

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 457**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

C09B 67/08 (2006.01)

C09C 1/56 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2010 E 10725430 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2443201**

54 Título: **Composiciones de pigmento de superficie modificada**

30 Prioridad:

16.06.2009 EP 09162761

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.12.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**VAIRON, CÉLINE;
MAURER, MARC;
VEITH, ULRICH y
GYSIN, SASCHA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 435 457 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

Composiciones de pigmento de superficie modificada

La invención se refiere a composiciones de pigmentos que comprenden pigmentos orgánicos particulares usualmente propensos a insatisfactoria capacidad de dispersión y/o reología en alta concentración, y derivados de los mismos que comprenden sustituyentes heterocíclicos especiales.

El documento US 6,398,858 describe un proceso para preparar pigmento de color, utilizando compuestos diazotables, y que lleva un pigmentos sustituidos por grupos que comprenden por lo menos un grupo aromático y/o alquilo C₁-C₂₀ y por lo menos un grupo iónico, ionizable y/o no iónico. Los grupos no iónicos pueden incluir, pero no se limitan a, grupos hidrófilos, grupos hidrófobos, grupos alquilo y arilo, éteres, poliéteres, alquilos, alquilos fluorinados y similares. Los ejemplos solo utilizan ácido sulfanílico o ácido p-amino-benzoico.

El documento US 6,494,943 y US 6,506,245 describen composiciones de tintas de inyección de tintas y otras composiciones que contienen pigmentos de color, en donde los pigmentos tienen superficie modificada mediante cavitación hidrodinámica en la presencia de un agente de diazotización. La modificación de superficie se obtiene al ligar grupos aromáticos que incluyen grupos arilo y heteroarilo, por ejemplo imidazolilo y indolilo. Reactivos específicos de ejemplo para las modificaciones de superficie son ácido sulfanílico, ácido p-amino-benzoico, cloruro de N-p-aminofenil piridinio, 3,5-bis(trifluorometil) anilina y Azul Directo C.I. 71.

El documento WO 02/04564 describe pigmentos inorgánicos y orgánicos sustituidos mediante por lo menos un grupo orgánico de la fórmula -X-Sp-Alk, en donde X es un arileno o heteroarileno, Sp es un espaciador (por ejemplo succinimidileno) y Alk es un alquilo o alqueno de cadena larga. Se presentan solo ejemplos de negro de humo sustituido.

El documento US 6,896,726 describe pigmentos orgánicos tratados en la superficie parcialmente sustituidos por grupos fenilo o naftilo adicionalmente sustituidos con grupos dispersantes lineales, por ejemplo Pigmento Rojo C.I. 255 sustituido con procaína diazotada o Pigmento Azul C.I. 15:3 sustituido con 4-hexadecil-sulfonilanilina diazotada.

El documento WO 2005/014 727 describe composiciones de pigmento negras que comprenden negro de humo y derivados de pigmentos orgánicos en donde, entre muchos otros, los sustituyentes ácido barbitúrico, ftalamido o bencimidazolona se unen al cromóforo en una forma no descrita, ya sea directamente o sobre cadenas de alqueno.

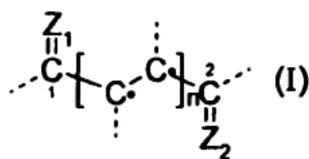
El documento EP 1 505 126 A2 describe negro de humo de superficie modificada al cual se adhiere preferiblemente un determinado grupo lateral N-(4-tiocianatofenil) succinimida.

El documento WO 96/18688 A1 describe composiciones adecuadas para recubrimientos acuosos, en donde dichas composiciones comprenden productos de negro de humo que tienen un grupo arilo orgánico adherido al negro de humo, preparado al hacer reaccionar negro de humo con sales de diazonio de, por ejemplo, 4-bromoanilina o ácido sulfanílico.

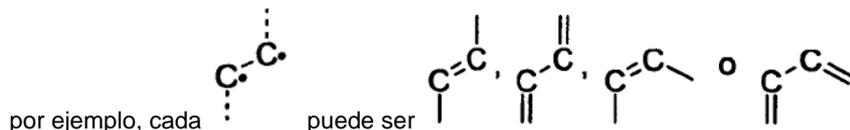
Los pigmentos de negro de humo y pigmentos orgánicos que comprenden grupos ceto o azometina conjugados generalmente llevan a y/o reología en alto nivel (en particular en los denominados recubrimientos "con alto contenido de sólidos"). Esto es especialmente cierto para los pigmentos orgánicos que se basan en cromóforos simétricos en punto y/o simétricos en espejo. Para el propósito de la invención, la simetría de los cromóforos se debe considerar bajo exclusión de cualesquier sustituyentes periféricos monovalentes que no tienen o tienen poca influencia sobre el color, tal como halógeno, alquilo y/o alcoxi.

Ejemplos típicos de dichos pigmentos orgánicos con demanda técnica son pigmentos de antantrona, 1,1'-diantraquinolilo, bis-(antraquinona-1-il-amino), bis-(antraquinona-1-il-oxi), BONA disazo condensación, BONA monoazo (que incluye algunos pigmentos de bencimidazolona), dicetopirrolpirrol, dioxazina, flavantrona, indantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, naftalocianina, perileno, ftalocianina, pirantrona y quinacridona. Muchos de dichos pigmentos tienen cromóforos simétricos en punto y las [na]ftalocianinas tienen cromóforos simétricos en espejo, pero unos pocos pigmentos no simétricos especiales de clases de pigmento adicionales sacan toman ventaja de la invención.

De forma instantánea adecuados son el negro de humo así como también cromóforos orgánicos que comprenden por lo menos un grupo de la fórmula



o un isómero cis/trans de la misma, en donde Z_1 y Z_2 son cada uno independientemente del otro O o $N\cdots$, cada C es independientemente de todos los otros C un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2, más preferiblemente 1. Los números en átomos de C oxo/imida sustituidos ($\overset{1}{C}$ y $\overset{2}{C}$) tienen el único significado para diferenciarlos. Todos los C, $\overset{1}{C}$, $\overset{2}{C}$, Z_1 y Z_2 están preferiblemente esencialmente en el mismo plano (es decir, se puede extraer un plano que corte todas las esferas covalentes imaginarias alrededor de estos núcleos de átomos, cuyo diámetro es $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ($= 1.5 \text{ \AA}$)), y luego más preferiblemente son parte de un sistema aromático o heteroaromático extendido. Un átomo de carbono con un electrón en un orbital p (C^\bullet) está destinado a unirse a 3 átomos (2 enlaces simples y 1 doble), con su esfera covalente (como se definió anteriormente) que corta un plano imaginario que se extiende a través de los núcleos de los 3 átomos a los cuales se une. Los isómeros cis/trans de la fórmula (I) se deben entender como fórmulas que resultan de rotaciones de 180° alrededor de uno o más de los enlaces entre $C^\bullet-C^\bullet$ y/o $C^\bullet-\overset{2}{C}$. Así,



(cuando $n \geq 2$, para cada $C^\bullet-C^\bullet$ independientemente de los otros). Se prefieren los cromóforos orgánicos, aunque también es adecuado el negro de humo.

En la fórmula (I), las líneas discontinuas indican enlaces con otros átomos del cromóforo, preferiblemente formando de este modo ciclos aromáticos o insaturados. Pueden ser opcionalmente enlaces adicionales, similares o diferentes entre $\overset{1}{C}$ y $\overset{2}{C}$ en los pigmentos cromóforos instantáneos (esto es en particular el caso en los pigmentos policíclicos), pero esto no es necesario siempre y cuando exista por lo menos un grupo preferiblemente plano de la fórmula (I) en donde $n = 1-4$ para la ruta más corta posible. Sin embargo, enlaces aromáticos o insaturados adicionales no requieren todos los átomos para que estén en el mismo plano y n también puede ser >4 , dependiendo de qué ruta se escoge entre $C^\bullet-\overset{2}{C}$ y $\overset{2}{C}$.

Adicionalmente al grupo de la fórmula (I), los cromóforos de los pigmentos instantáneos preferiblemente también comprenden uno o más grupos NH, N-M-N o NH_2 , en donde M es un metal divalente, oxo-metal o halógeno-metal, tal como Cu, Ni, Zn, Al, Cl, Ti=O o V=O. Los cromóforos preferidos que comprenden grupos NH, N-M-N o NH_2 son tales pigmentos bis-(antraquinona-1-ilamino), bis-(antraquinona-1-il-oxi), 1,1'-diantraquinolilo, dicetopirrolpirrol, indantrona, isoindolina, isoindolinona, perileno, 1-fenil-hidrazono-2-oxi-3-carbamoil-1,2-dihidronaftaleno, ftalocianina y quinacridona. Son más preferidos cromóforos de pigmentos 1,1'-diantraquinolilo, dicetopirrolpirrol, indantrona, isoindolina, isoindolinona, perileno, ftalocianina y quinacridona.

Los pigmentos adecuados incluyen, por ejemplo, Pigmento Amarillo 24, 99, 108, 109, 110, 123, 138, 139, 147, 173, 175, 177, 179, 182, 185, 193, 199 y 257; Pigmento Naranja 22, 24, 31, 32, 38, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 66, 69, 71, 73 y 81; Pigmento Rojo 2, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 31, 32, 83:1, 88, 90, 95, 112, 114, 119, 122, 123, 136, 144, 146, 147, 148, 149, 150, 164, 166, 168, 170, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 208, 209, 210, 212, 213, 214, 216, 220, 221, 222, 223, 224, 226, 238, 242, 245, 248, 253, 254, 255, 256, 258, 260, 261, 262, 264, 270 y 272; Pigmento Marrón 1, 23, 25, 38, 41 y 42; Pigmento Violeta 5:1, 13, 19, 23, 25, 29, 31, 32, 37, 42, 44 y 50; Pigmento Azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 25, 26, 60, 63, 64 y 66; Pigmento Verde 7, 8, 12, 36, 37, 47, 54 y 58; Pigmento Negro 6, 7, 20, 21, 31 y 32; Vat Rojo 41 y 74; 3,6-di(3', 4'-dicloro-fenil)-2,5-dihidro-pirrolo-[3,4-c]pirrol-1,4- diona, 3,6-di(4'-ciano-fenil)-2,5-dihidro-pirrolo[3,4-c]pirrol- 1,4- diona, Bisbencimidazo[2,1-a:2',1'-a']antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisoquinolina-10,21- diona [CAS 55034-79-2], Antra[2',1",9":4,5,6;6",5",10":4',5',6']diisoquino-[2,1-a:2',1'-a']diperimidina-12,25- diona [CAS 6859-32-1] y los compuestos de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO00/24736 o que se pueden obtener de acuerdo con el proceso de la solicitud de patente EP 09150 817.6 (en particular aquellos de acuerdo con las reivindicaciones 10, 11 o 12 del documento EP 09150 817.6); así como también mezclas, cristales mezclados y soluciones sólidas que comprenden cualesquier componentes de las mismas fórmulas químicas y/o opcionalmente que tienen la misma red de cristal.

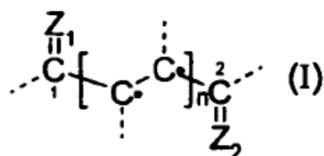
Adicionalmente a los pigmentos anteriores, las composiciones de la invención comprenden derivados de dichos pigmentos, cuyos derivados tienen los mismos cromóforos como los pigmentos. Se pueden preparar de forma

conveniente estos derivados al hacer reaccionar parcialmente un pigmento con los reactivos adecuados, formando preferiblemente de esta manera pigmentos sobre cuyas superficies se presenta una capa continua o discontinua o manchas del derivado.

5 Se ha descubierto ahora sorprendentemente que las composiciones de pigmento de migración libre en circulación de pendientes que exhiben una excelente reología especialmente en sistemas de recubrimiento de alto contenido de sólidos se obtienen al utilizar como reactivos de modificación compuestos heterocíclicos particulares que ni se describen ni se sugieren en la técnica anterior.

