

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 721**

51 Int. Cl.:

**C09B 67/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2014 PCT/EP2014/000807**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2014 E 14714591 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2989168**

54 Título: **Composición de pigmento y mezcla de pigmento/resina**

30 Prioridad:

**26.04.2013 JP 2013093403**

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

**30.10.2017**

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)  
Rothausstrasse 61  
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**HARADA, DAISUKE y  
ICHIHARA, YUYA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 639 721 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**

Composición de pigmento y mezcla de pigmento/resina

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende una pluralidad de pigmentos específicos que exhiben excelentes propiedades eléctricas, que incluyen propiedades de aislamiento eléctrico, y seguridad medioambiental, una irregularidad de coloración reducida en productos resinosos, y una alta resistencia al calor; al uso de una combinación de una pluralidad de pigmentos específicos, una mezcla de pigmento/resina que comprende la composición o la combinación, así como también una pieza electrónica que comprende la mezcla de pigmento/resina.

**Descripción de la técnica relacionada**

15 Como piezas para artículos electrónicos y para máquinas o aparatos, se han utilizado ampliamente piezas de resina moldeada coloreadas de negro con negro de humo. Las razones de ello incluyen lo siguiente: el negro de humo es químicamente estable y tiene una alta resistencia de coloración; pequeñas cantidades de adición del mismo son suficientes; y el negro de humo no reduce las propiedades mecánicas ni térmicas, y es económico. Sin embargo, como resultado de la reciente expansión de las aplicaciones de productos resinosos, los productos han pasado a usarse más en ambientes más severos, por ejemplo, altas temperaturas, alto índice de humedad o altas tensiones. Asimismo, respecto del uso del negro de humo como colorante, existe una demanda cada vez mayor para mitigar sus desventajas. Por ejemplo, en los casos en donde los productos resinosos son usados como piezas eléctricas, se desean colorantes con altas propiedades de aislamiento eléctrico y resistencia a la carbonización (documento JP09194694A). Además, en el caso de resinas para uso en aplicaciones en las que se requiere transparencia a radiaciones infrarrojas, se desean colorantes que no deterioren la transparencia a la radiación infrarroja (documento JP2005187798A).

25 El fallo en el aislamiento eléctrico, que es problemático en los productos resinosos arriba descritos, es un fenómeno en el que el componente conductor eléctrico, por ejemplo, el negro de humo, presente en una resina de aislamiento, forma un camino de conducción que provoca que una corriente eléctrica fluya a través de él. La carbonización de las resinas es un fenómeno en el que se genera una descarga de microchispas en la parte de contacto de un terminal, un enchufe o similar de un aparato eléctrico debido a la presencia de polvo o humedad y la parte donde se genera la descarga se carboniza para formar un camino de conducción (pista). Se dice que este fenómeno causa el quemado de los artículos de plástico moldeado. Se considera que el carbón presente sobre la superficie actúa como un electrodo para las microdescargas, lo que provoca la carbonización. Por lo tanto se ha propuesto usar tintes negros o pigmentos orgánicos negros en lugar de negro de humo para uso como aditivos colorantes, por ejemplo, para piezas eléctricas (documento JP09194694A). Sin embargo, estos materiales colorantes difieren significativamente del negro de humo respecto del tono y tienen la desventaja de que la resistencia al calor es baja. A causa de esto, si hay fluctuaciones en el tiempo de residencia de la resina o en la temperatura de calentamiento de la resina dentro del calentador de las máquinas de moldeo o si hay una distribución de temperatura del molde, etc., se obtiene una irregularidad de color perceptible debido a las fluctuaciones o a la distribución, y a veces, el rendimiento de los productos se reduce considerablemente. Por consiguiente, existe una demanda de una composición de pigmento que sea una combinación de pigmentos, capaz de producir un tono parecido al deseado y solo provoque un cambio pequeño en el tono con las fluctuaciones en la temperatura de calentamiento.

45 En los últimos años, se ha requerido intensamente que los productos plásticos sean seguros para el medio ambiente mediante su capacidad para minimizar la generación de gases tóxicos, por ejemplo, dioxinas, durante la combustión, y se están realizando esfuerzos para reducir el contenido de halógeno en los productos, por ejemplo, a 5.000 ppm o menos. En particular, respecto de los productos plásticos para las carcasas de los aparatos electrónicos tales como ordenadores personales, la norma 61249-2-21, etc. de la IEC ha exigido un contenido de halógeno de 1.500 ppm o menos. Por lo tanto, cuando se usa un pigmento orgánico común en lugar de negro de humo, con frecuencia ocurre que la cantidad de halógenos presente en el pigmento ya excede el valor exigido.

50 Por lo tanto, se desea intensamente la eliminación de halógenos de los pigmentos orgánicos para uso en productos de plástico coloreado. Mientras tanto, se dice que los sustituyentes de halógeno en la estructura molecular de un pigmento orgánico mejora las propiedades de solidez del pigmento (fotoestabilidad y resistencia al calor). Debido a esto, el uso de pigmentos que no comprenden ningún sustituyente de halógeno o similar es apto para que sea acompañado por un cambio de color durante una operación de moldeo a alta temperatura porque los pigmentos sufren descomposición térmica, cambio en su estructura cristalina, etc. Por lo tanto, no es fácil seleccionar una pluralidad de pigmentos libres de halógeno para obtener un tono deseado sin deteriorar sus propiedades de solidez. Además, incluso cuando el sustituyente de halógeno y el ión de halógeno fueran capaces de ser eliminados de la estructura molecular del pigmento, las etapas de producción del pigmento incluyen muchas etapas en las que los halógenos son propensos a permanecer. Por ejemplo, los productos secundarios pueden permanecer después de la síntesis, y los halógenos pueden permanecer después de la etapa de dispersión por trituración de sal. En los casos

en los que el pigmento en dicho estado se aglomera y se solidifica, resulta difícil eliminar los halógenos confinados en él. La eliminación de dichas trazas de halógenos es un factor clave en el aumento del coste.

5 Aunque se han realizado muchos esfuerzos para producir pigmentos orgánicos libres de halógeno por estas razones, aún no se ha encontrado una combinación de pigmentos orgánicos que tenga propiedades eléctricas satisfactorias y alta solidez al calor, que pueda colorear resinas en un tono negro parecido al que se obtiene con negro de humo, y que posibilite una reducción en el coste.

El documento EP 0 937 724 A1 describe compuestos de perileno y su uso como dispersantes pigmentarios.

10 El documento EP 1 217 045 A1 describe una composición de pigmento verde que comprende una mezcla de pigmento azul libre de halógeno y un pigmento amarillo libre de halógeno y un derivado de pigmento libre de halógeno.

El documento EP 1 106 656 A1 describe un proceso para preparar una composición de pigmento verde que no contiene halógeno en la que se someten un pigmento azul libre de halógeno y un pigmento amarillo libre de halógeno a un proceso de atomización en mezcla.

15 El documento JP 1998-0238889 describe un pigmento verde producido por la combinación de un pigmento amarillo libre de halógeno y un pigmento azul libre de halógeno donde la mezcla es útil para producir pinturas y tintas.

El documento JP 2000-007974 describe una composición de tinta verde para imprimir una placa de circuito con un pigmento para colorear libre de halógeno.

### Compendio de la invención

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar una combinación de pigmentos que sea excelente en términos de propiedades eléctricas que incluya propiedades de aislamiento eléctrico y seguridad medioambiental, que tenga un tono parecido al del negro de humo y que aporte una alta resistencia de coloreado. Otro objeto de la invención es proporcionar una combinación de pigmentos que sea excelente en términos de propiedades tales como resistencia al calor además de las propiedades arriba mencionadas.

Otros objetos de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción.

