemplo, preparada según el documento DE-A-2432564, Ejemplo 1), 375 g de NaCl y 100 ml de di(etilenglicol). La duración del amasado es de 8 h y la temperatura de amasado es de aproximadamente 95 °C. Después de la terminación del amasado, la masa de amasado se transfiere a un matraz con una capacidad de 6 l y se agita con 4.000 ml de un ácido clorhídrico diluido (al 5 % en peso) durante 2 h a la temperatura ambiente. A continuación, la suspensión se separa por filtración y la torta de prensa se lava con agua. La torta filtrada de pigmento, obtenida de esta manera, se suspende en 800 ml de agua y se agita durante 2 h a 80 °C con 6,5 g de un ftalocianina de cobre-ácido sulfónico (grado de sulfonación aproximadamente 1,5) y con 1,60 g (0,005 moles) de cloruro de trimetil-cetil-amonio. La suspensión se separa por filtración, se lava, se seca en un horno de convección durante 16 h a 80 °C y se pulveriza con un molino IKA. Se obtienen 83 g de una formulación de ftalocianina de cobre con los valores físicos indicados en la Tabla 1.

**Ejemplo 4**

Se prepara una formulación de ftalocianina de cobre de una manera análoga a la del Ejemplo 3, con la única diferencia de que se emplean 1,67 g (0,005 moles) de cloruro de estearil-trimetil-amonio en lugar de cloruro de trimetil-cetil-amonio.

**Ejemplo 5**

Se prepara una formulación de ftalocianina de cobre de una manera análoga a la del Ejemplo 3, con la única diferencia de que se emplean 2,86 g (0,005 moles) de cloruro de diestearil-dimetil-amonio en lugar de cloruro de trimetil-cetil-amonio.

**Ejemplo 6**

Se prepara una formulación de ftalocianina de cobre de una manera análoga a la del Ejemplo 3, con la única diferencia de que se emplean 1,63 g (0,005 moles) de cloruro de estearil-bencil-dimetil-amonio en lugar de cloruro de trimetil-cetil-amonio.

**Tabla 1**

Muestra	d50 [nm]	Longitud : anchura	Carga eléctrica [C/g]
Ejemplo 1 (comparativo)	68	1,7:1	-0,9
Ejemplo 2 (comparativo)	73	2,8:1	-2,9
Ejemplo 3	72	1,9:1	-3,0
Ejemplo 4	70	1,9:1	-3,1
Ejemplo 5	74	1,8:1	-3,2
Ejemplo 6	71	1,7:1	-3,0

Para la distribución de tamaños de partículas se utiliza una serie de fotografías tomadas en un microscopio electrónico. Las partículas primarias se identifican visualmente. El área de superficie de cada partícula primaria se determina con ayuda de una tableta gráfica. A partir del área de superficie, se determina el diámetro del círculo que tiene la misma área de superficie. Se determina la distribución de las frecuencias de los diámetros equivalentes calculados de esta manera y las frecuencias se convierten por cálculo en proporciones en volumen y se representan

como una distribución de tamaños de partículas. El valor de  $d_{50}$  indica el diámetro equivalente para el que se realiza que un 50 % de las partículas recontadas son más pequeñas.

5 La medición de la carga eléctrica de los pigmentos se efectúa de acuerdo con el método descrito en "Electrostatics 1999; Inst. Phys. Conf. Ser. No 163, page 285, Streaming Current Charge versus Tribo Charge (Carga de la corriente circulante frente a la carga triboeléctrica); R. Baur, H-T. Macholdt, E. Michel". Como resultado, en la Tabla 1 se indica la carga eléctrica en Coulomb / gramo de pigmento.

10 **Ejemplo de uso 1: Formulaciones desleídas para tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta que se endurecen por rayos UV**

Con en cada caso 20 g de la formulación pigmentaria de los Ejemplos 1, 2 o respectivamente 3, 78 g de una mezcla de oligómeros de acrilatos, 1 g de un agente auxiliar dispersivo polimérico y 1 g de un agente estabilizador se prepara un concentrado de un pigmento y se dispersa mediante un agitador para pinturas (en inglés "paintshaker").