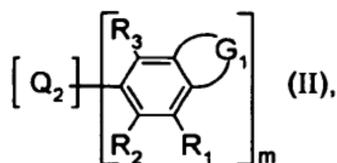
Por lo tanto, la invención se relaciona con una composición de pigmento que comprende

10 (a) (a1) negro de humo o (a2) un pigmento orgánico que comprende un cromóforo Q₁ que comprende por lo menos un grupo de la fórmula



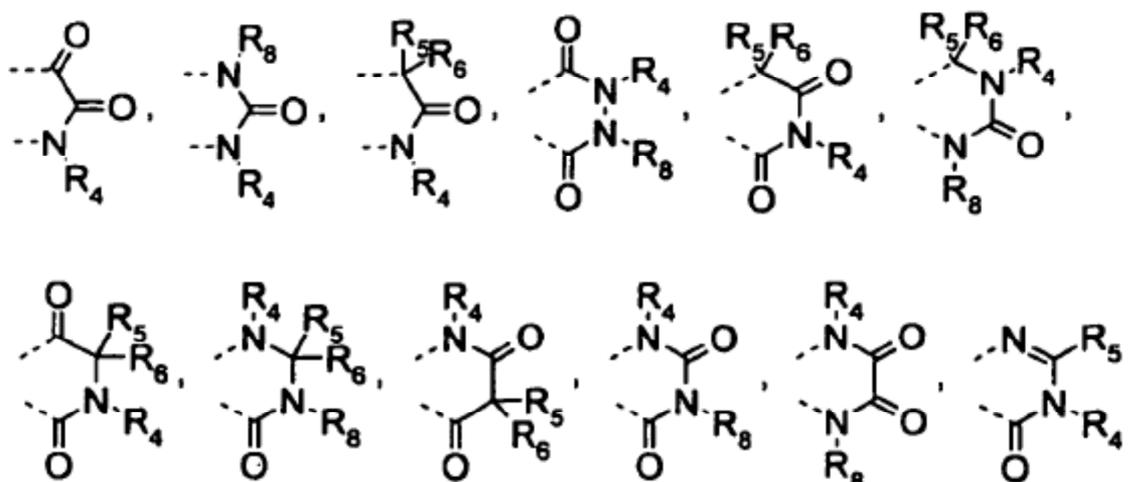
o un isómero cis/trans de la misma, en donde Z₁ y Z₂ son cada uno independientemente del otro O o N---, cada C• es independientemente de todos los otros C• un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4; y

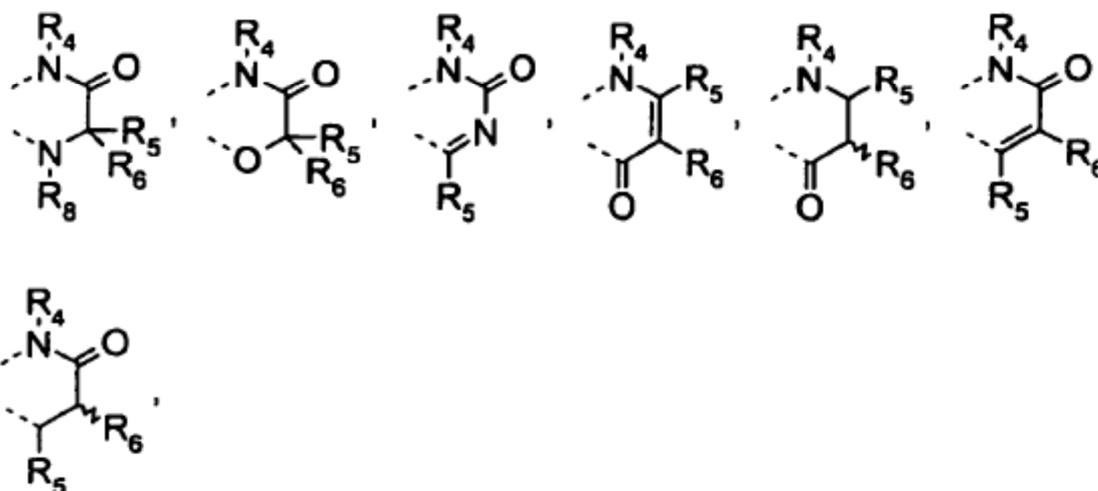
15 (b) de 0.5 a 30 moles, preferiblemente de 0.8 a 15 moles, más preferido de 1 a 10 moles, con base en 3.5 · 10⁴ g de negro de humo o 100 moles de dicho pigmento orgánico (a), de un compuesto que comprende un cromóforo de la fórmula



en donde Q₂ es un residuo valencia m de negro de humo o del cromóforo Q₁;

20 G₁ es





5 o cualquier extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición meta a Q₂ y la otra extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición para a Q₂, y R₈ tiene independientemente de R₄ la misma definición como R₄;

R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente de los otros H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

cada R₄ es independientemente de cualquier otro R₄ H o R₇, preferiblemente H, metilo o etilo, más preferido H;

10 cada R₅ es independientemente de cualquier otro R₅ H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

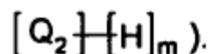
R₆ es H, un enlace directo a un geminal R₅ o R₇, formando así un anillo homo- heterocíclico de 3 a 8 miembros, o independientemente de cualquier otro R₇ un grupo R₇;

15 cada R₇ es independientemente de cualquier otro R₇ alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈ o cicloalqueno C₃-C₈ que son cada uno no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que constituyen de halógenos, amino y hidroxilo, y son no interrumpidos o interrumpidos por uno o más -O-, -S-, -NH- o -N(alquilo C₁-C₄)-; y

m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2.

20 El compuesto (b) es en general un derivado del pigmento (a). Para el propósito de calcular la cantidad adecuada del componente (b) y/o el entero m en la fórmula (II), un "peso molecular" puramente hipotético de 350 g/mol que va a ser asumido para el negro de humo.

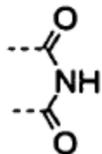
Los residuos Q₂ del cromóforo Q₁ son cromóforos Q₁ de los cuales se han abstraído m átomos de H periféricos, permitiendo así la formación de enlaces a los sustituyentes m (es decir, Q₁ es idéntico con



25 Los átomos de H periféricos preferiblemente se sitúan en los átomos de C aromáticos. El cromóforo Q₁ y el residuo Q₂ opcionalmente se pueden sustituir por uno o más sustituyentes periféricos monovalentes, iguales o diferentes que no tienen mayor influencia sobre el color, tal como grupos halógeno, alquilo y/o alcoxi. NH, N-M-N y NH₂ así como también otros sustituyentes que tienen una mayor influencia sobre el color (es decir, sustituyentes que desplazan el pico de absorción principal en el rango 400- 700 nm por ≥ 50 nm, preferiblemente ≥ 30 nm, cuando se compara con hidrógeno) se debe considerar por ser parte del cromóforo Q₁ y residuo Q₂, respectivamente. Cuando se sustituye el cromóforo Q₁, su residuo Q₂ es de forma más adecuada idénticamente sustituido a menos que el pigmento sea una solución sólida, en cuyo último caso el cromóforo Q₁ y el residuo Q₂ se podría originar de las moléculas químicamente diferentes de la solución sólida (los más reactivos llevan al residuo Q₂ sustituido y los menos reactivos llevan al cromóforo no sustituido restante Q₁).

35 Las líneas discontinuas en G₁ indican enlaces entre vínculos secuenciales de la cadena y/o de las extremidades de la cadena G₁ al anillo aromático.

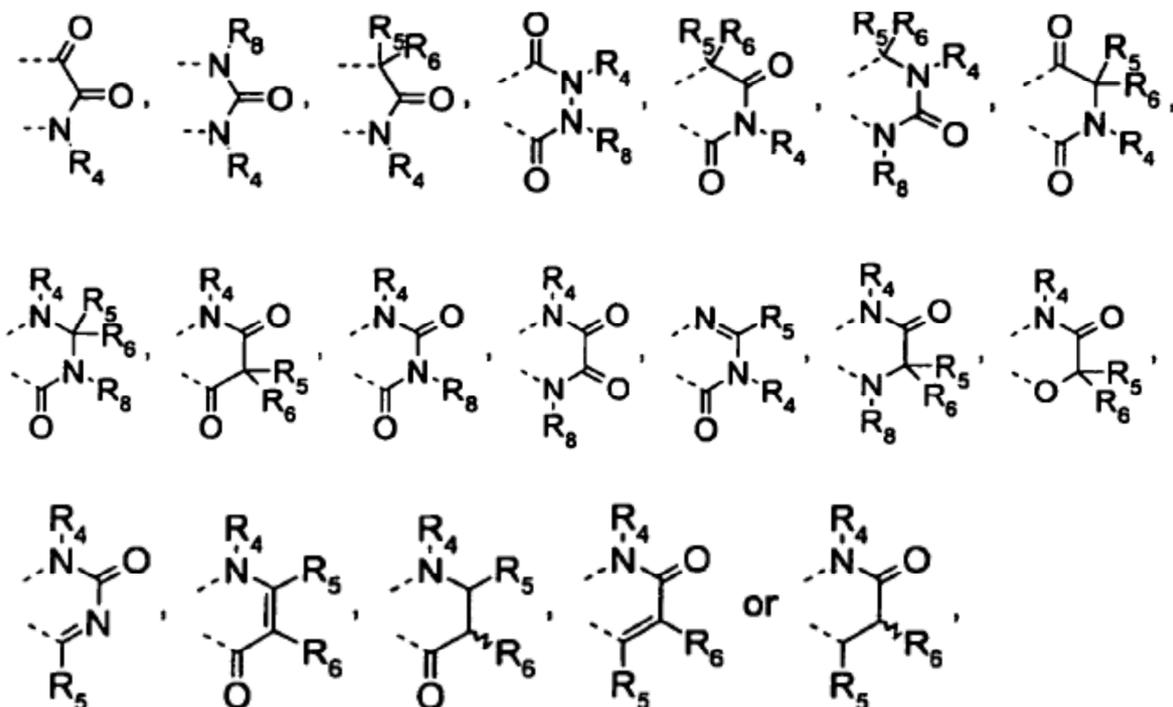
Sorprendentemente, los grupos divalentes simétricos



son generalmente menos efectivos que otras cadenas de 3 miembros G1. En una realización preferida, usualmente conduce a un excelente desempeño, las cadenas G1 son de 4 miembros, formando de este modo un anillo de 6 miembros condensado con el anillo aromático.

5

Las cadenas G₁ especialmente preferidas son



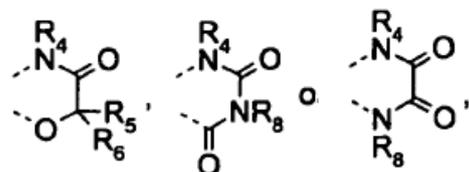
10 cualquier extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición meta a Q₂ y la otra extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición para a Q₂, y R₈ tiene independientemente de R₄ la misma definición como R₄, en donde R₄, R₅, R₆ y R₈ son cada uno independientemente del otro H o metilo, más preferidos R₄, R₆ y R₈ son H y R₅ es H o metilo.

15 El halógeno es Cl, Br o F, preferiblemente Cl sobre arilo o heteroarilo y F sobre alquilo. El alqueno y cicloalqueno puede comprender uno o más enlaces insaturados.

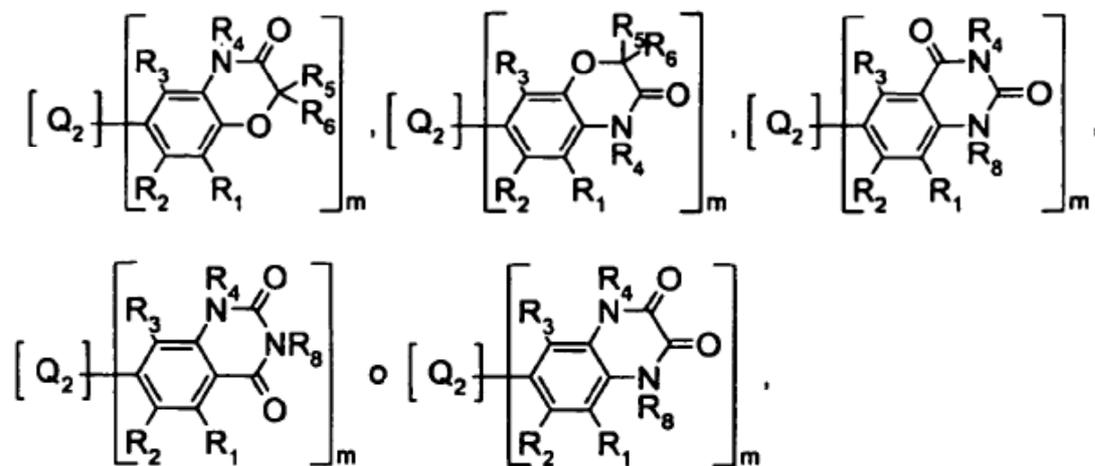
El alquilo C₁-C₈ se prefiere en todo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo o tert-amilo. El cicloalquilo C₃-C₈ se prefiere en todo ciclopentilo o ciclohexilo. El alqueno C₂-C₈ se prefiere en todo vinilo o alilo.

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ son preferiblemente etilo, metilo o hidrógeno, más preferiblemente hidrógeno.