25 En vista de las presentes circunstancias arriba descritas, los inventores de la presente memoria llevaron a cabo amplios estudios para resolver las desventajas de la técnica anterior. Como resultado de ello, los inventores han desarrollado las siguientes directrices generales para realizar los objetos de la invención.

(1) El contenido de halógeno permisible en los productos plásticos, como norma tentativa según la 61249-2-21 de la IEC es de 900 ppm o menos para el cloro, 900 ppm o menos para el bromo y 1.500 ppm o menos para la suma de cloro y bromo. Sin embargo, no se muestra el contenido de halógeno permisible (valor de concentración) para los componentes de los productos. Por ende, se estimó una concentración de halógeno permisible para los pigmentos. Suponiendo que el contenido de halógeno permisible de un producto resinoso es de 1.500 ppm, la cantidad de un pigmento orgánico adicionada a la resina es de 1% en peso, y la concentración de halógeno permisible atribuible al pigmento orgánico es de aproximadamente tres veces la proporción del pigmento en la resina, entonces, la concentración de halógeno atribuible al pigmento en la mezcla de pigmento/resina es de 45 ppm ( $1.500 \times 0,01 \times 3 = 45$ ). A saber, una concentración de halógeno permisible en los pigmentos orgánicos como materia prima colorante es de 4.500 ppm ( $45 \times 100$ ) o de aproximadamente 5.000 ppm como norma tentativa.

(2) Para que los pigmentos colorantes tengan un contenido de halógeno reducido de 5.000 ppm o menos, todos los pigmentos principales que se van a usar deben tener una estructura molecular que no contiene halógeno. Sin embargo, cuando los sustituyentes de halógeno son eliminados de los mismos, se teme que pueda reducirse la resistencia al calor de los pigmentos.

(3) Por lo tanto se selecciona un pigmento de ftalocianina, que es un pigmento conocido que no contiene halógeno en la estructura molecular y que tiene una solidez al calor satisfactoria como primer pigmento, y esto facilita la evaluación para la selección del segundo y del tercer pigmento que se va a usar en combinación con el mismo.

50 En base a las ideas mostradas más arriba, se reunió una gran cantidad de pigmentos que no contiene halógeno en sus estructuras moleculares y se examinó cada pigmento para comprobar su contenido de halógeno. Al seleccionar una pluralidad de pigmentos entre estos pigmentos, pudo obtenerse una combinación de pigmentos capaces de exhibir un color negro muy parecido al tono del negro de humo y con una intensidad de coloreado alta, y así, se logró la invención. Además, también se determinaron las temperaturas de resistencia al calor de los pigmentos a partir de la dependencia de la temperatura del tono de las dispersiones de resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877, y también se descubrieron los requisitos adecuados para obtener una alta resistencia al calor.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a:

## ES 2 639 721 T3

- 5 1. Una composición de pigmento que comprende una pluralidad de pigmentos orgánicos P1 y P2 como componentes esenciales y que opcionalmente comprende, además, un tercer pigmento P3, siendo el primer pigmento P1 al menos un pigmento de ftalocianina, siendo el segundo pigmento P2 al menos un pigmento seleccionado entre pigmentos de perileno, en donde el pigmento de perileno es el I.C. (índice de color) pigmento rojo 149 y/o I.C. pigmento rojo 179 y siendo cada uno de los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 un pigmento que no contiene halógeno en su estructura molecular;
- 10 2. Una composición de pigmento según se lo establece en el punto 1 anterior, en donde el pigmento orgánico P1 es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en I.C. pigmento azul 15; I.C. pigmento azul 15:1; I.C. pigmento azul 15:2; I.C. pigmento azul 15:3; I.C. pigmento azul 15:4; I.C. pigmento azul 15:5; I.C. pigmento azul 15:6; e I.C. pigmento azul 16;
- 15 3. Una composición de pigmento según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 1 y 2 anteriores, en donde el pigmento orgánico P3 es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en pigmentos azo, pigmentos de perinona, pigmentos de quinacridona y pigmentos de antraquinona;
- 15 4. Una composición de pigmento según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 1 a 3 anteriores, en donde el segundo pigmento orgánico P2 es al menos un pigmento de perileno y la relación en peso entre el primer pigmento orgánico P1, el segundo pigmento orgánico P2 y el tercer pigmento orgánico P3 es de (10-80):(50-10):(50-10);
- 20 5. Una composición de pigmento según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 1 a 4 anteriores, en donde el contenido total de halógenos presentes en los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 como impurezas, según se determina por cromatografía iónica, es de 5.000 ppm o menos;
- 25 6. Una composición de pigmento según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 1 a 5 anteriores, en donde los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 tienen una temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877 de 260°C o más;
- 25 7. Uso de una pluralidad de pigmentos orgánicos P1 y P2 como ingredientes esenciales y opcionalmente un tercer pigmento P3 para dar un negro de resina, y siendo cada uno de los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 un pigmento que no contiene halógeno en su estructura molecular, y son los descritos con anterioridad;
- 30 8. Una mezcla de pigmento/resina que puede obtenerse por mezclado en estado fundido de una composición de pigmento según uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores con una resina, y luego, moldeando la mezcla;
- 30 9. Una mezcla de pigmento/resina que puede obtenerse por mezclado en estado fundido de pélets de resina que comprende un primer pigmento orgánico P1, pélets de resina que comprenden un segundo pigmento orgánico P2, y opcionalmente, pélets de resina que comprenden un tercer pigmento orgánico P3, juntos, y después moldeo de la mezcla, y siendo cada uno de los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 un pigmento que no contiene halógeno en su estructura molecular, y son los descritos con anterioridad;
- 35 10. Una mezcla de pigmento/resina según se lo establece en el punto 9 anterior, en donde el pigmento orgánico P1 es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en I.C. pigmento azul 15; I.C. pigmento azul 15:1; I.C. pigmento azul 15:2; I.C. pigmento azul 15:3; I.C. pigmento azul 15:4; I.C. pigmento azul 15:5; I.C. pigmento azul 15:6; y I.C. pigmento azul 16;
- 40 11. Una mezcla de pigmento/resina según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 9 y 10 anteriores, en donde la relación en peso entre el primer pigmento orgánico P1, el segundo pigmento orgánico P2 y el tercer pigmento orgánico P3 es de (10-80):(50-10):(50-10);
- 45 12. Una mezcla de pigmento/resina según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 9 a 11 anteriores, en donde el contenido total de halógenos presentes en los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 como impurezas, según se determina por cromatografía iónica, es de 5.000 ppm o menos;
- 45 13. Una mezcla de pigmento/resina según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 9 a 12 anteriores, en donde los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 tienen una temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877 de 260°C o más;
- 50 14. Una mezcla de pigmento/resina según se lo establece en uno cualquiera de los puntos 8 a 13 anteriores, en donde la resina se selecciona entre el grupo que consiste en homopolímeros y copolímeros de una olefina, tales como etileno o propileno, butadieno, un (met)acrilato, estireno, acrilonitrilo, o similares, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliacetales, polisulfonas, óxidos de polifenileno, sulfonas de poliéter, policicloolefinas, resinas de silicona, fluororesinas y ácidos polilácticos; y
- 50 15. Una pieza eléctrica moldeada que comprende una mezcla de pigmento/resina según uno cualquiera de los puntos 8 a 14 anteriores.

Según la presente invención, la combinación de una pluralidad de pigmentos orgánicos específicos seleccionados

provoca los siguientes efectos: dado que los pigmentos orgánicos son usados en lugar de negro de humo, los productos resinosos coloreados son excelentes en términos de propiedades eléctricas, incluyendo propiedades de aislamiento eléctrico; dado que los pigmentos sustancialmente no contienen halógeno, la seguridad medioambiental es excelente; y la combinación de pigmentos puede producir un tono, por ejemplo negro, parecido al del negro de humo y con una alta resistencia a la coloración. Además, es posible lograr estabilidad térmica durante el moldeo de la resina y transparencia a la radiación infrarroja.

### Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra una relación entre el contenido de halógeno y la temperatura de resistencia al calor en pigmentos para los que se han determinado los valores precisos del contenido de halógeno respectivo.

### 10 Mejor forma de llevar a cabo la invención

A continuación se describirá en detalle la invención.

La expresión "composición de pigmento" de la invención hace referencia a una composición de una pluralidad de pigmentos que difieren en tono, estando la composición dispersada en una resina antes de su uso en aplicaciones de coloración. En la presente invención, los pigmentos no tienen que estar previamente mezclados entre sí para formar una composición, y pueden ser dispersados por separado y combinarse en una resina. La expresión "mezcla de pigmento/resina" de la invención hace referencia a una mezcla de resina en la que están dispersos una pluralidad de pigmentos. Existen dos métodos para producir la mezcla de pigmento/resina: un método en el que se mezclan una pluralidad de pigmentos de antemano en una proporción dada y después se mezclan con una resina, y se moldea la mezcla resultante; y un método en el que se mezclan por separado los pigmentos con una resina para preparar pélets monocromáticos respectivos (lotes maestros), siendo mezclados entre sí la pluralidad de pélets de diferentes colores para que se correspondan con un tono dado, y se moldea la mezcla. Pueden usarse ambos métodos.

Es necesario que los pigmentos orgánicos para uso en la invención no contengan átomos de halógeno en sus estructuras moleculares. Aquí, los átomos de halógeno en la estructura molecular incluyen tanto un halógeno introducido como sustituyente como un halógeno introducido como el anión de una estructura de sal. Sin embargo, es posible usar, a los fines de ajustar el tono, etc., una pequeña cantidad de un pigmento que contenga un halógeno en su estructura molecular, siempre que este pigmento no reduzca considerablemente la seguridad medioambiental. Asimismo, es posible usar una pequeña cantidad de negro de humo en combinación con los pigmentos orgánicos, de ser necesario, siempre que los objetos de la invención no se vean perjudicados.

Los pigmentos orgánicos adecuados para su uso en la invención son los pigmentos orgánicos que tienen una temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877 de 260°C o más. Aquí, la temperatura de resistencia al calor según la norma alemana DIN EN 12877 es determinada de la siguiente manera. Se dispersa un pigmento en una resina de polipropileno, y esta dispersión es moldeada para formar una muestra. La muestra se calienta bajo condiciones constantes y se lo examina para comprobar un cambio de tono. Se toma como temperatura de resistencia al calor la temperatura a la que el cambio de tono (diferencia de color) excede un valor de 3. Cuanto más elevada sea la temperatura de resistencia al calor, mayor es la resistencia al calor del pigmento.

Para lograr los objetos de la invención, se usa al menos un pigmento de ftalocianina como primer pigmento orgánico P1. Para satisfacer las propiedades arriba mencionadas necesarias para la invención, se usa al menos un pigmento seleccionado entre el grupo que consiste en I.C. pigmento rojo 149, y/o I.C. pigmento rojo 179 como segundo pigmento orgánico P2, que debe ser usado en combinación con el pigmento de ftalocianina. De estos pigmentos, los pigmentos de perileno son especialmente preferidos como el pigmento orgánico P2. Es especialmente preferido seleccionar un tercer pigmento orgánico P3 entre pigmentos azo, pigmentos de perinona, pigmentos de quinacridona y pigmentos de antraquinona.

Ejemplos de pigmentos de ftalocianina como el primer pigmento orgánico P1 según la invención incluyen I.C. pigmento azul 15; I.C. pigmento azul 15:1; I.C. pigmento azul 15:2; I.C. pigmento azul 15:3; I.C. pigmento azul 15:4; I.C. pigmento azul 15:5; I.C. pigmento azul 15:6; y I.C. pigmento azul 16. Pueden usarse uno o más pigmentos de ftalocianina seleccionados entre estos pigmentos.

Ejemplos de pigmentos azo que pueden usarse como el tercer pigmento orgánico según la invención incluyen I.C. pigmento naranja 64; I.C. pigmento amarillo 180; I.C. pigmento amarillo 181; I.C. pigmento rojo 247; I.C. pigmento amarillo 151; I.C. pigmento amarillo 155; I.C. pigmento amarillo 120; I.C. pigmento naranja 68; I.C. pigmento rojo 185; I.C. pigmento rojo 176; I.C. pigmento rojo 208, y I.C. pigmento violeta 32.

Ejemplos de pigmentos de perinona que pueden usarse como el tercer pigmento orgánico según la invención incluyen I.C. pigmento naranja 43.

55 Ejemplos de pigmentos de quinacridona que pueden usarse como el tercer pigmento orgánico según la invención incluyen I.C. pigmento violeta 19 y I.C. pigmento rojo 122.

Ejemplos de pigmentos de antraquinona que pueden usarse como tercer pigmento orgánico según la invención incluyen I.C. pigmento rojo 177.

5 Una gran cantidad de piezas eléctricas y similares son generalmente negras, y la mayoría de estas se han coloreado convencionalmente con negro de humo. Por consiguiente, incluso en sistemas coloreados con pigmentos orgánicos, es de significativa importancia desde el punto de vista de los diseños del producto, que los productos tengan un tono parecido al que se obtiene con negro de humo. Se prefiere que una composición de pigmento preferida para aplicaciones en las que se requiere de dicho ajuste fino comprenda un pigmento de ftalocianina, un pigmento de perileno y un tercer pigmento orgánico P3. En este caso, la relación en peso entre el pigmento de ftalocianina (P1), el pigmento de perileno (P2) y el otro pigmento orgánico P3 es preferiblemente de (10-80):(50-10):(50-10), en especial preferiblemente de (20-80):(40-10):(40-10). Cuando su relación en peso se encuentra dentro de este intervalo, esta combinación de pigmentos puede dar productos tales como artículos moldeados con un tono mucho más parecido al tono obtenido con el negro de humo.

10 Se prefiere que los pigmentos orgánicos para uso en la invención tengan un contenido total de halógeno que incluya cualquier impureza presente en los pigmentos de 5.000 ppm o menos sobre una base seca. Las impurezas no se limitan a tipos específicos, pero incluyen ingredientes químicos diferentes de los pigmentos necesarios para la invención, es decir, subproductos e ingredientes químicos derivados de materias primas usadas en la síntesis de los pigmentos, sales que se generaron durante la reacción de las materias primas y residuos de los ingredientes que se adicionaron o se retuvieron, por ejemplo, durante la dispersión o el procesamiento del pigmento por trituración de sal o similares. La razón por la que el contenido de halógenos, incluyendo las impurezas, se ajusta a 5.000 ppm o menos es que, también respecto de los halógenos que entran inintencionadamente como impurezas, etc., en los pigmentos, se minimiza el riesgo de amenaza sobre la seguridad medioambiental por combustión, etc. Además, en el caso de las aplicaciones en las que se requiere intensamente la seguridad medioambiental, se prefiere especialmente que el contenido de halógenos que incluyen impurezas sea de 1.000 ppm o menos.