15 A partir de los formulaciones desleídas así obtenidas se determina un perfil de la viscosidad con diferentes velocidades de cizalladura.

En el caso del desleimiento con la formulación pigmentaria conforme al invento de acuerdo con el Ejemplo 3 se obtiene una evolución de la viscosidad con una pequeña viscosidad inicial y una pequeña modificación de la viscosidad en dependencia de la cizalladura (gráfico 1).

20 **Ejemplo de uso 2: Tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta que se endurecen por rayos UV**

15 g de los concentrados procedentes del Ejemplo de uso 1 se mezclan en cada caso con 76,6 g de un monómero de acrilato, 8 g de una mezcla de agentes fotoiniciadores y 0,4 g de un agente humectante para dar una tinta.

Las tintas así obtenidas se almacenan a 60 °C en caliente. La viscosidad se determina al principio, así como después de 7, 14, 21 y 28 días.

25 En el caso de la tinta con la formulación pigmentaria conforme al invento, se obtiene una viscosidad estable, que no muestra ninguna modificación significativa durante el almacenamiento en caliente (gráfico 2).

**Ejemplo de uso 3: Formulaciones desleídas para tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta basadas en disolventes**

30 Con en cada caso 12 g de una formulación pigmentaria de acuerdo con los Ejemplos 1, 2 o respectivamente 3, 13,2 g de un copolímero de PVC/PVAc y 74,8 g de ®Dowanol PMA se prepara un concentrado del pigmento y se dispersa con ayuda de un agitador para pinturas.

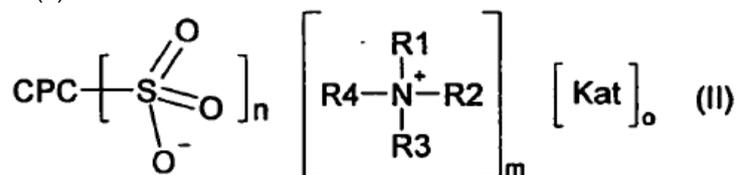
A partir de los formulaciones desleídas así obtenidas se determina un perfil de la viscosidad en el caso de diferentes velocidades de cizalladura.

35 En el caso del desleimiento con la formulación pigmentaria conforme al invento de acuerdo con el Ejemplo 3 se obtiene una evolución de la viscosidad con una pequeña viscosidad inicial y una pequeña modificación de la viscosidad en dependencia de la cizalladura (gráfico 3).

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de una formulación pigmentaria que contiene

- 5 (a) una ftalocianina de cobre de la fase beta pigmentaria, caracterizada por un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 40 a 80 nm, y una relación promedia entre la longitud y la anchura de las partículas pigmentarias más pequeña que o igual a 2,0:1; y  
 (b) de 1 a 30 % en peso, referido al peso de la ftalocianina de cobre pigmentaria, de un agente dispersivo pigmentario de la fórmula (II)



- 10 significando  
**CPC** un radical de una ftalocianina de cobre,  
**n** un número de 1 a 4,0;  
**m** un número de 0,5 a 4,0;  
 15 **Kat** un catión escogido entre el conjunto de los metales alcalinos o  $\text{H}^+$ ;  
**o** un número de 0 a 3,5, siendo válido que  $n = m + o$ ;  
**R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>** son iguales o diferentes y significan alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquenilo de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o (alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo, estando los radicales precedentemente mencionados eventualmente sustituidos con hidroxilo y/o halógeno,  
 20 para la pigmentación de tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, tóneres y reveladores electrofotográficos y filtros cromáticos.
2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque  
 25 **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>** significan alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y  
**R<sup>4</sup>** significa alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo de C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquenilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o bencilo, estando los radicales precedentemente mencionados eventualmente sustituidos con hidroxilo y/o halógeno.
3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque  
 30 **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** significan alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y  
**R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>** significan alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquenilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o bencilo, estando los radicales precedentemente mencionados eventualmente sustituidos con hidroxilo y/o halógeno.
4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque  
 35 **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>** significan metilo, y  
**R<sup>4</sup>** significa alquilo de C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> o alquenilo de C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>.
5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 50 a 75 nm.
- 40 6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por una relación media de la longitud a la anchura de las partículas pigmentarias de 1,6 : 1 hasta 1,9 : 1.
7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por un contenido de 5 a 20 % en peso, referido al peso de la ftalocianina de cobre pigmentaria, de un agente dispersivo pigmentario de la fórmula (II).  
 45
8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 hasta 7 para realizar la pigmentación de tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta que contienen disolventes y de tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta que se endurecen por rayos UV.