20 Más preferido, G₁ es



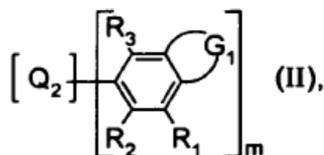
Llevando de esta manera a los cromóforos



en donde R₁, R₂, R₃, R₄ y R₈ son preferiblemente todos H.

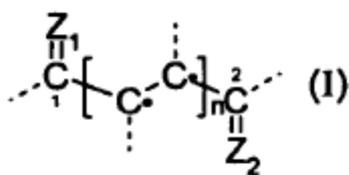
- 5 Los compuestos así obtenidos son nuevos y también un objeto de la invención. Si se desea, se pueden extraer de la mezcla de reacción con un solvente altamente polar y volver a precipitar, pero es en general más eficiente para utilizarlos en la forma de composiciones de pigmento como se obtiene.

Por lo tanto, la invención también se relaciona con un compuesto que comprende un cromóforo de la fórmula



- 10 en donde m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2;

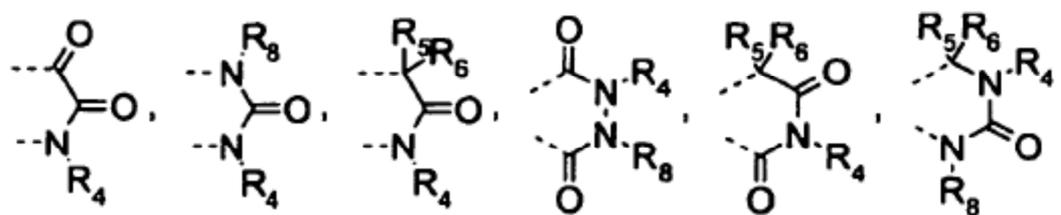
Q₂ es un residuo de negro de humo o de un cromóforo que comprende por lo menos un grupo de la fórmula

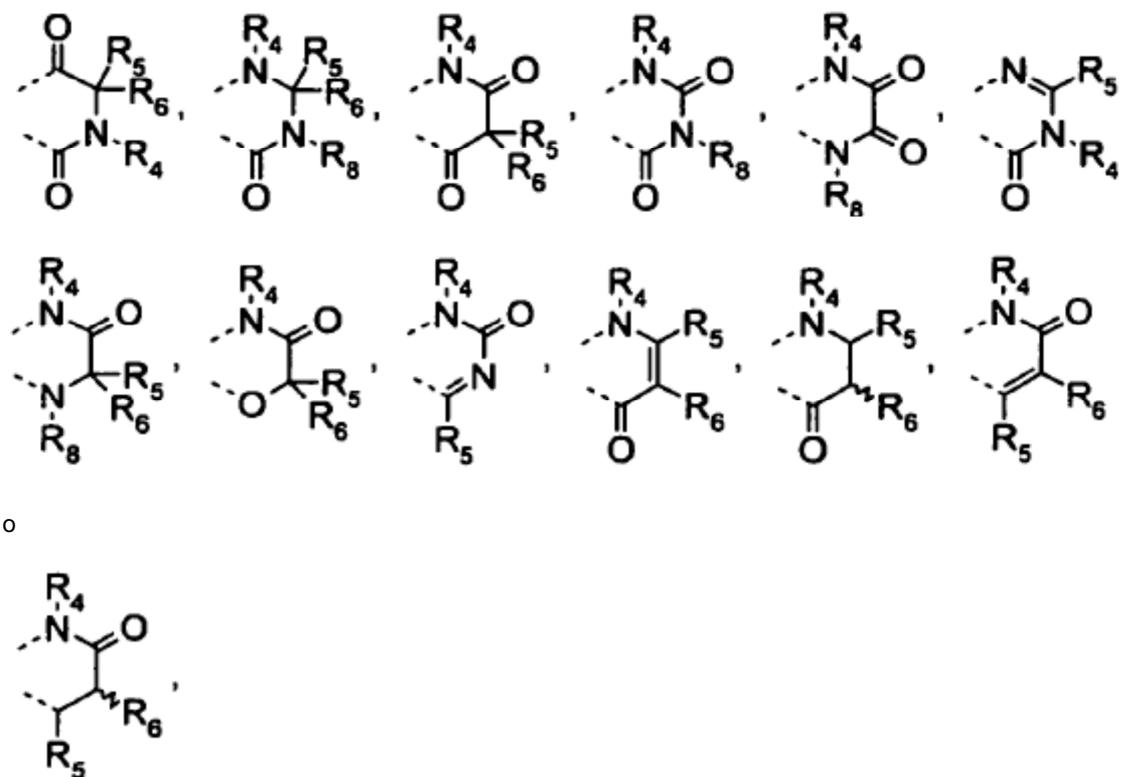


o un isómero cis/trans de la misma,

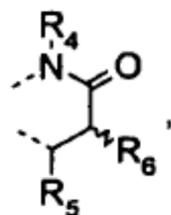
- 15 en donde Z₁ y Z₂ son cada uno independientemente del otro O u N---, cada C• es independientemente de todos los otros C• un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4;

G₃ es





o



- 5 o cualquier extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición meta a Q₂ y la otra extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición para a Q₂, y R₈ tiene independientemente de R₄ la misma definición como R₄;

R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente de los otros H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

- 10 cada R₄ es independientemente de cualquier otro R₄ H o R₇, preferiblemente H, metilo o etilo, más preferido H;

cada R₅ es independientemente de cualquier otro R₅ H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

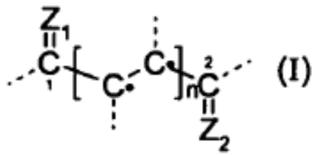
R₆ es H, un enlace directo a un geminal R₅ o R₇, formando así un anillo homo- heterocíclico de 3 a 8 miembros, o independientemente de cualquier otro R₇ un grupo R₇;

- 15 cada R₇ es independientemente de cualquier otro R₇ alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈ o cicloalqueno C₃-C₈ que son cada uno no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que constituye de halógenos, amino y hidroxilo, y son ininterrumpidos o interrumpidos por uno o más -O-, -S-, -NH- o -N(alquilo C₁-C₄)-; y

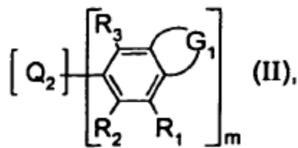
m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2.

- 20 Se pueden utilizar los compuestos actuales como modificadores de reología, preferiblemente para composiciones de recubrimiento pigmentados. Son más preferidas las composiciones de recubrimiento leves y especialmente con altos sólidos tales con un pigmento: relación de aglutinante de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 después de curado. La luz, intemperie y estabildades de calor son excelentes, al igual que purga insignificante y propiedades de recubrimiento, tales como, en particular, buena reología, alto brillo, alta intensidad de color y excelente resistencia de sobrecubrimiento.
- 25

Por lo tanto, la invención también se refiere a una composición de recubrimiento, que comprende de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 30% en peso de una parte volátil, de 10 a 50% en peso de una parte no volátil, esencialmente incolora, y de 5 a 85% en peso de una parte colorante que comprende negro de humo y/o un pigmento orgánico que comprende un cromóforo Q₁ que comprende por lo menos un grupo de la fórmula

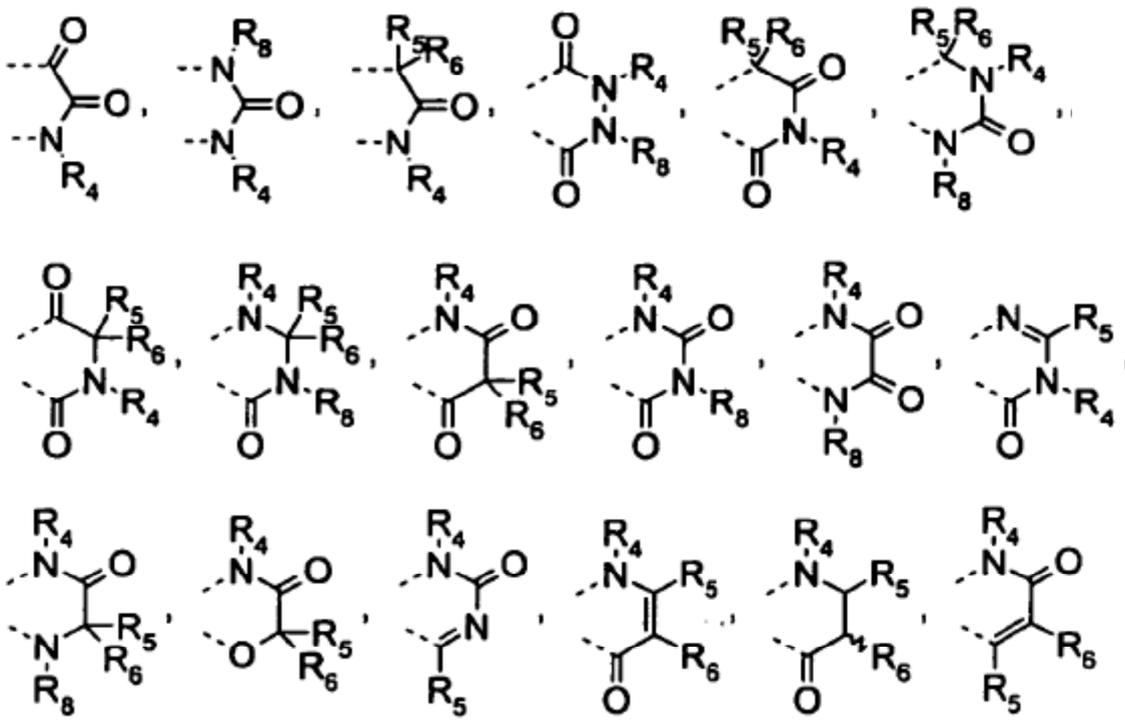


o un isómero cis/trans de la misma, en donde Z₁ y Z₂ son cada uno independientemente del otro O o N---, cada C· es independientemente de todos los otros C· un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4, todos los porcentajes en peso anteriores con base en el peso total de la composición de curado que es siempre 100%, caracterizada porque dicha composición de recubrimiento también comprende de 0.5 a 30 moles, preferiblemente de 0.8 a 15 moles, más preferido de 1 a 10 moles, con base en 3.5 · 10⁴ g de negro de humo o 100 moles de dicho pigmento orgánico, de un compuesto que comprende un cromóforo de la fórmula

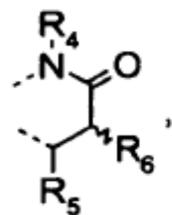


en donde Q₂ es un residuo valencia m de negro de humo o del cromóforo Q₁;

10 G₁ es



o



15

o cualquier extremidad de G_1 se adhiere al átomo de C aromático en la posición meta a Q_2 y la otra extremidad de G_1 se adhiere al átomo de C aromático en la posición para a Q_2 , y R_8 tiene independientemente de R_4 la misma definición como R_4 ;

5 R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente de los otros H, halógeno, OH, NH_2 , NO_2 , R_7 , OR_7 , SR_7 , NR_6R_7 , COR_7 , CO_2R_7 , $CONR_6R_7$ o SO_2R_7 ;

cada R_4 es independientemente de cualquier otro R_4 H o R_7 , preferiblemente H, metilo o etilo, más preferido H;

cada R_5 es independientemente de cualquier otro R_5 H, halógeno, OH, NH_2 , NO_2 , R_7 , OR_7 , SR_7 , NR_6R_7 , COR_7 , CO_2R_7 , $CONR_6R_7$ o SO_2R_7 ;

10 R_6 es H, un enlace directo a un geminal R_5 o R_7 , formando así un anillo homo- heterocíclico de 3 a 8 miembros, o independientemente de cualquier otro R_7 un grupo R_7 ;

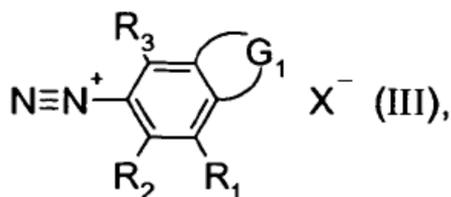
cada R_7 es independientemente de cualquier otro R_7 alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 o cicloalqueno C_3-C_8 que son cada uno no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógenos, amino y hidroxilo, y son no interrumpidos o interrumpidos por uno o más -O-, -S-, -NH- o -N(alquilo C_1-C_4)-; y

15 m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2.