25 No hay un límite inferior particular respecto del contenido de halógeno. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta el coste de la producción de pigmentos, se prefiere que el contenido de halógenos en el pigmento sea de 50 ppm o más sobre una base seca. Esto es debido a que los intentos para reducir la concentración de impurezas del halógeno mezcladas en el pigmento en muchas etapas incluida la síntesis de pigmentos y la trituración de la sal a un valor inferior a 50 ppm da como resultado un aumento considerable en el coste de producción. Además, como muestra la Figura 1, se ha encontrado que se prefiere un contenido de halógeno de 50 ppm o más en términos de la cantidad total de halógeno en la pluralidad de pigmentos desde el punto de vista de la resistencia al calor. Existen varios métodos para determinar el contenido de halógeno en un pigmento, que incluyen un análisis por fluorescencia de rayos X y cromatografía iónica según la norma EN 14582. Sin embargo, se prefiere determinar el contenido de halógeno por cromatografía iónica, con la que es posible una determinación de alta precisión incluso en un intervalo de baja concentración de aproximadamente 100 a 200 ppm.

35 La superficie del pigmento usado en la presente invención puede ser modificada mediante una operación química tal como sulfonación o diazotización, según el propósito y la necesidad. Asimismo, son útiles los pigmentos modificados superficialmente a los que se ha impartido un grupo funcional neutro o con carga o una cadena de polímero, y estos pigmentos modificados superficialmente también son conocidos como pigmentos autodispersantes o pigmentos de injerto.

40 La fluidez de las resinas de polipropileno es evaluada generalmente en términos de índice de flujo en fusión según la norma JIS K7210, y los ensayos se llevan a cabo a una temperatura de 230°C en muchos casos. Por ende, si se usa una resina de polipropileno como materia prima de resina para productos industriales, se prefiere seleccionar y usar pigmentos orgánicos que tienen, como norma tentativa, una temperatura de resistencia al calor de, por ejemplo, 260°C o más, que es superior en 30°C o más que la temperatura de ensayo de 230°C. Esto se debe a que dichos pigmentos son menos afectados por una distribución de temperatura o por fluctuaciones de temperatura durante el moldeo y pueden inhibirse de sufrir un cambio de color o una reducción en la intensidad del coloreado.

45 Dado que muchas resinas de uso general tales como el poliestireno, las resinas ABS, resinas acrílicas y resinas de poliamida tienen índices de flujo en fusión moderados bajo las condiciones de una temperatura de ensayo de aproximadamente 230°C, puede esperarse que los pigmentos con una temperatura de resistencia al calor de 260°C o más según la invención sean pigmentos preferidos para colorear estas resinas.

55 Si debe evitarse incluso una ligera irregularidad de color en los productos, se prefiere seleccionar y combinar pigmentos con una temperatura de resistencia al calor mayor que esa temperatura, por ejemplo 290°C o más, dado que estos pigmentos pueden proporcionar artículos moldeados homogéneos y sin irregularidades en el color. Asimismo, en el caso de las resinas con mayores temperaturas de ablandamiento que el polipropileno, tales como, por ejemplo, policarbonatos y polit(tereftalato de butileno), se prefiere seleccionar y usar pigmentos que tengan, cada uno, una temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma DIN EN 12877 de 260°C o más, especialmente de 290°C o más.

Las resinas de moldeo que pueden utilizarse en la invención se incluyen los homopolímeros y los copolímeros de una olefina, tales como etileno o propileno, butadieno, un (met)acrilato, estireno y acrilonitrilo, resinas AS, resinas

ABS y similares. Las resinas de moldeo incluyen, además, resinas termoplásticas tales como poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliacetales, polisulfonas, óxidos de polifenileno, sulfonas de poliéter, policicloolefinas, resinas de silicona, fluororesinas y resinas biodegradables, por ejemplo ácido poliláctico, y resinas termoendurecibles, tales como resinas de uretano y resinas epoxi.

- 5 En caso de usar resinas como piezas de máquinas y automoción, se requiere, generalmente, una alta resistencia mecánica y una alta resistencia al calor, y por este motivo, los plásticos de ingeniería con una alta temperatura de deformación térmica, tales como las poliamidas y las resinas ABS, son adecuados para ese uso. En caso de usar resinas como piezas eléctricas, es importante no solo la resistencia mecánica sino también las propiedades eléctricas, que incluyen las propiedades de aislamiento eléctrico elevado y resistencia a la carbonización. Son  
10 adecuadas para uso en tales aplicaciones como piezas eléctricas las resinas de poliéster, en particular, las resinas de poliéster aromáticas de alto punto de fusión.

La expresión "resina de poliéster aromática" hace referencia en la presente memoria a una resina de poliéster con anillos aromáticos en unidades contenidas en la cadena de polímero y que es un polímero o un copolímero que puede obtenerse por policondensación de monómeros que incluyen, como componentes principales, un ácido  
15 dicarboxílico aromático y/o un derivado formador de éster del mismo y un diol y/o un derivado formador de éster del mismo.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos incluyen: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido bifenil-2,2'-dicarboxílico, ácido bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilmetan-  
20 4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfon-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilisopropiliden-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,2-bis(fenoxi)etan-4,4'-dicarboxílico, ácido antracén-2,5-dicarboxílico, ácido antracén-2,6-dicarboxílico, ácido p-terfenilén-4,4'-dicarboxílico y ácido piridin-2,5-dicarboxílico. Se prefiere el ácido tereftálico.

Pueden usarse dos o más de estos ácidos dicarboxílicos aromáticos como una mezcla de los mismos. Pueden usarse cantidades menores de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos seleccionados entre ácido adípico, ácido  
25 azelaico, ácido dodecanodioico, ácido sebáico y similares como una mezcla de los mismos con estos ácidos dicarboxílicos aromáticos.

Ejemplos del diol incluyen dioles alifáticos tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, neopentilglicol, 2-metilpropan-1,3-diol, dietilenglicol y trietilenglicol y dioles alicíclicos tales como ciclohexan-1,4-dimetanol. Pueden usarse dos o más de estos dioles como una mezcla de los mismos. Pueden usarse cantidades  
30 menores de uno o más de dioles de cadena larga con un peso molecular medio ponderado de 400 a 6.000, es decir, poli(etilenglicol), poli(1,3-propilenglicol), poli(tetrametilenglicol), etc., como una mezcla de los mismos con los dioles alifáticos y/o alicíclicos.

Ejemplos específicos de los poliésteres aromáticos incluyen: poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(naftalato de etileno), poli(naftalato de butileno), poli(etilen-1,2-bis(fenoxi)etan-4,4'-dicarboxilato) y poli(tereftalato de ciclohexandimetanol), e incluyen, además, copoliésteres tales como poli(isoftalato/tereftalato de etileno), poli(isoftalato/tereftalato de butileno) y poli(isoftalato/decandicarboxilato de butileno). Se prefiere el poli(tereftalato de butileno).  
35

Aunque la composición de pigmento según la invención o los materiales colorantes de la mezcla de pigmento/resina según la invención comprenden pigmentos orgánicos, puede estar presente un colorante orgánico en una proporción menor, de ser necesario. Los pigmentos pueden usarse no solo en forma de polvo seco sino también como torta  
40 prensada en húmedo. Ejemplos de colorantes orgánicos útiles incluyen colorantes reactivos, colorantes ácidos, colorantes solubles en aceite y colorantes dispersos. Sin embargo, se prefiere que estos colorantes no contengan halógeno en sus estructuras moleculares.