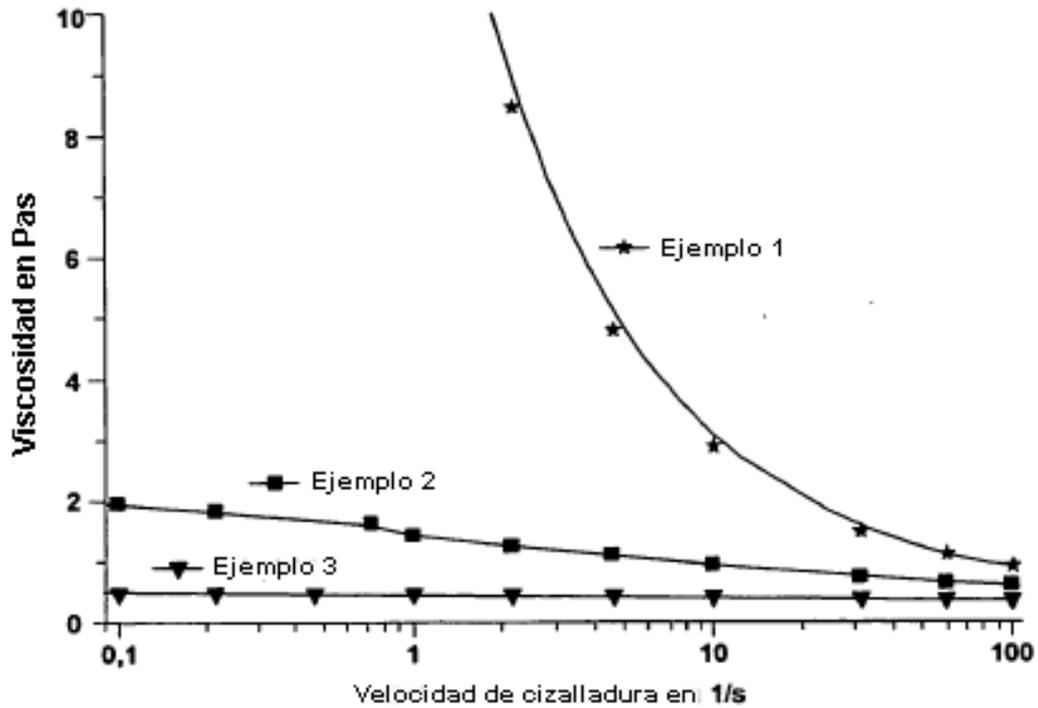


Gráfico 1: Evolución de la viscosidad de las formulaciones desleídas en dependencia de la velocidad de cizalladura en el sistema que se endurece por rayos UV.