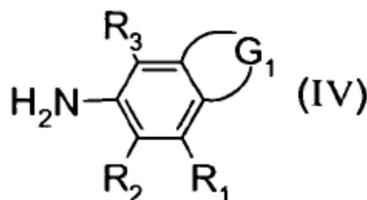
La parte volátil de la composición de recubrimiento es la parte que se desvanece del recubrimiento luego del curado. La parte no volátil comprende aglutinantes y/o precursores de aglutinante y si los aditivos deseados, tales como fotoiniciadores, estabilizantes (por ejemplo, antioxidantes, absorbentes de UV, fotoestabilizadores, modificadores de reología, agentes de abrillantado), pigmentos de efecto o blancos inorgánicos (por ejemplo, dióxido de titanio, mica o hojuelas de aluminio) y/o rellenos. Los precursores de aglutinante son compuestos que reaccionan luego de curado para formar un aglutinante (en general monómeros insaturados y telómeros). Esencialmente incoloro se debe entender como excluyente de compuestos que tienen un coeficiente de absorción molar $K_n \geq 5.000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ en cualquier longitud de onda en el rango de 400 a 700 nm, especialmente colorantes, tales como aquellos enumerados en el Índice de Color.

25 La parte colorante puede consistir esencialmente en negro de carbón y/o uno o más pigmentos orgánicos que comprenden un cromóforo Q_1 , o también puede comprender adicionalmente colorantes, tales como tintes parcialmente o completamente solubles o particularmente pigmentos de color negro o de color inorgánicos preferidos y/o pigmentos orgánicos que tienen diferentes cromóforos. El propósito de agregar opcionalmente colorantes adicionales es, en general, para ajustar el matiz, croma y/o la transparencia u opacidad, para generar un efecto especial (tal como goniocromaticidad y/o reflectividad angular), o para optimizar la eficiencia en costes de la composición de recubrimiento.

Los presentes compuestos que comprenden cromóforos de la fórmula (II) se obtienen de forma adecuada en analogía a los métodos conocidos, por ejemplo al tratar una suspensión del pigmento en un medio líquido con una sal de diazonio de la fórmula



en donde X^- es un anión inorgánico, o con un compuesto de la fórmula



y un agente de diazotización, por ejemplo de forma similar a los procesos descritos en muchas patentes bien conocidas de Cabot Corporation, tal como US 6,398,858, US 6,494,943, US 6,506,245 o WO 02/04 564. Los presentes compuestos se preparan de forma más adecuada a una temperatura de -20 a 200° C, preferiblemente de 0 a 100° C, durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 100 horas.

- 5 La sal de diazonio de la fórmula (III) o el compuesto de la fórmula (IV) se utiliza adecuadamente en cantidad estequiométrica o en leve o gran exceso, por ejemplo hasta 5 veces la cantidad estequiométrica, preferiblemente de aproximadamente 2 a 3 veces la cantidad estequiométrica, con base en la cantidad deseada de compuesto de fórmula (II). La cantidad óptima depende de alguna manera del pigmento que se va a sustituir y se puede en cualquier caso determinar fácilmente experimentalmente.
- 10 Los medios líquidos son líquidos habituales que no reaccionan con el pigmento ni disolviéndolo sustancialmente, por ejemplo agua o solventes hidrófobos habituales o, preferiblemente hidrófilos. Los medios líquidos pueden, sin embargo, reaccionar con la sal de diazonio, por ejemplo, llevando a la pérdida de N₂, hasta el momento no se apaga con la formación de compuestos no reactivos, inhibiendo por lo tanto la reacción deseada con el pigmento. Por la misma razón, la reacción se realiza de forma adecuada en ausencia de componentes de acoplamiento.
- 15 Los medios líquidos adecuados incluyen, por ejemplo, agua, hidrocarburos, alcoholes, amidas, nitrilos, compuestos nitro, N-heterociclos, éteres, ácidos, ésteres, carbonatos y compuestos de azufre y o pueden ser insaturados o halogenados de forma sencilla o múltiple. Ejemplos son pentano, hexano, n-octano, dodecano u otros hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, ciclohexano, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, alcohol amilo, ciclohexanol o u otros isómeros de alcoholes C₁-C₈ lineales, ramificados o cíclicos, éter de dietilo, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 2-metoxietanol, 2-etoxi etanol, 2-n-butoxietanol u otros alcoxi C₁-C₄ alquilo C₁-C₄ alcoholes, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de isobutilo, acetato de n-butilo, acetato de tert -butilo, acetato de amilo y acetato de 2-etoxietilo, u otros ésteres C₁-C₄ de alquilo C₁-C₄ alcanóicos,
- 20 carbonato de dietilo o carbonato de etileno, dioxanos, tetrahidrofurano, acetonitrilo, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, acetamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietil acetamida y 2-metil-1-pirrolidona, sulfóxido de dimetilo, sulfolano, N-metilpirrolidona, tricloroetano, nitrobenzoceno y bencenos halogenados. Ejemplos adicionales se pueden tomar de obras estándar. El disolvente puede ser también una mezcla de 2 o más, por ejemplo de 3 a 20, líquidos elegidos de la lista anterior (que incluyen las mezclas complejas tales como fracciones de destilados de petróleo). En general, se prefiere el uso de agua o mezclas acuosas por razones económicas.
- 25
- 30

El agente de diazotización es por ejemplo un nitrito alcalino, tal como nitrito de sodio, un nitrito orgánico, tal como nitrito de tert butilo, o ácido sulfúrico nitroso. Los aniones inorgánicos por ejemplo pueden ser halogenoides, tales como cloruro, sulfato, hidrógeno sulfato, fosfato, hidrógeno fosfato, dihidrógeno fosfato, clorato, peryodato, o aniones complejos tal como tetrafluoroborato o hexafluorofosfato. Se pueden utilizar adicionalmente ácidos y/o bases inorgánicas u orgánicas para controlar el pH del medio de reacción, que puede ser alcalino, neutro o preferiblemente ácido, por ejemplo en el rango de pH de 0.5 a 6, especialmente de 1 a 2, opcionalmente en la forma de mezclas reguladoras. Las condiciones de diazotización son bien conocidas en la técnica.

35

Las composiciones de pigmento de acuerdo con la invención se pueden utilizar ampliamente en la coloración de masa utilizada ampliamente de polímeros. La invención por lo tanto también se relaciona con el uso de una composición de pigmento de acuerdo con la invención para masa que colorea un material de alto peso molecular y con un material de alto peso molecular de masa coloreada que contiene de 0.01 a 70% en peso de una composición de pigmento de acuerdo con la invención, con base en el material de alto peso molecular coloreado total.

40

El material orgánico de alto peso molecular que se va a colorear de acuerdo con la invención puede ser de origen natural o sintético y usualmente tiene un peso molecular en el rango de 10³ a 10⁸ g/mol. Puede ser, por ejemplo, una resina natural o un aceite secante, caucho o caseína, o una sustancia natural modificada, tal como caucho clorado, una resina alquídica modificada con aceite, viscosa, o un éter o éster de celulosa, tal como acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa o nitrocelulosa, pero es especialmente un polímero orgánico completamente sintético (ya sea plásticos termoendurecibles o termoplásticos), como se obtienen por polimerización, policondensación o poliadición, por ejemplo de policarbonato, poliéster, tal como tereftalato de polietileno o tereftalato de polibutileno, poliolefinas, tal como polietileno (HDPE, HDPE - HMW, HDPE-UHMW, LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE), polipropileno o poliisobutileno, poliolefinas sustituidas, tales como productos de polimerización de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo o ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, o butadieno, poliestireno o polimetacrilato de metilo, y también productos de copolimerización de dichos monómeros, especialmente acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), estireno/acrilonitrilo (SAN) o EVA.

45

50

A partir del rango de resinas de poliadición y resinas de policondensación, se pueden mencionar los productos de condensación de formaldehído con fenoles, denominados fenoplásticos, y productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea y melamina, denominados aminoplastos, los poliésteres utilizados como resinas de

55

recubrimiento, ya sean saturados, tales como resinas alquídicas, o insaturados, tales como resinas de ácido maleico, y también los poliésteres lineales y poliamidas o siliconas.

Adicionalmente, el material orgánico de alto peso molecular puede ser un aglutinante para recubrimientos o tintas de impresión, tales como aceite de linaza hervido, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas de urea - formaldehído, resinas acrílicas u otros precursores polimerizables o endurecibles. También son posibles sistemas de capas múltiples.

Ejemplos específicos de polímeros termoplásticos, termoestables, elastoméricos, inherentemente entrecruzados o entrecruzados en los que las composiciones colorantes de la presente invención se pueden incorporar en o recubrir sobre la lista de adelante.

1. Polímeros de mono-y di -olefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuteno- 1, poli - 4 - metil-penteno-1, poliisopreno o polibutadieno y también polimerizados de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, y también polietileno (que puede ser opcionalmente reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (HDPE - HMW), polietileno de alta densidad de ultra alto peso molecular (HDPE - UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, es decir, polímeros de mono-olefinas, como se menciona a modo de ejemplo en el párrafo anterior, especialmente polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante diversos procesos, especialmente mediante los métodos siguientes:

a) mediante polimerización de radicales libres (usualmente a alta presión y alta temperatura);

b) por medio de un catalizador, el catalizador usualmente contiene normalmente uno o más metales de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII. Estos metales tienen generalmente uno o más ligandos, tales como óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos, que pueden ser ya sea π - o σ -coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar libres o fijos a los portadores, por ejemplo a cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), óxido de aluminio u óxido de silicio. Dichos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser activos como tales en la polimerización o se pueden utilizar otros activadores, por ejemplo, alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo de metal, óxidos de metal alquilo o oxanos de metal alquilo, los metales son elementos de los grupo(s) Ia, IIa y/o IIIa. Los activadores pueden haber sido modificados, por ejemplo, con grupos de éster, éter, amina o silil éter adicionales.

2. Las mezclas de los polímeros mencionados adelante 1.), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

3. Los copolímeros de mono- y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo mono-y, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/buteno-1, copolímeros de propileno /isobutileno, copolímeros de etileno/buteno-1, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/ metacrilato de alquilo, copolímeros de acetato de etileno/ vinilo y copolímeros de los mismos con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, como hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno, y también mezclas de dichos copolímeros entre sí o con polímeros mencionados en 1.), por ejemplo copolímeros de polipropileno -etileno/ propileno, copolímeros de acetato de LDPE-etileno/vinilo, copolímeros de ácido LDPE-etileno/acrílico, copolímeros de acetato de LLDPE-etileno/vinil, copolímeros de LLDPE - etileno/ácido acrílico y alternativamente o aleatoriamente copolímeros de polialquilenos - monóxido de carbono estructurados y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

4. Resinas de hidrocarburo (por ejemplo C5 - C9) que incluyen modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo resinas adherentes) y mezclas de polialquilenos y almidón.

5. Poliestireno, poli (p - metilestireno), poli (α - metilestireno).

6. Copolímeros de estireno o α - metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/ acrilato y metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de resistencia de alto impacto que consisten en copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un polímero dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno, y también copolímeros de bloque de estireno, por ejemplo estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etilenobutileno/estireno o estireno/etileno - propileno/estireno.

7. Copolímeros de injerto de estireno o α - metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno/estireno o polibutadieno/acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o imida de ácido maleico sobre polibutadieno; imida del ácido maleico y estireno sobre polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre etileno/propileno/dieno, estireno y acrilonitrilo sobre acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, y mezclas de los mismos con los copolímeros mencionados bajo 6.), tales como aquellos conocidos, por ejemplo, como los llamados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
8. Polímeros que contienen halógeno, por ejemplo policloropreno, caucho clorado, copolímero clorado y bromado de isobutileno/isopreno (goma de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo - epiclorhidrina y co -polímeros, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, y copolímeros de los mismos, tales como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, acetato de cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilo/vinilideno.
9. Polímeros derivados de ácidos α , β - insaturados y derivados de los mismos, tales como poliacrilatos y polimetacrilatos, o metacrilatos de polimetilo, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos resistente a los impactos - modificados con acrilato de butilo.
10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxilalquilo, copolímeros de haluro de acrilonitrilo/vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.
11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o sus derivados de acilo o acetales, tales como alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato, benzoato o maleato, polivinilbutiral, polialil ftalato, polialilmelamina, y copolímeros de los mismos con olefinas mencionadas en 1).
12. Homo - y copolímeros de éteres cíclicos, tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicidilo.
13. Poliacetales, tales como polioximetileno, y también aquellos polioximetilenos que contienen comonómeros, por ejemplo óxido de etileno; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
14. Óxidos y sulfuros de polifenileno y mezclas de los mismos con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo terminales por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra parte, y sus productos iniciales.
16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, tales como poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/ 6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas derivadas de m - xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido iso y/o tereftálico r y opcionalmente un elastómero como modificador, por ejemplo poli - 2,4 tereftalamida,4 – trimetilhexametileno o isoftalamida de poli - m - fenileno. Copolímeros de bloque de las poliamidas antes mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados, con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. También poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS, y poliamidas condensadas durante el procesamiento ("sistemas de poliamida").
17. Poliureas, poliimidias, poliamida imidas, poliéter imidas, poliéster imidas, polihidantoinas y polibencimidazoles.
18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli- 1,4 - dimetilolciclohexano, polihidroxibenzoatos o policaprolactona, y también bloquear ésteres de poliéter derivados de poliéteres con grupos hidroxilo terminales, y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
19. Policarbonatos y carbonatos de poliéster.
20. Polisulfonas, sulfonas de poliéter y cetonas de poliéter.
21. Polímeros entrecruzados derivados de aldehídos por una parte y fenoles, urea o melamina por otra parte, tales como resinas de fenol - formaldehído, urea - formaldehído y melamina - formaldehído.