Pueden añadirse diversos rellenos inorgánicos, otras resinas tales como PTFE y poliolefinas, diversos ingredientes de elastómero, retardantes de llama, antioxidantes, agentes de meteorización, lubricantes, agentes de liberación, agentes de nucleación, plastificantes, agentes antiestáticos, etc. a la mezcla de pigmento/resina según la invención dependiendo del uso pretendido, siempre que esta adición no debilite las propiedades materiales y las propiedades de aislamiento eléctrico. Sin embargo, se prefiere especialmente que ninguno de estos materiales contenga átomos de halógeno en sus estructuras moleculares.  
45

Ejemplos de materiales de relleno inorgánicos que pueden utilizarse en la invención incluyen los refuerzos fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono y refuerzos en polvo tales como titanato de potasio, carbonato de calcio, borato de cinc, estannato de cinc y óxido de cinc.  
50

La cantidad de relleno inorgánico adicionada puede ser de 10 a 80 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina. Si la cantidad de relleno inorgánico es menor que 10 partes en peso, es difícil obtener artículos moldeados con la suficiente resistencia. Si la cantidad del mismo excede las 80 partes en peso, es difícil obtener una fluidez suficiente para el moldeo por inyección. Desde el punto de vista de un equilibrio entre la resistencia y la fluidez, la cantidad de relleno inorgánico que se debe incorporar es, preferiblemente, de 20 a 75 partes en peso, más preferiblemente de 30 a 70 partes en peso, por 100 partes en peso de la resina termoplástica.  
55

Con respecto a ejemplos específicos de los retardantes de llama que pueden utilizarse en la invención, son adecuados los retardantes de llama de compuesto de fósforo. En particular, se prefieren las sales de metal de ácidos dialquilfosfónicos desde el punto de vista de la ausencia de halógenos en estas sales y también diversos rendimientos que incluyen una mejora en la retardancia de llama y una reducción en la exudación del colorante.

- 5 La cantidad de retardantes de llama adicionado puede ser de 5 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de la resina termoplástica. Si la cantidad de retardantes de llama es menor que 5 partes en peso, es difícil obtener una retardancia de llama suficiente. Las cantidades del mismo que exceden las 40 partes en peso son aptas para dar lugar al deterioro de las propiedades del material.

- 10 No hay limitaciones particulares sobre los procesos para producir la mezcla de pigmento/resina de la invención, y se pueden usar procesos ordinarios satisfactoriamente. Sin embargo, en general, se prefiere el amasado en estado fundido. Los pigmentos según la invención se mezclan con una resina, un auxiliar de dispersión, etc. y los ingredientes se amasan en estado fundido mientras se mezclan, y se hacen pasar a través de un extrusor y se cortan a un tamaño dado para producir pélets. El extrusor puede operarse de forma continua o discontinua. Tal como se lo estableció más arriba, existen estos métodos que se mencionan a continuación para preparar la mezcla de pigmento/resina según la presente invención: un método en el que se mezcla una pluralidad de pigmentos con una resina individualmente en proporciones determinadas con el fin de obtener un tono deseado, o se mezclan con una resina como una composición de pigmento con un tono previamente ajustado, y se amasa la mezcla resultante y se moldea para producir un lote maestro; y un método en el que se mezclan individualmente los pigmentos de colores respectivos y se amasan con una resina, se forman pélets con las mezclas monocromáticas resultantes, se mezcla la pluralidad de pélets monocromáticos de diferentes colores y se funden para dar un tono deseado, y se moldea la mezcla resultante en un producto. Pueden usarse ambos métodos.

- 15 Puede usarse la mezcla de pigmento/resina según la invención como un material de moldeo para las porciones con corriente de las piezas eléctricas para uso, por ejemplo, en acondicionadores de aire, neveras, televisores, aparatos de audio, vehículos a motor, lavadoras, secadoras, etc. Ejemplos de los mismos incluyen interruptores, terminales, bobinas de relé eléctrico y cajas para los mismos, bobinas de alta tensión y cajas para las mismas, y yugos de deflexión de tubo de Braun. En particular, la mezcla de pigmento/resina es útil en los campos en los que se usa la mezcla como parte o miembro con corriente cerca de altas tensiones en una atmósfera de alta temperatura y humedad elevada.

- 20 Además, la mezcla de pigmento/resina según la invención es adecuada, también, para uso en la coloración de varias piezas ópticas. Por ejemplo, la mezcla es adecuada para uso en aplicaciones en las que la transparencia a la radiación infrarroja es necesaria, tales como, por ejemplo, ventanas ópticas que deben disponerse delante de lentes de cámaras infrarrojas y la aplicación en la que, cuando se adhiere por calor una pieza plástica mediante un láser infrarrojo, la trayectoria del haz luminoso a través de la que pasa la luz láser antes de alcanzar la interfaz unión-fusión es coloreada de negro. Alternativamente, la mezcla de pigmento/resina también es adecuada para uso en aplicaciones tales como colorantes para materiales de recubrimiento de aislamiento térmico basadas en la reflexión de la luz solar.

- 25 Otras aplicaciones en las que es adecuada para uso la mezcla de pigmento/resina de la invención incluyen la matriz negra dispuesta en un filtro de color para uso en pantallas de cristal líquido, etc. El filtro de color de una pantalla de cristal líquido es un elemento para separar la luz blanca en los componentes de la luz de los tres colores primarios de R, G y B para obtener imágenes en color, y la matriz negra tiene la función de reducir la luz que atraviesa los intersticios entre los patrones en mosaico R, G y B, lo que resalta el contraste de la imagen. Aunque las matrices negras se han configurado convencionalmente de una capa de recubrimiento de negro de humo, muchos elementos tienen un patrón conductor dispuesto cerca de la capa. Por lo tanto hay casos en los que la conductividad del negro de humo provoca un inconveniente que lleva a una disminución en el rendimiento de la pantalla. Por ello, se desea un colorante con baja conductividad y un tono parecido al de los negros de humo. Además, con frecuencia es el caso en el que se lleva a cabo un tratamiento de horneado de larga duración a alrededor de 100°C a 280°C en la etapa de producción de un filtro de color, y la composición de pigmento de la invención es adecuada para uso en dicha aplicación.

- 30 Respecto de aplicaciones para la formación de imágenes de la composición de pigmento o de la combinación de pigmentos según la invención, la composición o la combinación es útil como elemento formador de imágenes para tintas electrónicas o papel electrónico y como un colorante para tóneres de copiadoras, impresoras, etc., además de la aplicación del filtro de color descrita más arriba.

### Ejemplos

- 35 A continuación se describirá la invención en mayor detalle con referencia a los Ejemplos y a los Ejemplos comparativos, pero la invención no debería ser interpretada como limitada a los siguientes ejemplos.

A continuación se muestran métodos para preparar las mezclas de pigmento/resina y las muestras de ensayo usadas en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos. Se evaluaron las muestras obtenidas mediante métodos de evaluación descritos en la última parte de los Ejemplos.

(Selección de pigmentos)

5 Se reunió un gran número de pigmentos que no contenían que no contiene halógeno en sus estructuras moleculares y que tenían una concentración de impurezas que contienen halógeno reducida a 5.000 ppm o menos, por ejemplo, usando materias primas seleccionadas en la etapa de producción o llevando a cabo una limpieza de precisión en la etapa final. Estos pigmentos se examinaron para comprobar su temperatura de resistencia al calor. Mientras se usaron estas temperaturas como medida, se buscaron composiciones de pigmento con las que se pudieran cumplir los objetos de la invención.

(Preparación de composiciones de pigmento)

10 Los pigmentos P1 y P2 y opcionalmente el pigmento P3, que se describen en los siguientes Ejemplos, se mezclaron entre sí en proporciones en peso tal como se muestra en estos ejemplos para preparar composiciones de pigmento.

(Preparación de lotes maestro de pigmento/resina y piezas de ensayo)

15 Se pesaron 20 partes de una composición de pigmento (colorante) y 30 partes de una cera (Licowax 520, marca registrada, fabricada por Clariant K.K.) en una botella de vidrio y se mezclaron. Se calentó la mezcla a 150°C durante 30 minutos y luego se mezcló en forma homogénea con una espátula. Se trituró esta mezcla durante 3 minutos en una trituradora fabricada por IKA K.K. para obtener una cera base. Se mezclaron a mediante mezclado a mano 10 partes de esta cera base con 790 partes de una resina de polipropileno (nombre comercial: Noblen W101; fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; con una velocidad de flujo en fusión de 9 g/10 min a 230°C). Se pasó la mezcla tres veces por un extrusor de tornillo doble (fabricado por TPIC Co., Ltd.; a una temperatura de calentador de 230°C) para dispersar los pigmentos. Se enfrió la mezcla resultante con agua y luego se cortó con un cúter para obtener un lote maestro con una concentración de pigmento de 0,5%. El lote maestro se moldeó por inyección a una temperatura de procesamiento de 230°C con una máquina de moldeo por inyección (fabricada por Sanjo Seiki Co., Ltd.) para obtener piezas de ensayo coloreadas.

