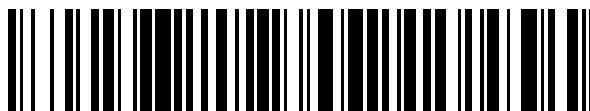


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 803**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)
C09B 45/18 (2006.01)
C09B 45/20 (2006.01)
C09B 45/22 (2006.01)
C09B 67/48 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2016** E 16157095 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017** EP 3072932

54 Título: **Pigmentos azoicos de metal**

30 Prioridad:

23.03.2015 EP 15160251

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

06.03.2018

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**BORST, HANS-ULRICH;
LINKE, FRANK;
FÜLLMANN, HEINZ-JOSEF;
MICHAELIS, STEPHAN;
PFUETZENREUTER, DIRK y
ENDERT, SABINE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 657 803 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

Pigmentos azoicos de metal

5 La presente invención se refiere a nuevos pigmentos azoicos de metal amarillos a base de productos de adición al menos de dos compuestos azoicos de metal, al procedimiento para su producción y a su uso como pigmento amarillo en preparaciones de pigmento.

10 La producción de complejos metálicos a partir de ácido azobarbitúrico con sales de níquel y su uso como pigmentos amarillos se conoce desde hace tiempo y se describe de manera reiterada en la bibliografía (cf. p.ej. W. Herbst, K. Hunger: Industrial Organic Pigments, 3ª edición 2004, pág. 390/397). Se sabe además que estos productos pueden hacerse reaccionar adicionalmente, p.ej. con melamina o derivados de melamina, para mejorar las propiedades de los pigmentos en cuanto a la aplicación, por ejemplo en la coloración de plásticos, barnices y filtros de color para pantallas LCD.

15 Además en la bibliografía se describe que para la adaptación de propiedades del color, excepto sales de níquel también pueden emplearse una o varias sales de metales diferentes. La solicitud EP-A 1 591 489 describe complejos metálicos de compuestos azoicos que contienen como metales aquellos de la serie de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, de los lantánidos así como aluminio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, cobre, níquel y zinc, y dado el caso hierro. Los pigmentos obtenidos presentan un lugar del color diferente en comparación con los complejos puros de níquel-ácido azobarbitúrico.

25 Mediante una ocupación de superficie dirigida del pigmento azoico metálico puede alcanzarse igualmente una mejora de propiedades referentes a la aplicación, especialmente la disminución de la dureza por dispersión como una medida para las propiedades de dispersión del pigmento. Sin embargo, a este procedimiento para la mejora de la dispersabilidad está unida una reducción de la intensidad de color del pigmento que depende directamente de la concentración de los agentes de ocupación.

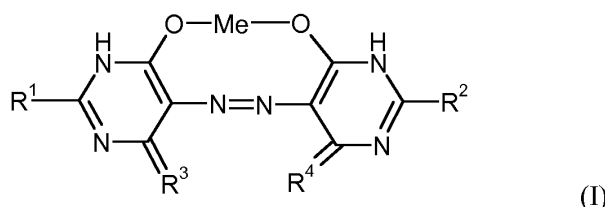
30 Otra posibilidad de la adaptación de propiedades referentes a la aplicación es temperar los complejos de níquel-ácido azobarbitúrico con p.ej. pigmentos preparados con melamina. A esta etapa de procedimiento está unida una variación dirigida del tamaño de partícula de los pigmentos y su superficie específica. Este procedimiento se describe p.ej. en el documento EP-A 0 994 162.

35 Los pigmentos azoicos de metal conocidos por el estado de la técnica necesitan mejorarse aún más en cuanto a sus características de aplicación.

40 Se descubrió que los pigmentos azoicos de metal a base de ácido azobarbitúrico, sales de níquel y melamina y/o derivados de melamina y al menos otra sal metálica diferente a las sales de níquel diferente presentan, sorprendentemente propiedades de dispersión mejoradas con un aumento simultáneo de la intensidad del color. La mejora de estas propiedades posibilita la utilización mejorada de estos productos, entre otros la coloración de plástico y de barnices, para el uso en el chorro de tinta y como componentes de filtros de color para pantallas LCD.