22. Resinas alquídicas secas y no secas.

23. Resinas de poliéster insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polivalentes, así como compuestos de vinilo como agentes reticulantes, y también difícilmente modificaciones de combustible de los mismos que contienen halógeno.

5 24. Resinas acrílicas entrecruzables derivadas de ésteres acrílicos sustituidos, por ejemplo, de acrilatos epoxi, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.

25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato que se entrecruzan con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.

10 26. Resinas epoxi entrecruzadas derivadas de compuestos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o de glicidilo aromáticos, por ejemplo, productos de éteres de bisfenol A - diglicidilo, éteres debisfenol - F diglicidilo, que se entrecruzan utilizando endurecedores habituales, por ejemplo, anhídridos o aminas con o sin aceleradores.

27. Los polímeros naturales, tales como celulosa, caucho natural, gelatina, o derivados de polímero - homóloga modificados químicamente de los mismos, tales como acetatos de celulosa, propionatos y butiratos, y los éteres de celulosa, tales como metil celulosa, y también resinas de colofonia y derivados.

15 28. Mezclas (polimezclas) de los polímeros anteriormente mencionados, por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/ HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/ PC /ABS o PBT/PET/PC.

20 El polímero termoplástico, elastomérico, entrecruzado o inherentemente entrecruzado es, por ejemplo, un poliolefina, poliamida, poliuretano, poliacrilato, poliacrilamida, alcohol polivinílico, policarbonato, poliestireno, poliéster, poliacetil, un caucho natural o sintético o un polímero de vinilo halogenado tal como PVC. El polímero puede ser un co-polímero, una mezcla de polímero o parte de un compuesto.

25 Dichos compuestos de alto peso molecular se pueden utilizar solos o en mezclas, en la forma de composiciones plásticas, soluciones o fusiones, que se pueden centrifugar opcionalmente para formar fibras. Puede haber una composición lista para uso o un artículo formado allí, o una tanda maestra, por ejemplo en la forma de gránulos. Opcionalmente, para colorear materiales orgánicos de alto peso molecular de acuerdo con la invención también es posible utilizar los aditivos habituales, que pueden estar contenidos en el material orgánico sin color o se pueden agregar durante incorporación.

30 Ejemplos de dichos aditivos son estabilizantes, tales como anti-oxidantes, estabilizantes UV o estabilizantes de luz, tensoactivos, agentes humectantes, plastificantes o mejores de textura. Cuando se desean mejoradores de textura, estos se agregan opcionalmente preferiblemente a los pigmentos de acuerdo con la invención tan pronto como durante síntesis o después de tratamiento.

35 Los mejoradores de textura son, por ejemplo, ácidos grasos que tienen por lo menos 12 átomo de carbonos, tal como, especialmente, ácido esteárico o behénico, amida de ácido esteárico o behénico, sales de ácido esteárico o behénico, tal como estearato de magnesio, zinc o aluminio o behenato, también compuestos de amonio cuaternario, tal como, especialmente, sales tri(C₁-C₄)-alquilbencilamonio, tales como sales de trimetil-, trietil-, tri-n-propil-, tri-isopropil-, tri-n-butil-, tri-sec-butil- y tri-tert-butil-bencilamonio, y también plastificantes, tales como aceite de soya epoxidado, ceras, tales como cera de polietileno, ácidos de resina, tales como ácido abietico, jabón colofonio, colofonio hidrogenado o dimerizado, ácido parafindisulfónico (C₁₂-C₁₈), alquifenoles y alcoholes, tales como alcohol, también lauril amina o estearil amina, y/o 1,2-dioles alifáticos, tales como 1,2-dodecanodiol.

40 Los mejoradores de textura son lauril amina y estearil amina, dioles 1,2-alifáticos, ácido esteárico y sus amidas, sales y ésteres, aceite de soya epoxidado, ceras y ácidos de resina.

45 Se pueden agregar aditivos, por ejemplo, en forma ventajosa en cantidades de 0.05 a 25 % en peso, preferiblemente de 0.5 a 15 % en peso, con base en la composición de acuerdo con la invención, antes, durante o después de la preparación del mismo.

50 Los recubrimientos comprenden normalmente un ligador polimérico que puede ser en principio en cualquier ligador habitual en la industria, por ejemplo aquellos descritos en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991. En general, es un ligador que forma película con base en una resina termoplástica o termoendurecible, por ejemplo, a una resina termoendurecible. Ejemplos de los mismos son resinas alquido, acrílico, acrilamida, poliéster, estirénico, fenólico, melamina, epoxi y poliuretano.

El ligador también puede ser una resina de recubrimiento de superficie que seca en el aire o se endurece a temperatura ambiente. Ejemplos de dichos ligadores son nitrocelulosa, acetato polivinílico, cloruro polivinílico, resinas de poliéster insaturadas, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxi, resinas fenólicas, y especialmente resinas alquido. El ligador puede ser adicionalmente una mezcla de diferentes resinas de recubrimiento de superficie. Se proporcionan los ligadores, que se utilizan normalmente junto con un endurecedor y/o acelerador.

Por ejemplo, ejemplos no limitantes de ligadores de recubrimiento comunes útiles en la presente invención incluyen polímeros que contienen silicona, polímeros fluorados, poliésteres insaturados, poliamidas insaturadas, poliimidas, resinas acrílicas entrecruzables derivadas de esteres acrílicos sustituidos, por ejemplo de acrilatos epoxi, acrilatos uretano, acrilatos poliéster, polímeros de vinil acetato, alcohol vinílico y vinil amina. Los polímeros ligadores de recubrimiento pueden ser co-polímeros, mezclas o compuestos de polímero.

Los recubrimientos se entrecruzan frecuentemente con, por ejemplo, resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos, resinas epoxi, anhídridos, poli ácidos y aminas, con o sin aceleradores.

El ligador puede ser un ligador curable en frío o curable en calor; puede ser ventajosa la adición de un catalizador de curado. Se describen catalizadores adecuados con curado acelerado del ligador, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, Vol. A18, p.469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

Ejemplos de composiciones de recubrimiento que contienen ligadores específicos:

1. recubrimientos con base en alquido entrecruzado por frío o calor, acrilato, poliéster, resinas epoxi o melamina o mezclas de dichas resinas, si se desea con la adición de un catalizador de curado;

2. recubrimientos de poliuretano de dos componentes con base en acrilato que contiene hidroxilo, resinas poliéster o poliéter y isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;

3. recubrimientos de poliuretano de un componente con base en isocianatos bloqueados, isocianuratos o poliisocianatos que se desbloquean durante cocción, si se desea con la adición de una resina de melamina;

4. recubrimientos de poliuretano de un componente con base en un entrecruzador trisalcoxycarboniltriaquina y una resina que contiene el grupo hidroxilo tal como resinas acrilato, poliéster o poliéter;

5. recubrimientos poliuretano de un componente con base en uretanoacrilatos o poliuretanoacrilatos alifáticos o aromáticos que tienen grupos amino libres dentro de la estructura de uretano y resina de melaminas o resinas poliéter, si es necesario con catalizador de curado;

6. recubrimientos de dos componentes con base en (poli)cetiminas y isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;

7. recubrimientos de dos componentes con base en (poli)cetiminas y una resina acrilato insaturada o una resina poliactetoacetato o un metil éster metacrilamidoglicolato;

8. recubrimientos de dos componentes con base en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen carboxilo o amino;

9. recubrimientos de dos componentes con base en resinas acrilato que contienen grupos anhídrido y en un componente polihidroxi o poliamino;

10. recubrimientos de dos componentes con base en anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;

11. recubrimientos de dos componentes con base en (poli)oxazolininas y resinas acrilato que contienen grupos anhídrido, o resinas acrilato insaturadas, o isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;

12. recubrimientos de dos componentes con base en poliacrilatos y polimalonatos insaturados;

13. recubrimientos de poliacrilato termoplásticos con base en resinas acrilato termoplásticas o resinas acrilato externamente entrecruzadas en combinación con resinas de melamina eterificadas; y

14. sistemas de pintura con base en resinas acrilato modificadas con siloxano o flúor.

Por ejemplo, los recubrimientos o películas que comprenden polímeros acrilato son útiles en la invención actual. Los polímeros acrílicos, metacrílicos y acrilamida y co-polímeros dispersables en agua también se pueden utilizar fácilmente como un ligador en la presente invención.

La composición de recubrimiento también puede comprender componentes adicionales, ejemplos son solventes, pigmentos, tintes, plastificantes, estabilizantes, agentes tixotrópicos, catalizadores de secado y/o agentes de nivelación. Ejemplos de posibles componentes son aquellos descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991.

- 5 Los posibles catalizadores de secado o catalizadores de curado son, por ejemplo, compuestos organometálicos, aminas, resinas que contienen amino y/o fosfinos. Ejemplos de compuestos organometálicos son carboxilatos de metal, especialmente aquellos de los metales Pb, Mn, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos de metal, especialmente aquellos de los metales Al, Ti o Zr, o compuestos organometálicos tal como compuestos organotin, por ejemplo.

10 Ejemplos de carboxilatos de metal son los estearatos de Pb, Mn o Zn, los octoatos de Co, Zn o Cu, los naftenatos de Mn y Co o los linoleatos, resinatos o tallatos correspondientes.

Ejemplos de quelatos de metal son los quelatos de aluminio, titanio o zirconio de acetilacetona, etil acetilacetato, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o etil trifluoroacetilacetato, y los alcóxidos de estos metales.

Ejemplos de compuestos organotin son óxido dibutilina, dilaurato de dibutilina o dioctoato dibutilina.

- 15 Ejemplos de aminas son, en particular, aminas terciarias, por ejemplo tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolino, N-metilmorfolino o diazabicyclooctano (trietilenediamina) y sales de los mismos. Ejemplos adicionales son sales de amonio cuaternarias, por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio.

Las resinas que contienen amino son simultáneamente ligador y catalizador de curado. Ejemplos de los mismos son copolímeros acrilato que contienen amino.

- 20 El catalizador de curado utilizado también puede ser un fosfino, por ejemplo trifenilfosfino.

Las composiciones de recubrimiento también pueden ser composiciones de recubrimiento curables por radiación. En este caso, el ligador comprende esencialmente compuestos monoméricos u oligoméricos que contienen enlaces etilénicamente insaturados, que después de aplicación se curan mediante radiación actínica, es decir se convierten en una forma de alto peso molecular, entrecruzada.

- 25 Cuando el sistema es curado UV, contiene de manera general también un fotoiniciador. Los fotoiniciadores adecuados se conocen bien por la persona experta en la técnica y se seleccionan preferiblemente de halometiloxadiazoles, halometil-s-triazinas, 3- aril- coumarinas sustituidas, benzofenonas, acetofenonas, ciclopentadieno-benceno- complejos de hierro, ésteres oxima y oximas. Los fotoiniciadores adecuados también se describen, por ejemplo, en los documentos GB-2,339,571, US-6,485,885, GB-2,358,017, GB-2,357,293, WO-
30 02/100903, J. Photopolim. Sci. Technol. 15, 51-57 (2002), IP. com. Journal IPCOM 000012462D, 3(6), 101-109 (2003), US-2004/0102 548, US-2004/0102 673, WO 07/062963 y WO 07/071497. Los fotoiniciadores útiles, específicos así como también su cantidad y solventes adecuados se describen en el documento WO 08/101841 véase página 26/línea 27 a página 33/línea 5.

- 35 Los sistemas adecuados se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, Vol. A18, páginas 451-453.