Ejemplo 1

25 Se usó PV Fast Blue BG (I.C. pigmento azul 15:3; fabricado por Clariant K.K.) como pigmento P1, PV Fast Red B (I.C. pigmento rojo 149; fabricado por Clariant K.K.) como pigmento P2, y PV Fast Yellow HG (I.C. pigmento amarillo 180; fabricado por Clariant K.K.) como pigmento P3. Al usar estos pigmentos en una relación en peso (P1:P2:P3) de 20:40:40, se obtuvo un lote maestro de pigmento/resina según el procedimiento descrito más arriba bajo en Preparación de los lotes maestro de pigmento/resina y piezas de ensayo. Al usar el lote maestro Ejemplo 1, se formaron las piezas de ensayo mediante el método descrito más arriba. Se evaluaron las piezas de ensayo mediante métodos que serán descritos más abajo, y los resultados de los mismos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2 y 3

35 Las piezas de ensayo se formaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió la relación en peso de P1, P2 y P3 en el Ejemplo 1 a 40:30:30 (Ejemplo 2) y a 70:15:15 (Ejemplo 3). Los resultados de la evaluación de las mismas se muestran en la Tabla 1. Además, con respecto al Ejemplo 2, los datos de la medición de resistencia al calor se muestran en la Tabla 3, los datos sobre la transmitancia infrarroja en la Tabla 4, las características de la resistencia eléctrica en la Tabla 5 y los resultados de la evaluación del contenido de halógeno en la Tabla 6; estos resultados se muestran junto con los del Ejemplo comparativo 1 (se usó pigmento de negro de humo), etc. para su comparación.

Ejemplo 4

40 Las muestras que se iban a evaluar se formaron usando el mismo método y condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se reemplazó el PV Fast Yellow HG (I.C. pigmento amarillo 180, fabricado por Clariant K.K.) como pigmento P3 por PV Fast Yellow H3R (I.C. pigmento amarillo 181, fabricado por Clariant K.K.). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

45 Las muestras que se iban a evaluar se formaron usando el mismo método y las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se reemplazó el PV Fast Yellow HG (I.C. pigmento amarillo 180, fabricado por Clariant K.K.) como pigmento P3 por PV Fast Orange H2GL (I.C. pigmento naranja 64, fabricado por Clariant K.K.). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

50 Las muestras que se iban a evaluar se formaron usando el mismo método y las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se reemplazó el PV Fast Blue BG (I.C. pigmento azul 15:3, fabricado por Clariant K.K.) como pigmento P1 por PV Fast Blue A4R (I.C. pigmento azul 15:1, fabricado por Clariant K.K.). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

5 Las muestras que se iban a evaluar se formaron usando el mismo método y las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se reemplazó el PV Fast Yellow HG (I.C. pigmento amarillo 180, fabricado por Clariant K.K.) como pigmento P3 por PV Fast Orange GRL (I.C. pigmento naranja 43, fabricado por Clariant K.K.). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

10 Al usar negro de humo (Color Black FW200; I.C. pigmento negro 7, fabricado por Orion GmbH) como pigmento negro en una cantidad de adición de 20 partes, se formaron las muestras que se iban a evaluar según el procedimiento descrito más arriba en Preparación de las mezclas madre de pigmento/resina y piezas de ensayo. Se evaluaron las muestras. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Además, las Tablas 4 y 5 muestran la transparencia a radiaciones infrarrojas y las características de la resistencia eléctrica de las mismas, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2

15 Se formaron las muestras que se iban a evaluar usando el mismo método y las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se usó PV Fast Blue BG (I.C. pigmento azul15:3, fabricado por Clariant K.K.) como P1 y que se usaron PV Fast Red D3G (I.C. pigmento rojo 254, fabricado por Clariant K.K.; que contiene sustituyente de halógeno; con contenido de halógeno, de aproximadamente 200.000 ppm) y PV Fast Green GNX (I.C. pigmento verde 7, fabricado por Clariant K.K.; que contiene un sustituyente de halógeno, con contenido de halógeno, de aproximadamente 450.000 ppm) como P2. Se evaluaron las muestras, y los resultados de las mismas se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

25 Se formaron las muestras que se iban a evaluar usando el mismo método y las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se usó PV Fast Blue BG (I.C. pigmento azul15:3, fabricado por Clariant K.K.) como P1 y que se usaron Graphitol Carmine F3RK70 (I.C. pigmento rojo 170, fabricado por Clariant K.K.) y Graphitol Yellow H2R (I.C. pigmento amarillo 139, fabricado por Clariant K.K.) como P2 y P3, respectivamente. Se evaluaron las muestras, y los resultados de las mismas se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

30 Se formaron las muestras que se iban a evaluar usando el mismo método y las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se usó PV Fast Blue BG (I.C. pigmento azul15:3, fabricado por Clariant K.K.) como P1 y que se usaron PV Fast Red B (I.C. pigmento rojo 149, fabricado por Clariant K.K.) y Graphitol Yellow H2R (I.C. pigmento amarillo 139, fabricado por Clariant K.K.) como P2 y P3, respectivamente. Se evaluaron las muestras, y los resultados de las mismas se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

35 Se formaron las muestras que se iban a evaluar usando el mismo método y las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, salvo que se usó PV Fast Blue BG (I.C. pigmento azul15:3, fabricado por Clariant K.K.) como P1 y que se usaron Graphitol Carmine F3RK70 (I.C. pigmento rojo 170, fabricado por Clariant K.K.) y PV Fast Yellow HG (I.C. pigmento amarillo 180) como P2 y P3, respectivamente. Se evaluaron las muestras, y los resultados de las mismas se muestran en la Tabla 2.

40 La Tabla 3 muestra el nombre comercial, el número de I.C., la temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877 y el contenido de halógenos incluyendo impurezas en cada pigmento orgánico usado en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos.

A continuación, aparecen los resúmenes de las Tablas 1 a 6.

<Tabla 1>

45 Respecto de las muestras que varían en los tipos de pigmentos y relaciones de P1, P2 y P3, la Tabla 1 muestra los resultados de las mediciones de diferencia de color e intensidad de color de las muestras moldeadas (mezclas de pigmento/resina), usando el Ejemplo comparativo 1 como control en el que se usó pigmento de negro de humo. Puede verse que se obtienen resultados favorables en una relación en peso entre P1:P2:P3 de (20-70):(15-40):(15-40), especialmente (30-50):(25-35):(25-35), con una dE de 2 o menos y una intensidad de color de 90% o más.

<Tabla 2>

50 A partir de los datos de las mediciones con varias temperaturas de resistencia al calor de dispersiones en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877, puede verse que, cuando se usan en combinación pigmentos con alta resistencia al calor, la resistencia al calor de la mezcla de pigmento/resina también mejora en

consecuencia. Una combinación comprendida solamente por pigmentos con una temperatura de resistencia al calor de 260°C o más (Ejemplo 7) provocó una dE de 3 o menos incluso a 300°C o más, y a partir de ella pueden obtenerse productos reducidos en irregularidad de color mediante el moldeo a aproximadamente 230°C. Por consiguiente, puede esperarse una mejora en el rendimiento. Cuando se produce una composición de pigmento solamente a partir de pigmentos con una alta temperatura de resistencia al calor tan elevada como 290°C o más, esta composición muestra un cambio de color extremadamente pequeño aún cuando se calienta a 300°C. El Ejemplo comparativo 2 es una mezcla de pigmento/resina que comprende pigmentos con un alto contenido de halógeno en combinación y muestra un cambio de diferencia de color extremadamente pequeño incluso cuando se calienta a 300°C, pero esta mezcla tiene un alto contenido de halógeno y no es preferible en términos de seguridad medioambiental.