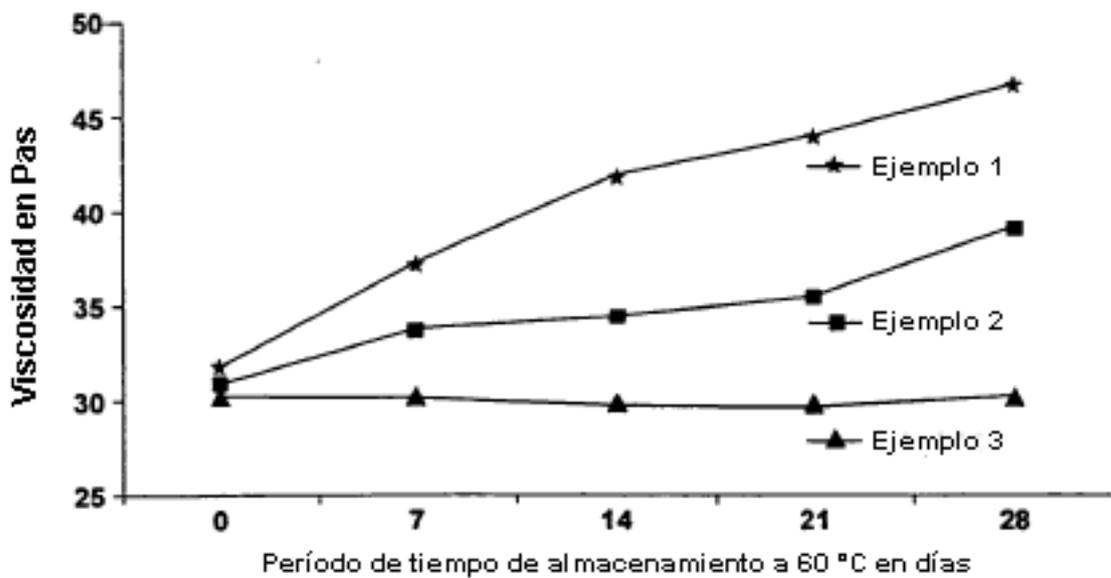


Gráfico 2: Evolución de la viscosidad de las tintas que se endurecen por rayos UV en dependencia del período de tiempo de almacenamiento

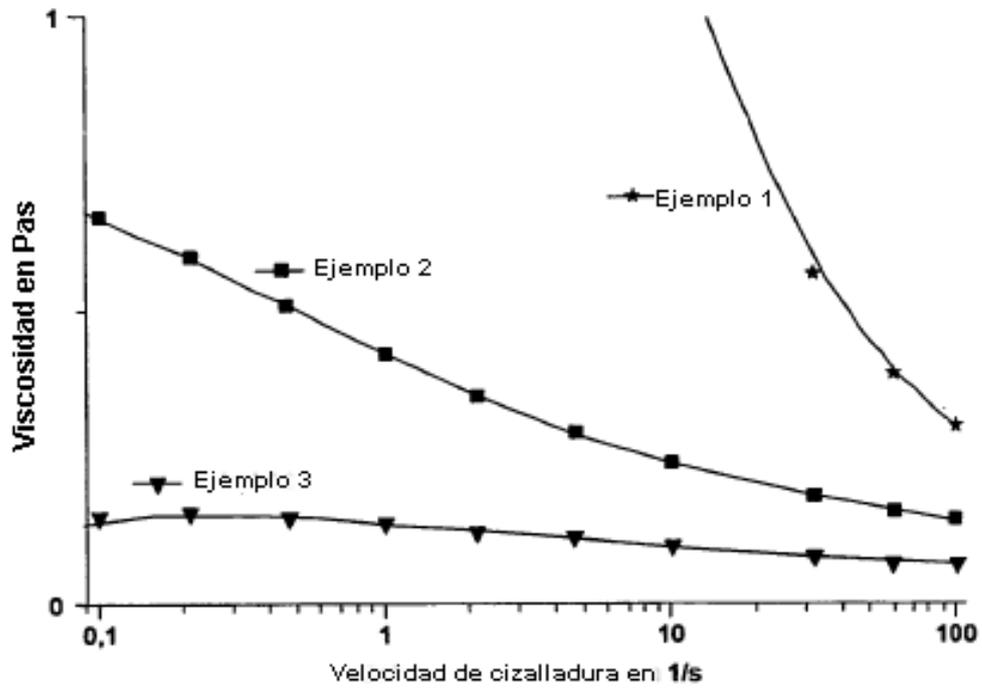


Gráfico 3: Evolución de la viscosidad de las formulaciones desleídas en dependencia de la velocidad de cizalladura en el sistema de disolventes.