40 Las composiciones de recubrimiento pueden comprender un solvente orgánico o mezcla de solvente en la que el ligador es soluble. La composición de recubrimiento de otra forma puede ser una solución o dispersión acuosa. El vehículo también puede ser una mezcla de solvente orgánico y agua. La composición de recubrimiento puede ser una pintura alta en sólidos o puede ser libre de solvente (por ejemplo un material de recubrimiento de polvo). Los ejemplos ilustrativos de las formulaciones libres de solvente son mezclas de acrilatos o metacrilatos, mezclas de poliéster insaturado/ estireno o mezclas de otros monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados. Los recubrimientos en polvo son, por ejemplo, aquellos descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, Vol. A18, página 438-444. Los materiales de recubrimiento en polvo pueden estar en la forma de una suspensión en polvo, también (dispersión del polvo preferiblemente en agua).

- 45 Cuando se utilizan en un recubrimiento, las composiciones de pigmento actuales se incorporan en el recubrimiento como partículas dispersas por medio de técnicas comunes en el arte. La dispersión se puede combinar con la incorporación en la composición de recubrimiento mediante el uso de solventes adecuados.

50 La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar a cualquier sustrato deseado, por ejemplo a sustratos de metal, madera, plástico, compuesto, vidrio o material cerámico mediante los métodos habituales, por ejemplo mediante inmersión, aplicación con cuchillo, trazado de película, cepillado, rociado, vertido, reducción, recubrimiento de centrifugación, inmersión o electroforesis, los recubrimientos de acuerdo con la

invención se forman después de secado y endurecimiento, ventajosamente térmicamente o mediante irradiación; véase también Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, Vol. A18, pp. 491-500.

Los métodos adicionales de aplicación que resultan en recubrimientos son métodos de recubrimiento en polvo y recubrimiento de bobina, todos los detalles se conocen per se por la persona experta en la técnica.

5 La pigmentación de sustancias orgánicas de alto peso molecular con las composiciones de pigmento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, por ejemplo, al mezclar las últimas, opcionalmente en la forma de una tanda maestra, con los sustratos utilizando molinos de rodillo o aparatos de mezcla o molido. El material de color luego poner de manera general en la forma final deseada mediante métodos conocidos per se, tal como mediante calandrado, moldeo por compresión, extrusión, recubrimiento, rociado, moldeo, impresión o inyección. Es
10 frecuentemente deseable, con el fin de producir moldeos no rígidos o para reducir su fragilidad, para incorporar los así llamados plastificantes en los compuestos de alto peso molecular antes de formación. Se pueden utilizar plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, de ácido ftálico o de ácido sebácico. En el proceso de acuerdo con la invención, los plastificantes se pueden incorporar en los polímeros antes o después de la incorporación de la composición del pigmento. También es posible, con el fin de lograr diferentes formas de color, agregar a los
15 materiales orgánicos de alto peso molecular, adicionalmente a las composiciones de pigmento, también rellenos u otros constituyentes que imparten color, tales como pigmentos blancos, de color o negros así como también pigmentos de efecto, en la cantidad deseada respectiva.

La mezcla de la composición de pigmento también se puede efectuar inmediatamente antes de la etapa de procesamiento actual, por ejemplo mediante carga continua de un colorante pulverulento de acuerdo con la
20 invención y, al mismo tiempo, un material orgánico de alto peso molecular granulado, y opcionalmente también ingredientes adicionales, tal como, por ejemplo, aditivos, directamente en la zona de absorción de un extrusor, en donde tiene lugar la mezcla inmediatamente antes de procesamiento. De manera general, sin embargo, es preferible mezclar el colorante en el material orgánico de alto peso molecular por adelantado, debido a que se pueden lograr resultados más uniformes.

25 Para recubrimientos de color y tintas de impresión, los materiales orgánicos de alto peso molecular y las composiciones de colorante de acuerdo con la invención se dispersan o disuelven finamente, opcionalmente junto con aditivos, tales como estabilizantes, dispersantes, mejoradores de brillo, rellenos, otros pigmentos, secantes o plastificante, de manera general en un solvente orgánico y/o acuoso o mezcla de solvente. Es posible utilizar un procedimiento en el que se dispersan o disuelven los componentes individuales en forma separa o en el que una
30 pluralidad de los mismos se dispersan o disuelven y solo luego se combinan todos los componentes.

Cuando el material de alto peso molecular que se va a colorear es un recubrimiento, puede ser un recubrimiento habitual o un recubrimiento especial, por ejemplo un acabado automotriz. El recubrimiento puede ser un constituyente de un acabado de múltiples capas. Los acabados de efecto se pueden obtener mediante la adición de
35 hojuelas de metal, mica cubierta o no cubierta y/o pigmentos de interferencia. Las ventajas de las composiciones de pigmento de acuerdo con la invención son particularmente sorprendentes en aplicaciones de recubrimiento.

Preferiblemente el recubrimiento de acuerdo con la invención se proporciona adicionalmente, como protección, con un licor claro de espesor habitual que comprende, por ejemplo, uno o más absorbentes UV o se tiñe con pigmentos de color transparente o incluye pigmentos de efecto. Si el recubrimiento de acuerdo con la invención se ubica en un sustrato de metal, el sustrato preferiblemente se ceba, por ejemplo con un cebador blanco, negro o gris. Un cebador
40 gris se prefiere usualmente por razones prácticas.

Las tintas de impresión de composiciones generalmente conocidas se aplican mediante métodos habituales, por ejemplo mediante impresión tipográfica (impresión flexográfica), impresión planográfica (impresión offset, impresión litográfica), impresión intaglio (rotograbación, grabado de acero), impresión screen o impresión de chorro de tinta (métodos piezo o de burbujas de vapor), por ejemplo para papel, tarjetas, metal, madera, cuero, plásticos o textiles,
45 para publicaciones, ilustraciones, empaques, billetes, documentos logísticos o decoración. Se pueden utilizar composiciones de tinte adicionales en bolígrafos y rotuladores así como también en almohadillas de tinta, cintas de tinta y cartuchos de tinta.

El experto en la técnica se ha advertido expresamente como una materia de rutina para tratar cualesquier plásticos, composiciones de recubrimiento o tinta de impresión conocidos por él, por ejemplo aquellos que son el objeto de la
50 solicitud de patente publicada o aquellos que están comercialmente disponibles, incluso cuando no tiene el conocimiento preciso de sus composiciones.

Adicionalmente al color de masa de materiales orgánicos de alto peso molecular en la forma de plásticos, recubrimientos y tintas de impresión, las composiciones de colorante de acuerdo con la invención también son adecuadas, por ejemplo, para la producción de tóner sólidos, cintas de transferencia de cera o, también se prefiere,
55 filtros de color.

Los filtros de color tienen habitualmente píxeles rojos, azules y verdes y también, en la mayoría de casos, una matriz negra en un material portador transparente. Las composiciones de colorante actuales con base en negro de humo o pigmentos orgánicos de negro se utilizarán de manera general en filtros de color para formar la matriz negra (tal como aquellos descritos en el documento EP 09150 825.9). Aunque las composiciones de colorante actuales con base en pigmentos de color, especialmente pigmentos orgánicos rojo, azul o verde, se utilizarán de manera general en filtros de color para formar una o más de las capas transparentes, que conduce ventajosamente a alta transparencia sorprendente, alto contraste, alta pureza de color (croma) y amplia gama de colores alcanzables.

La invención de acuerdo con lo anterior se relaciona con el uso de las composiciones o compuestos actuales para la preparación de un filtro de color así como también a un filtro de color que comprende puntos de imagen (píxeles) de por lo menos tres colores y opcionalmente una matriz negra, en donde una fracción de los puntos de imagen y/o la matriz negra opcional comprende una composición de acuerdo con la invención.

Los filtros de color comprenden usualmente adicionalmente, preferiblemente componentes incoloros que son habituales en formulaciones de filtro de color, tales como solventes o, especialmente, aditivos, por ejemplo estabilizantes, antioxidantes, absorbentes UV, fotoestabilizantes, agentes humectantes, tensoactivos, antiespumantes, plastificantes, mejoradores de textura, ligadores, dispersantes y también, preferiblemente, monómeros u oligómeros polimerizables, polímeros despolimerizables y/o fotoiniciadores. Los componentes adicionales de este tipo se agregan en una cantidad total ventajosamente de 0 a 2000 %, con base en las composiciones de pigmento actuales.

Las composiciones modificables mediante radiación también se conocen como resistencias (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2007/113107). La radiación (por ejemplo, luz UV), por ejemplo, se puede dirigir a través de una máscara en un recubrimiento de la composición, en el curso de lo cual las ubicaciones irradiadas que llegan a ser más insolubles o más solubles. Aquellas partes de la capa que llegan a ser solubles o se vuelven solubles se retiran posteriormente de tal manera que los puntos de imagen deseados permanecen detrás. El último luego se cura usualmente térmicamente.

Se pueden utilizar cualesquier composiciones deseables modificables mediante radiación, por ejemplo – pero no exclusivamente - aquellos que se describen en el documento WO 07/062963 o el documento WO 07/071497. Se da preferencia a las composiciones modificable mediante radiación que se endurecen posteriormente opcionalmente a una temperatura de 40 a 320° C, especialmente de 180 a 300° C, muy especialmente de 200 a 250° C.

Los componentes de composiciones endurecidas por radiación y los métodos para la producción de filtros de color se conocen por los expertos en la técnica. Los métodos preferidos se describen en el documento WO 08/101 841; véase especialmente página 19/línea 1 a página 33/línea 5. Todos los procedimientos y preferencias aplican especialmente en combinación con otro.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención, sin limitarla ("% son en peso cuando no se especifica de otra forma):

Ejemplo 1: Un pigmento de solución sólida que consiste de 65% en peso de γ -quinacridona no sustituida (C. I. Pigmento Violeta 19) y 35% en peso de 2,9-dicloroquinacridona (Pigmento Rojo C.I. 202) se prepara en forma convencional y se aísla como una torta húmeda. Esta torta húmeda se dispersa en agua para formar una suspensión que comprende 10% en peso de pigmento y 90% en peso de agua y la suspensión se enfría a 0-3° C.

Se agitan 1.55 g de 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona (97% pura) con 50 ml de agua desionizada y 4.2 ml de ácido clorhídrico acuoso (32% en peso de HCl). La mezcla se enfría a 0-3° C y se trata con 2.12 ml de una solución 4 M de nitrito de sodio para formar la sal de diazonio.

La mezcla que comprende la sal de diazonio luego se agrega lentamente a 300 g de la suspensión de pigmento 10%. La suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C, 23° C y 60° C para cada 1 hora, luego a 75-80° C durante 4 ½ horas, luego finalmente se enfría a 25° C y se filtra. El residuo se dispersa en agua ligeramente básica y se filtra la suspensión resultante. El residuo se lava con agua desionizada, se seca a 60° C y luego se pulveriza.

Ejemplo 2: se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia que 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona se reemplaza por una cantidad equimolar de 5-amino-isatina (85% puro) y la suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C, 23° C y 60° C para cada 1 hora, luego a 70° C durante 3 horas antes de enfriamiento y filtración final.

Ejemplo 3: Se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia que 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona se reemplaza por una cantidad equimolar de 4-amino-ftalimida (89% puro) y la suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C, 23° C y 60° C para cada 1 hora, luego se filtra.

Ejemplo 4: Se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia que 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona se reemplaza por una cantidad equimolar de 5-amino-bencimidazolona (94% puro) y la suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C, 23° C y 60° C para cada 1 hora, luego a 85° C durante 4 horas antes de enfriamiento y filtración final.

5 **Ejemplo comparativo 1:** Se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia que 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona se reemplaza por una cantidad equimolar de ácido sulfanílico y la suspensión (pH~1) se agita secuencialmente a 0-3° C y 23° C para cada 1 hora, luego a 65° C durante 2 horas antes de enfriamiento y filtración final.

10 **Ejemplo comparativo 2:** Se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia que 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona se reemplaza por una cantidad equimolar de procainamida y la suspensión (pH~1) se agita secuencialmente a 0-3° C y 23° C para cada 1 hora, luego a 60° C durante 2 horas antes de enfriamiento y filtración final.