<Tabla 3>

La Tabla 3 muestra el nombre comercial, el número de I.C., la temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877 y el contenido de halógenos incluyendo impurezas en cada pigmento orgánico usado en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos. Además, la Tabla 3 muestra el contenido de halógeno en cada polvo de pigmento tal como se mide por cromatografía iónica bajo las condiciones según la norma alemana DE EN 14582. La descripción " $\leq 5.000$  ppm" usada para el contenido de halógeno en la tabla es una cita textual del valor nominal dado por el fabricante.

<Tabla 4>

La Tabla 4 es un ejemplo de datos que demuestran que el uso de los pigmentos orgánicos según la invención es más eficaz para mejorar la transparencia a radiaciones infrarrojas que el negro de humo.

<Tabla 5>

La Tabla 5 muestra ejemplarmente la resistencia en volumen de los pigmentos según la presente invención, y demuestra que los pigmentos tienen una resistencia específica mucho mayor que la del pigmento de negro de humo y exhibe propiedades como un aislante. Al usar la combinación de pigmentos según la invención, la posibilidad de que una resina moldeada pueda ocasionar inconvenientes debido a un fallo en el aislamiento eléctrico de la misma es pequeña. Incluso si los pigmentos estuvieran expuestos en la superficie del aislante, los propios pigmentos orgánicos mismos tendrían una alta resistencia y por tanto, la posibilidad de que dichos pigmentos funcionasen como un electrodo de descarga sería pequeña. Por tanto puede mejorarse la resistencia a la carbonización.

<Tabla 6>

La Tabla 6 muestra ejemplarmente el contenido de halógeno en los pigmentos orgánicos según la invención. Los datos del Ejemplo comparativo 2 en el que se usaron pigmentos con un sustituyente de cloro, son atribuibles al cloro, y este contenido de halógeno excede considerablemente el límite superior del contenido de cloro permisible de 900 ppm según la norma 61249-2-21 de la IEC. El Ejemplo 2, en el que se usó una combinación de pigmentos según la invención, muestra que el contenido de halógeno es de aproximadamente 200 ppm, y también es posible elevar la densidad del color.

<FIG. 1>

La Figura 1 muestra una relación entre el contenido de halógeno y la temperatura de resistencia al calor en los pigmentos que, entre los pigmentos mostrados en la Tabla 3, tienen valores medidos precisos de sus contenidos de halógeno. En la gama de los Ejemplos, hay una tendencia a que reducir la temperatura de resistencia al calor al reducir el contenido de halógeno. La razón de esto no es clara, y no se puede prever el comportamiento de otros pigmentos orgánicos. Sin embargo, respecto de aquellos pigmentos preferibles para uso en la invención, se espera que, en el caso de moldeo por fusión a, por ejemplo, 230°C, es preferible que los pigmentos tengan un contenido de halógeno de 50 ppm o más. En la Figura 1, los datos de un pigmento orgánico I.C. pigmento rojo 247 (fabricado por Clariant K.K., nombre comercial: PV Fast Red HB, temperatura de resistencia al calor: 290°C, contenido de halógeno: 309 ppm), que no se usó en ninguno de los Ejemplos ni en los Ejemplos comparativos, también son mostrados por referencia.

(Método para evaluar el tono y la intensidad de color)

Respecto de las piezas de ensayo formadas, se midió el color usando un espectrofotómetro [SPECTRA FLASH SF 600 (fabricado por Datacolor International Ltd.)] con iluminante D65 como fuente de luz para la medición y con un ángulo de visión de 10° y se evaluaron cuantitativamente la diferencia de color (dE) y la intensidad de color (%). El tono se basa en la definición de sistema de color normalizada por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE). La intensidad de color se calcula a partir de la integración de las reflectancias espectrales determinadas en la región de luz visible. Se usó un pigmento de negro de humo como control (Ejemplo comparativo 1). En esta evaluación, las piezas de ensayo con una diferencia de color (dE) de 2,00 o menos y una intensidad de color (%) de 90 o más, en comparación con el pigmento de negro de humo (Ejemplo comparativo 1), fueron calificadas como satisfactorias en términos de características de color.

(Evaluación de la resistencia al calor)

- 5 Se llevó a cabo la evaluación según la norma DIN EN 12877. Se usaron los lotes maestro de pigmento/resina producidos usando las composiciones de pigmentos de la invención, y los lotes maestro se fundieron a distintas temperaturas, mantenidos en cada intervalo de temperatura durante un tiempo de residencia de 5 minutos, y después se moldearon por inyección para producir placas moldeadas. Se examinaron estas placas para observar la diferencia de color ( $dE^*ab$ ) con un espectrofotómetro [SPECTRA FLASH SF600 (fabricado por Datacolor International Ltd.)]. Las placas con una  $dE$  de menos de 3 fueron calificadas como satisfactorias. Los valores de las mismas se muestran en la Tabla 2.

(Determinación de la transmitancia de la radiación infrarroja)

- 10 Se dispersaron 0,05 g de un pigmento y 100 g de una resina de PVC (Vinnolit S 4170, fabricada por Vinnolit GmbH) a 130°C durante 5 minutos con una trituradora de dos rodillos (fabricada por Nishimura Koki Co., Ltd.) y después se prensaron a 170°C con una prensa en caliente para formar una lámina de 1 mm. Se examinó la lámina formada para observar su transmitancia de radiación infrarroja a 800 nm con un espectrofotómetro UV-3600 de las regiones ultravioleta/visible/del infrarrojo cercano (fabricado por Shimadzu Corp.). Se determinó la transmitancia de la misma respecto de la transmitancia de una lámina de resina de PVC solamente, que fue considerada como 100%. Los valores de las mismas se muestran en la Tabla 4.
- 15

(Medición de la resistencia eléctrica)

- 20 Se cargó una celda de medición con los pigmentos y se examinó su resistividad en volumen con un resistímetro para polvos (fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.) bajo una carga de 15 N. Los valores de los mismos se muestran en la Tabla 5.

(Determinación del contenido de halógeno)

- 25 El análisis se llevó a cabo mediante un análisis de halógeno mediante combustión por bomba de oxígeno según la norma EN 14582. Una mezcla de pigmento/resina que contenía una resina se quemó en un recipiente cerrado con gas oxígeno y se analizaron las cenizas resultantes por cromatografía iónica. En el Ejemplo, se muestra el valor medido obtenido mediante el análisis para determinar la presencia de cloro solamente. El contenido de halógeno en los pigmentos se obtuvo restando el valor medido (antecedente) para una muestra, de la que solamente se habían excluido los pigmentos, del valor medido para la mezcla de pigmento/resina.