La invención se refiere por lo tanto a pigmentos azoicos de metal, que contienen productos de adición a partir de

45 a) al menos dos compuestos azoicos de metal de fórmula (I), que se diferencian al menos en el ion metálico Me, o sus formas tautoméricas,



50 en la que

R^1 y R^2 independientemente entre sí son OH, NH_2 o NHR^5 ,

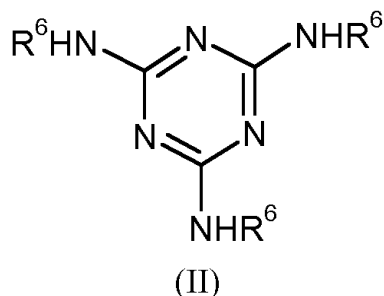
R^3 y R^4 independientemente entre sí son $=O$ o $=NR^5$,

R^5 es hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C_1-C_4 y

55 Me es un ion metálico divalente o trivalente seleccionado de la serie Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} $_{2/3}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} $_{2/3}$, Co^{2+} y Co^{3+} $_{2/3}$,

con la condición de que la cantidad de iones metálicos de la serie Cu^{2+} y Ni^{2+} ascienda de 95 a 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos seleccionada de la serie Zn^{2+} , Al^{3+} $_{2/3}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} $_{2/3}$, Co^{2+} y Co^{3+} $_{2/3}$ asciende de 0

a 5 % en moles, referido en cada caso a un mol de todos los compuestos de fórmula (I),
 y ascendiendo la relación molar de iones metálicos Cu^{2+} a iones metálicos Ni^{2+} en la suma de los compuestos de
 fórmula (I) a 19:1 a 1:19,
 preferentemente 1:9 a 4:1 y de manera particularmente preferente 1:3 a 2:1,
 5 y
 b) al menos un compuesto de fórmula (II)



en la que

10 R^6 es hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ que dado el caso está monosustituido o polisustituido por OH, caracterizados por que poseen una superficie específica de 50 a 200 m^2/g .

Preferiblemente en la fórmula (I) R^1 y R^2 independientemente entre sí son OH, NH_2 o un resto NHR^5 , siendo R^5 hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

15 Preferiblemente en la fórmula (I) R^3 y R^4 independientemente entre sí son =O o $=\text{NR}^5$, siendo R^5 hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

De manera particularmente preferente en la fórmula (I) R^1 y R^2 son OH y R^3 y R^4 son =O.

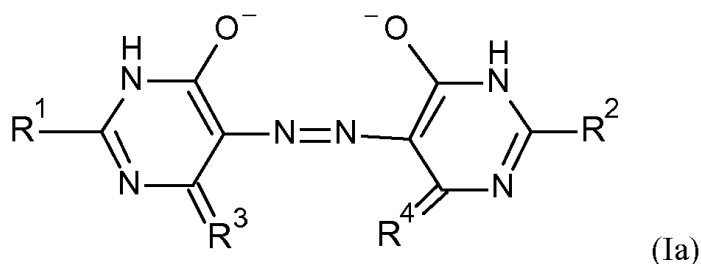
20 Preferiblemente en la fórmula (II) R^6 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ que dado el caso está mono o polisustituido por OH.

De manera particularmente preferente en la fórmula (II) R^6 es hidrógeno.

25 La relación molar de iones metálicos Cu^{2+} a iones metálicos Ni^{2+} en la suma de los compuestos de fórmula (I) asciende 19:1 a 1:19, preferentemente 4:1 a 1:9 y de manera particularmente preferente 2:1 a 1:3.

30 En una forma de realización alternativa la relación molar de iones metálicos Cu^{2+} a iones metálicos Ni^{2+} en la suma de los compuestos de fórmula (I) asciende a 19:1 a 1:5, de manera particularmente preferente a 4:1 a 1:5 y en particular a 2:1 a 1:3.

En el caso de que en la fórmula (I) Me sea un ion metálico trivalente la compensación de carga se realiza mediante una cantidad equivalente de unidades estructurales aniónicas de fórmula (Ia)



en la que

40 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen los significados indicados para fórmula (I).