15 **Ejemplos 5-10:** Las composiciones de pigmento de acuerdo con ejemplos 1, 2, 3 y 4 así como también ejemplo comparativos 1 y 2 cada uno se prueba como sigue en una composición de recubrimiento. 8.0 g de cada composición de pigmento de acuerdo con los ejemplos 1, 2, 3 y 4 así como también los ejemplos comparativos 1 y 2 se introducen en una jarra de 25 ml que contiene 100 g de gránulos de vidrio de diámetro 2 mm. Los otros componentes luego se agregan como sigue:

4.0 gramos de Disperbyk® 161 (Byk Chemie)

11.4 gramos de una solución de 20% de CAB-531-1 (Eastman Chem.) en n-butil acetato

20 11.4 g de Maprenal® MF 650 (Clariant)

15.2 g de Setal® 173-VS-60 (Nuplex Resins)

25 La base molida que contiene 16% en peso de composición de pigmento se obtiene al dispersar la composición de pigmento en la mezcla anterior durante seis horas en un agitador Skandex®. La base molida se separa de los gránulos mediante centrifugación y se almacena durante dos horas en un incubador a 23° C para propósito de medición de reología. La viscosidad de las composiciones de pigmento de las bases molidas se mide a diferentes índices de cizallamiento de 0.07 a 1000 s⁻¹ con un sistema de cono/placa Thermo Haake RV1™ (Placa P61, Cono Rotor C60/1: D = 60 mm, 1°, Titan). Los resultados (interpolados en el mejor ajuste de curva, todas son mediciones únicas) son como sigue:

Ejemplo	Composición de acuerdo con:	Viscosidad [mPa·s] @	
		10 s ⁻¹	100 s ⁻¹
5	ejemplo 1	1900	980
6	ejemplo 2	1270	807
7	ejemplo 3	2450	1090
8	ejemplo 4	987	724
9	ejemplo comparativo 1	4930	1530
10	ejemplo comparativo 2	2560	1130

30 Las composiciones de acuerdo con los ejemplos actuales 1 y 2 también se realizan mucho mejor que las composiciones de los ejemplos comparativos 1 y 2 en sistemas de recubrimiento altos en sólidos que son comercialmente disponibles, que incluyen dicha hechura a la medida por los principales fabricantes de recubrimientos para clientes específicos o aún bajo el desarrollo avanzado, la composición exacta la cual no se conoce por los solicitantes.

35 **Ejemplo 11:** se dispersa 35 g de Paliogen® Red L 4120, lote 03355500 en agua para formar una suspensión que comprende 10% en peso de pigmento y 90% en peso de agua y la suspensión se enfría a 0-3° C.

Se agitan 1.81 g de 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona (97% puro) con 20 ml de agua desionizada y 4.8 ml de ácido clorhídrico acuoso (32% en peso HCl). La mezcla se enfría a 0-3° C y se trata con 2.47 ml de una solución 4 M de nitrito de sodio para formar la sal de diazonio. El exceso de nitrito de sodio se retira con ácido sulfámico.

La mezcla que comprende la sal de diazonio luego se agrega lentamente a 350 g de la suspensión de pigmento al 10%. La suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C durante 1 h, a 25 ° C durante la noche y 60° C durante 8 horas, luego se enfría finalmente a 25° C y se filtra. El residuo se dispersa en 600 ml de agua desionizada, el pH se ajusta a 9 y la suspensión resultante se filtra. El residuo se lava con agua desionizada, se seca a 60° C y 130 mbar y luego se pulveriza. El rendimiento es 35.3 g.

Ejemplo 12: se dispersa 35 g de Paliogen® Red L 4120, lote 03355500 en agua para formar una suspensión que comprende 10% en peso de pigmento y 90% en peso de agua y la suspensión se enfría a 0-3° C.

Se agitan 2.72 g de 7-Amino-2H-1,4-benzoxazin-3 (4H)-ona (64.3 % puro) con 20 ml de agua desionizada y 5.2 ml de ácido clorhídrico acuoso (32% en peso HCl). La mezcla se enfría a 0-3° C y se trata con 2.67 ml de una solución 4 M de nitrito de sodio para formar la sal de diazonio. El exceso de nitrito de sodio se retira con ácido sulfámico.

La mezcla que comprende la sal de diazonio luego se agrega lentamente a 350 g de la suspensión de pigmento al 10%. La suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C durante 1 h, a 25 ° C durante la noche y 70 ° C durante 3 horas, luego se enfría finalmente a 25° C y se filtra. El residuo se dispersa en 600 ml de agua desionizada, el pH se ajusta a 9 y la suspensión resultante se filtra. El residuo se lava con agua desionizada, se seca a 60° C y 130 mbar y luego se pulveriza. El rendimiento es 33.6 g.

Ejemplo 13: se dispersa 30 g de Paliogen® Red L 3885, lote 090008P040 en agua para formar una suspensión que comprende 10% en peso de pigmento y 90% en peso de agua y la suspensión se enfría a 0-3° C.

Se agitan 2.47 g de 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona (97% puro) (60.7 % puro) con 50 ml de agua desionizada y 6.55 ml de ácido clorhídrico acuoso (32% en peso de HCl). La mezcla se enfría a 0-3° C y se trata con 3.37 ml de una solución 4 M de nitrito de sodio para formar la sal de diazonio. El exceso de nitrito de sodio se retira con ácido sulfámico.

La mezcla que comprende la sal de diazonio luego se agrega lentamente a 300 g de la suspensión de pigmento al 10%. La suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C durante 1 h y 85 ° C durante 16 horas, luego se enfría finalmente a 25° C y se filtra. El residuo se dispersa en 600 ml de agua desionizada, el pH se ajusta a 9 y la suspensión resultante se filtra. El residuo se lava con agua desionizada, se seca a 60° C y 130 mbar y luego se pulveriza. El rendimiento es 30.2 g.

Ejemplo 14: se dispersa 50 g de Heliogen® Blue L 6950, lote 070002P040 en agua para formar una suspensión que comprende 15% en peso de pigmento y 85% en peso de agua y la suspensión se enfría a 0-3° C.

Se agregan 0.99 g de 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona (92.3% puro) seguido por 2.0 ml de ácido clorhídrico acuoso (32% en peso de HCl). La mezcla se trata con 0.96 ml de una solución 4 M de nitrito de sodio para formar la sal de diazonio. El exceso de nitrito de sodio se reduce con ácido sulfámico

La mezcla que comprende la sal de diazonio y el pigmento (pH ~ 1) luego se agita secuencialmente a 0-3° C durante 1 h, a 80° C durante 16 horas, luego se enfría finalmente a 45° C. El trabajo estándar resulta en 51.7 g de material seco y pulverizado.

Ejemplo 15: 10 g de un pigmento DPP naranja preparado de acuerdo con Ejemplo 1 E en el documento US 7'081'540 B2 se dispersa en agua para formar una suspensión que comprende 10% en peso de pigmento y 90% en peso de agua y la suspensión se enfría a 0-3° C.

Se agitan 0.52 g de 6-amino-1,4-dihidroquinoxalina-2,3- diona (97% puro) con 30 ml de agua desionizada y 1.41 ml de ácido clorhídrico acuoso (32% en peso de HCl). La mezcla se enfría a 0-3° C y se trata con 0.71 ml de una solución 4 M de nitrito de sodio para formar la sal de diazonio. El exceso de nitrito de sodio se retira con ácido sulfámico.

La mezcla que comprende la sal de diazonio luego se agrega lentamente a 100 g de la suspensión de pigmento al 10%. La suspensión (pH ~ 1) se agita secuencialmente a 0-3° C durante 1 h, a 20 - 25 ° C durante 1 h, a 47 - 50 ° C durante 1 h y a 60 - 64 ° C durante 1 hora. La suspensión se agita durante 12 h a 25 ° C, luego durante 1 h a 70 - 74 ° C, luego a 80 - 84 ° C durante 1 h y 14 h a 90 ° C, luego se enfría finalmente a 25° C y se filtra. El residuo se dispersa en agua ligeramente básica, el pH se ajusta a 9 utilizando solución de hidróxido de sodio y la suspensión resultante se filtra. El residuo se lava con agua desionizada, se seca a 60° C y 130 mbar y luego se pulveriza. El rendimiento es 8.9 g.

Ejemplo 16: Un pigmento de solución sólida que consiste de 65% en peso de γ -quinacridona no sustituida (C.I. Pigmento Violeta 19) y 35% en peso de 2,9-dicloroquinacridona (C.I. Pigmento Rojo 202) se prepara de forma convencional, aislada como una torta húmeda, se seca a 60° C y 130 mbar y luego se pulveriza.

5 En analogía al Ejemplo 2 en el documento US 5'334'727 35.7 g de este material seco se disuelve en ácido sulfúrico (100% en peso de H₂SO₄). La solución violeta se calienta a 40 ° C y se agrega 13.4 g de 2-hidroxibencimidazol (97% puro) seguido por 3.0 g de paraformaldehído. La mezcla de reacción se agita a 60 ° C durante 5 h. La mezcla de reacción se vierte en 2 litros de una mezcla de hielo/agua y se agita durante 1 h. La mezcla se filtra y la torta de presado se lava con agua desionizada. El rendimiento es 170 g de la torta de prensado húmeda.

Se suspende 85 g de la torta de prensado húmeda en 400 g agua. El contenido de sólido es 6.14%. La suspensión se trata con 1.19 g de 1,2-Dodecandiol y se calienta a 70 ° C durante 1 h. La suspensión se enfría a 45 ° C, se filtra, se lava con agua desionizada, se seca a 50° C y 250 mbar y luego se pulveriza. El rendimiento es 30.5 g.

10 **Ejemplo 17:** 20 g de un pigmento de solución sólida que consiste de 65% en peso de γ -quinacridona no sustituida (C.I. Pigmento Violeta 19) y 35% en peso de 2,9-dicloroquinacridona (C.I. Pigmento Rojo 202) preparada de forma convencional, aislada como una torta húmeda, el secado y pulverizado se mezclan con 5 g de pigmento seco, preparado de acuerdo con el ejemplo 16. Se obtienen 25 g de material de mezcla.

15 **Ejemplo 18:** 50 g de un pigmento de solución sólida que consiste de 65% en peso de γ -quinacridona no sustituida (C. I. Pigmento Violeta 19) y 35% en peso de 2,9-dicloroquinacridona (C.I. Pigmento Rojo 202) preparada de forma convencional.

Esta torta prensada húmeda se dispersa en agua para formar una suspensión que comprende 11 % en peso de pigmento y 89% en peso de agua y la suspensión se enfría a 0-3° C.

20 Se agregan 0.78 g de 5-amino-bencimidazolona (94 % puro) seguido por 1.9 ml de ácido clorhídrico acuoso (32% en peso de HCl). La mezcla se trata con 0.91 ml de una solución 4 M de nitrito de sodio para formar la sal de diazonio. El exceso de nitrito de sodio se reduce con ácido sulfámico-

La mezcla que comprende la sal de diazonio y el pigmento (pH~1) luego se agita secuencialmente a 25 ° C durante 1 h, a 80° C durante 2 horas y a 85 ° C durante 2.5 horas, luego se enfría finalmente a 45° C. El trabajo estándar resulta en 43.6 g de material seco y pulverizado.

25 **Ejemplos 19 - 22:** Las composiciones de pigmento de acuerdo con los ejemplos de referencia Paliogen® Red L 3885 (lote 090008P040), 13, 17, 18 cada uno se prueba como sigue en una composición de recubrimiento. 8.0 g de cada composición de pigmento de acuerdo con los ejemplos de referencia Paliogen® Red L 3885 (lote 090008P040), 13, 17, 18 se introducen en una jarra de 25 ml que contiene 100 g de gránulos de vidrio de diámetro 2 mm. Los otros componentes luego se agregan como sigue:

4.0 gramos de Disperbyk® 161 (Byk Chemie)

30 11.4 gramos de una solución de 20% de CAB-531-1 (Eastman Chem.) en n-butil acetato

11.4 g de Maprenal® MF 650 (Clariant)

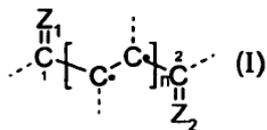
15.2 g de Setal® 173-VS-60 (Resinas Nuplex)

35 La base molida que contiene 16% en peso de composición de pigmento se obtiene al dispersar la composición de pigmento en la mezcla anterior durante seis horas en un agitador Skandex®. La base molida se separa de los gránulos mediante centrifugación y se almacena durante dos horas en un incubador a 23° C para propósito de medición de reología. La viscosidad de las composiciones de pigmento de las bases molidas se mide a diferentes índices de cizallamiento de 0.07 a 1000 s⁻¹ con un sistema de cono/placa Thermo Haake RV1™ (Placa P61, Cono Rotor C60/1: D = 60 mm, 1°, Titan). Los resultados (interpolados en el mejor ajuste de curva, todas son mediciones únicas) son como sigue:

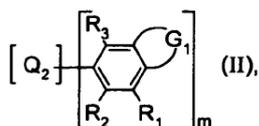
Ejemplo	Composición de acuerdo con:	Viscosidad [mPa · s] @	
		10 s ⁻¹	100 s ⁻¹
19	Paliogen® Red L 3885, lot 090008P040	8230	2010
20	example 13	2450	1030
21	example 17	2930	1070
22	example 18	2460	989