Tabla 1. Medición del tono

	Pigmentos					Resultados de la evaluación	
	Peso del negro de humo (partes)	Proporción en peso del pigmento P1 de ftalocianina (partes)	Proporción en peso del pigmento P2 de perileno (partes)	Proporción en peso del pigmento P3 azo (partes)	Diferencia de color (dE) 2,00 o menos	Intensidad de color (%) 90 o más	
Ejemplo 1	-	20 (PBI 15:3)	40 (PR 149)	40 (PY180)	1,29	94	
Ejemplo 2	-	40 (PBI 15:3)	30 (PR 149)	30 (PY 180)	0,98	95	
Ejemplo 3	-	70 (PBM 5:3)	15 (PR 149)	15 (PY180)	1,89	97	
Ejemplo 4		40 (PBM 5:3)	30 (PR 149)	30 (PY181)	0,90	97	
Ejemplo 5		40 (PBI 15:3)	30 (PR 149)	30 (PO 64)	1,60	95	
Ejemplo 6		40 (PBI 15:1)	30 (PR 149)	30 (PY180)	1,90	94	
Ejemplo 7		40 (PBI 15:3)	30 (PR 149)	30 (PO 43)	1,95	90	
Ejemplo comparativo 1	100	-	-	-	-	100	
Ejemplo comparativo 2		40 (PBI 15:3)	30 (PR 254) (dicetopirrolpirrol)	30 (PG 7) (ftalocianina)	1,83	95	

Tabla 2. Determinación de la resistencia al calor

Temperatura de residencia	Pigmento(s) usado(s) con una temperatura de resistencia menor que 260 °C	Diferencia de color (dE)		
		240°C	260°C	280°C 300°C
Ejemplo comparativo 2	Ninguno (se usaron pigmentos que contenían sustituyente de halógeno)	0,33	0,51	0,79 0,88
Ejemplo comparativo 3	PR 170 (250°C o menos) PY 139 (240°C o menos)	2,10	3,56	9,87 12,52
Ejemplo comparativo 4	PY 139 (240°C o menos)	1,20	2,12	3,43 5,29
Ejemplo comparativo 5	PR 170 (250°C o menos)	1,90	2,34	4,48 6,35
Ejemplo 2	Ninguno (290°C o más)	0,64	0,84	0,89 1,01
Ejemplo 7	Ninguno (260°C o más)	0,77	1,02	2,43 2,97

Tabla 3. Resistencia al calor y contenido de halógeno (base en seco) de cada pigmento

Nombre del pigmento	I.C.	Resistencia al calor (temperatura a la que la dE es de 3,0 o más)	Contenido de halógeno en el pigmento; ppm
PV Fast Blue BG	PB 15:3	300°C o más	2.052
PV Fast Blue A4R	PB 15:1	300°C o más	900
PV Fast Red B	PR 149	300°C o más	≤ 5.000
PV Fast Yellow HG	PY 180	290 °C	873
PV Fast Yellow H3R	PY 181	300 °C o más	≤ 5.000
PV Fast Orange H2GL	PO 64	300°C o más	≤ 5.000
PV Fast Red HB	PR 247	290°C	309
PV Fast Orange GRL	PO 43	260°C	≤ 5.000
PV Fast Green GNX	PG 7	300°C o más	aproximadamente 450.000
PV Fast Red D3G	PR 254	300°C o más	aproximadamente 200.000
Graphtol Carmine F3RK70	PR 170	250°C	80
Graphtol Yellow H2R	PY 139	240°C	≤ 50

Tabla 4. Determinación de la transmitancia de la radiación infrarroja

	<b>Porcentaje de transmitancia de la radiación infrarroja (800 nm)</b>
Ejemplo comparativo 1	23,9 %
Ejemplo 2	93,5 %

Tabla 5. Medición de la resistencia eléctrica

	<b>Resistencia específica en volumen Q-cm</b>
Ejemplo comparativo 1	$3,3 \times 10^{-2}$
Ejemplo 2	$1,7 \times 10^{14}$

5 Tabla 6. Contenido de halógeno

	<b>Contenido de halógeno (cloro) ppm</b>
Ejemplo comparativo 2	1.215
Ejemplo 2	200 o menos
(Concentración de cloro permisible: 900 ppm)	

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición de pigmento que comprende una pluralidad de pigmentos orgánicos P1 y P2 como componentes esenciales y que comprende opcionalmente además un tercer pigmento P3, siendo el primer pigmento P1 al menos un pigmento de ftalocianina, siendo el segundo pigmento P2 al menos un pigmento seleccionado entre pigmentos de perileno, y en donde el pigmento de perileno es I.C. pigmento rojo 149 y/o I.C. pigmento rojo 179, y siendo cada uno de los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 un pigmento que no contiene halógeno en su estructura molecular.
- 10 **2.** Una composición de pigmento según la reivindicación 1, en donde el pigmento orgánico P1 es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en I.C. pigmento azul 15, I.C. pigmento azul 15:1, I.C. pigmento azul 15:2, I.C. pigmento azul 15:3, I.C. pigmento azul 15:4, I.C. pigmento azul 15:5, I.C. pigmento azul 15:6, y I.C. pigmento azul 16.
- 3.** Una composición de pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el pigmento orgánico P3 es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en pigmentos azo, pigmentos de perinona, pigmentos de quinacridona y pigmentos de antraquinona.
- 15 **4.** Una composición de pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación en peso entre el primer pigmento orgánico P1, el segundo pigmento orgánico P2 y el tercer pigmento orgánico P3 es de (10-80):(50-10):(50-10).
- 5.** Una composición de pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido total de halógenos presente en los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 como impurezas, según se determina por cromatografía iónica, es de 5.000 ppm o menos.
- 20 **6.** Una composición de pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 tienen una temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877 de 260°C o más.
- 25 **7.** Uso de una pluralidad de pigmentos orgánicos P1 y P2 como ingredientes esenciales y un tercer pigmento P3 como ingrediente opcional, para proporcionar un negro de resina, y cada uno de los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 es un pigmento que no contiene halógeno en su estructura molecular, y son según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 8.** Una mezcla de pigmento/resina que puede obtenerse por mezclado en estado fundido de una composición de pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con una resina, y después moldear la mezcla.
- 30 **9.** Una mezcla de pigmento/resina que puede obtenerse por mezclado en estado fundido de pélets de resina que comprende un primer pigmento orgánico P1, pélets de resina que comprenden un segundo pigmento orgánico P2, y opcionalmente pélets de resina que comprenden un tercer pigmento orgánico P3, entre sí, y después moldear la mezcla, y siendo cada uno de los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 un pigmento que no contiene halógeno en su estructura molecular y son según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35 **10.** Una mezcla de pigmento/resina según la reivindicación 9, en donde el pigmento orgánico P1 es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en I.C. pigmento azul 15, I.C. pigmento azul 15:1; I.C. pigmento azul 15:2; I.C. pigmento azul 15:3; I.C. pigmento azul 15:4; I.C. pigmento azul 15:5; I.C. pigmento azul 15:6; y I.C. pigmento azul 16.
- 40 **11.** Una mezcla de pigmento/resina según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde la relación en peso entre el primer pigmento orgánico P1, el segundo pigmento orgánico P2 y el tercer pigmento orgánico P3 es de (10-80):(50-10):(50-10).
- 12.** Una mezcla de pigmento/resina según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el contenido total de halógenos presente en los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 como impurezas, según se determina por cromatografía iónica, es de 5.000 ppm o menos.
- 45 **13.** Una mezcla de pigmento/resina según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde los pigmentos orgánicos P1, P2 y P3 tienen una temperatura de resistencia al calor de una dispersión en una resina de polipropileno según la norma alemana DIN EN 12877 de 260°C o más.
- 50 **14.** Una mezcla de pigmento/resina según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en donde la resina se selecciona entre el grupo que consiste en homopolímeros y copolímeros de una olefina, tales como etileno o propileno, butadieno, un (met)acrilato, estireno, acrilonitrilo, o similares, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliacetales, polisulfonas, óxidos de polifenileno, sulfonas de poliéter, policicloolefinas, resinas de silicona, fluororesinas y ácidos polilácticos.
- 15.** Una pieza eléctrica moldeada que comprende una mezcla de pigmento/resina según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14.

Figura 1