REIVINDICACIONES

1. Una composición de pigmento que comprende (a) (a1) negro de humo o (a2) un pigmento orgánico que comprende un cromóforo Q₁ que comprende por lo menos un grupo de la fórmula



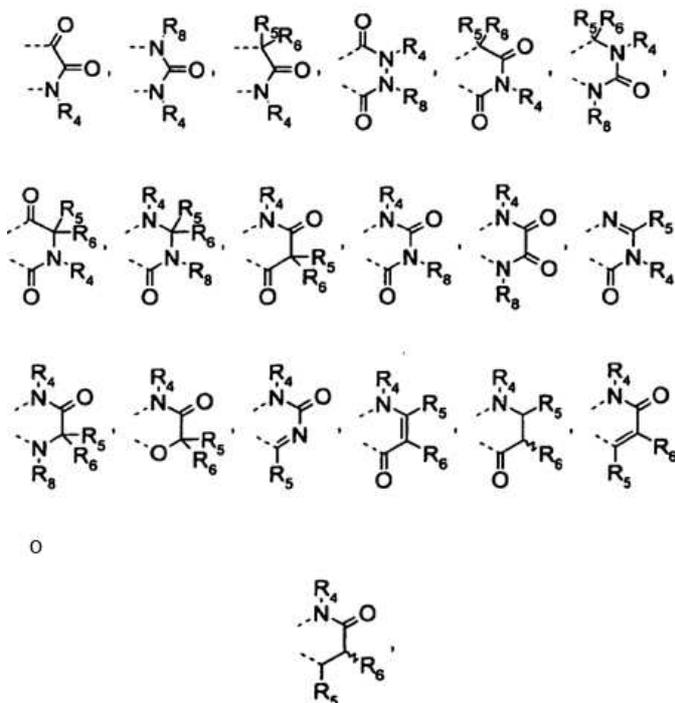
5 o un isómero cis/trans de la misma, en donde Z₁ y Z₂ son cada uno independientemente del otro O u N---, cada C• es independientemente de todos los otros C• un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4; y (b) de 0.5 a 30 moles, preferiblemente de 0.8 a 15 moles, más preferido de 1 a 10 moles, con base en 3.5 10⁴ g de negro de humo o 100 moles de dicho pigmento orgánico (a), de un compuesto que comprende un cromóforo de la fórmula



10

en donde Q₂ es un residuo valencia m de negro de humo o del cromóforo Q₁;

G₁ es



o

15

o cualquier extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición meta a Q₂ y la otra extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición para a Q₂, y R₈ tiene independientemente de R₄ la misma definición como R₄;

R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente de los otros H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

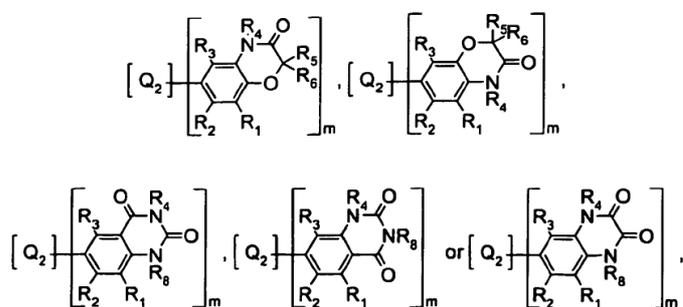
cada R₄ es independientemente de cualquier otro R₄ H o R₇, preferiblemente H, metilo o etilo, más preferido H;

cada R₅ es independientemente de cualquier otro R₅ H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

R₆ es H, un enlace directo a un geminal R₅ o R₇, formando así un anillo homo- heterocíclico de 3 a 8 miembros, o independientemente de cualquier otro R₇ un grupo R₇;

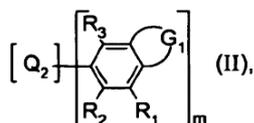
5 cada R₇ es independientemente de cualquier otro R₇ alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈ o cicloalqueno C₃-C₈ que son cada uno no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógenos, amino y hidroxilo, y son no interrumpidos o interrumpidos por uno o más -O-, -S-, -NH- o -N(alquilo C₁-C₄)-; y m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2.

10 2. Una composición de pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el cromóforo de la fórmula (II) es de la fórmula



en donde R₁, R₂, R₃, R₄ y R₈ son preferiblemente todos H.

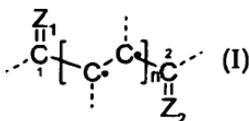
3. Un compuesto que comprende un cromóforo de la fórmula



15

en donde m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2;

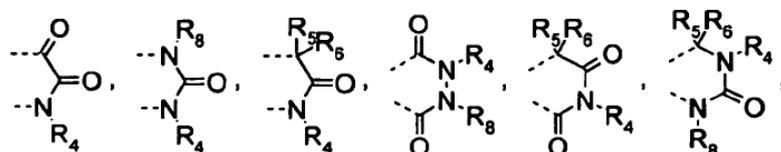
Q₂ es un residuo de negro de humo o de un cromóforo que comprende por lo menos un grupo de la fórmula

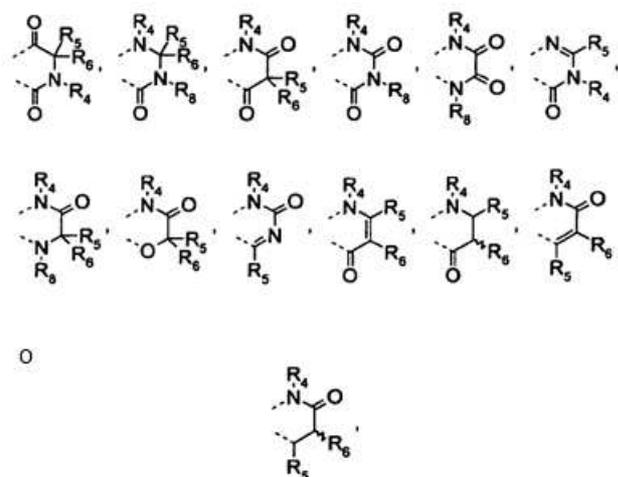


20

o un isómero cis/trans de la misma, en donde Z₁ y Z₂ son cada uno independientemente del otro O u N---, cada C• es independientemente de todos los otros C• un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4;

G₁ es





o cualquier extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición meta a Q₂ y la otra extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición para a Q₂, y R₈ tiene independientemente de R₄ la misma definición como R₄;

- 5 R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente de los otros H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

cada R₄ es independientemente de cualquier otro R₄ H o R₇, preferiblemente H, metilo o etilo, más preferido H;

cada R₅ es independientemente de cualquier otro R₅ H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

- 10 R₆ es H, un enlace directo a un R₅ o R₇ seminal, formando así un anillo homo- heterocíclico de 3 a 8 miembros, o independientemente de cualquier otro R₇ un grupo R₇;

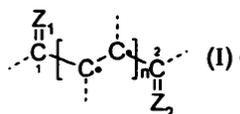
cada R₇ es independientemente de cualquier otro R₇ alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈ o cicloalqueno C₃-C₈ que son cada uno no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógenos, amino y hidroxilo, y son no interrumpidos o interrumpidos por uno o más -O-, -S-, -NH- o -N(alquilo C₁-C₄)-; y

- 15

m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2.

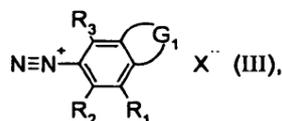
4. El uso de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3 como modificador de reología, preferiblemente para composiciones de recubrimiento pigmentadas.

- 20 5. Un proceso para la preparación de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende tratar una suspensión de negro de humo o de un pigmento orgánico que comprende un cromóforo Q₁ que comprende por lo menos un grupo de la fórmula

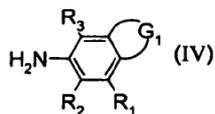


o un isómero cis/trans de la misma, en donde Z₁ y Z₂ son cada uno independientemente del otro O u N---, cada C[•] es independientemente de todos los otros C[•] un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4, en un medio líquido con una sal de diazonio de la fórmula

- 25

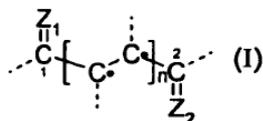


en donde X⁻ es un anión inorgánico, o con un compuesto de la fórmula

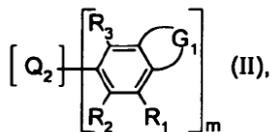


y un agente de diazotización.

- 5 6. Una composición de recubrimiento, que comprende de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 30% en peso de una parte volátil, de 10 a 50% en peso de una parte no volátil, esencialmente incolora, y de 5 a 85% en peso de una parte colorante que comprende negro de humo y/o un pigmento orgánico que comprende un cromóforo Q₁ que comprende por lo menos un grupo de la fórmula



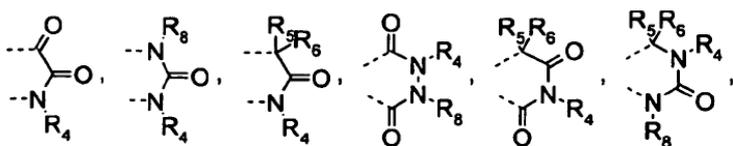
- 10 o un isómero cis/trans de la misma, en donde Z₁ y Z₂ son cada uno independientemente del otro O u N---, cada C• es independientemente de todos los otros C• un átomo de carbono con un electrón en un orbital p, y n es un entero de 1 a 4, todos los porcentajes en peso anteriores con base en el peso total de la composición de curado que es siempre 100%, caracterizada porque dicha composición de recubrimiento también comprende de 0.5 a 30 moles, preferiblemente de 0.8 a 15 moles, más preferido de 1 a 10 moles, con base en 3.5 · 10⁴ g de negro de humo o 100 moles de dicho pigmento orgánico, de un compuesto que comprende un cromóforo de la fórmula

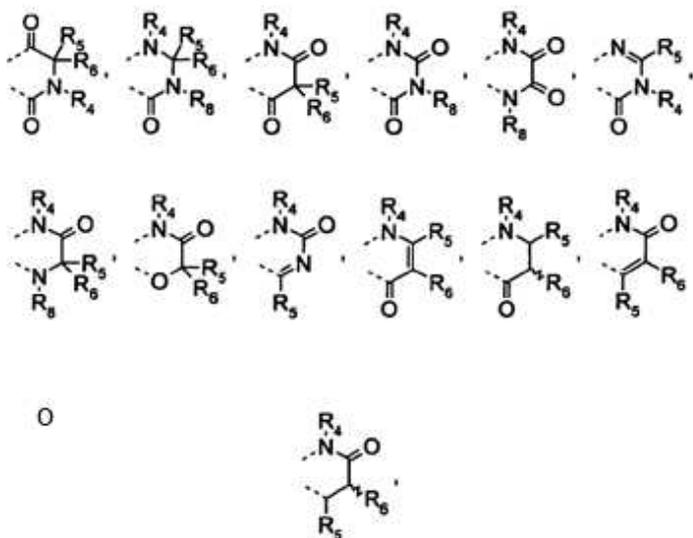


15

en donde Q₂ es un residuo valencia m de negro de humo o del cromóforo Q₁;

G₁ es





o cualquier extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición meta a Q₂ y la otra extremidad de G₁ se adhiere al átomo de C aromático en la posición para a Q₂, y R₈ tiene independientemente de R₄ la misma definición como R₄;

- 5 R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente de los otros H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

cada R₄ es independientemente de cualquier otro R₄ H o R₇, preferiblemente H, metilo o etilo, más preferido H;

cada R₅ es independientemente de cualquier otro R₅ H, halógeno, OH, NH₂, NO₂, R₇, OR₇, SR₇, NR₆R₇, COR₇, CO₂R₇, CONR₆R₇ o SO₂R₇;

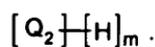
- 10 R₆ es H, un enlace directo a un geminal R₅ o R₇, formando así un anillo homo- heterocíclico de 3 a 8 miembros, o independientemente de cualquier otro R₇ un grupo R₇;

cada R₇ es independientemente de cualquier otro R₇ alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈ o cicloalqueno C₃-C₈ que son cada uno no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógenos, amino y hidroxilo, y son no interrumpidos o interrumpidos por uno o más -O-, -S-, -NH- o -N(alquilo C₁-C₄)-; y

- 15

m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2.

7. Una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en donde Q₁ es idéntico con



- 20 8. El uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7 para preparar un recubrimiento.

9. Un recubrimiento preparado al curar una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8.

10. El uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7 para preparar un filtro de color.

- 25 11. Un filtro de color que comprende puntos de imagen (píxeles) de por lo menos tres colores y opcionalmente una matriz negra, en donde una fracción de puntos de imagen y/o la matriz de negro opcional comprende una composición de pigmento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3 o una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7.