Preferentemente son pigmentos azoicos de metal los productos de adición contenidos a partir de

a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula indicada anteriormente (I),
 en la que R^1 y R^2 son OH,

45 y
 R^3 y R^4 son =O,

y

Me es un ion metálico divalente o trivalente seleccionado de la serie Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺_{2/3}, Fe²⁺, Fe³⁺_{2/3}, Co²⁺ y Co³⁺_{2/3},

con la condición de que la cantidad de iones metálicos de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺ ascienda de 95 a 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos seleccionada de la serie Zn²⁺, Al³⁺_{2/3}, Fe²⁺, Fe³⁺_{2/3}, Co²⁺ y Co³⁺_{2/3} ascienda de 0 a 5 % en moles, referido en cada caso a un mol de todos los compuestos de fórmula (I),

y ascendiendo la relación molar de iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los compuestos de fórmula (I) a 19:1 a 1:19, preferentemente a 1:9 a 4:1 y de manera particularmente preferente 1:3 a 2:1 asciende,

y
b) al menos un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (II) en la que R⁶ es hidrógeno.

De manera particularmente preferente los pigmentos azoicos de metal son los productos de adición contenidos a partir de

a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula indicada anteriormente (I), en la que

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen el significado general y preferente indicado anteriormente, y

Me es un ion metálico de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺,

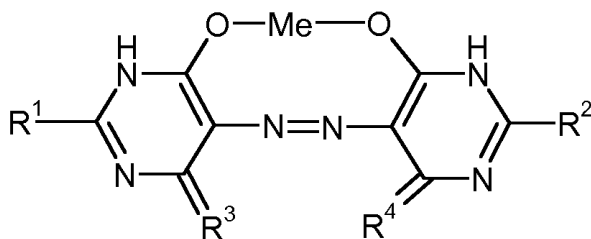
con la condición de que la cantidad de iones metálicos de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺ ascienda a 100 % en moles, referido a un mol de todos los compuestos de fórmula (I),

y ascendiendo la relación molar de iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los compuestos de fórmula (I) a 19:1 a 1:19, preferentemente a 1:9 a 4:1 y de manera particularmente preferente a 1:3 a 2:1, y

b) al menos un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (II) en la que R⁶ tiene el significado general y preferente indicado anteriormente, y los productos de adición poseen una superficie específica de 50 a 200 m²/g.

En una forma de realización alternativa la invención se refiere a pigmentos azoicos de metal, caracterizados por los productos de adición contenidos a partir de

a) al menos dos compuestos azoicos de metal de fórmula (I), que se diferencian al menos en el ion metálico Me, o sus formas tautoméricas,



(I)

en la que

R¹ y R² independientemente entre sí son OH, NH₂ o NHR⁵,

R³ y R⁴ independientemente entre sí son =O o =NR⁵,

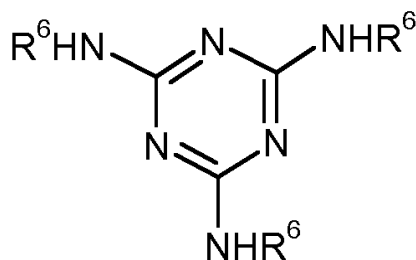
R⁵ es hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄ y

Me es un ion metálico divalente o trivalente seleccionado de la serie Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺_{2/3}, Fe²⁺, Fe³⁺_{2/3}, Co²⁺ y Co³⁺_{2/3},

con la condición de que la cantidad de iones metálicos de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺ ascienda de 95 a 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos seleccionada de la serie Zn²⁺, Al³⁺_{2/3}, Fe²⁺, Fe³⁺_{2/3}, Co²⁺ y Co³⁺_{2/3} ascienda de 0 a 5 % en moles, referido en cada caso a un mol de todos los compuestos de fórmula (I), y

ascendiendo la relación molar de iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los compuestos de fórmula (I) a 19:1 a 1:5, preferentemente a 4:1 a 1:5 y de manera particularmente preferente a 2:1 a 1:3 y

b) al menos un compuesto de fórmula (II)



(II)

en la que

R⁶ es hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄ que dado el caso está mono o polisustituido por OH.

5

Como alternativa preferentemente son pigmentos azoicos de metal los productos de adición contenidos a partir de

a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula indicada anteriormente (I),
en la que R¹ y R² son OH,

10

y
R³ y R⁴ son =O,

y

Me es un ion metálico divalente o trivalente seleccionado de la serie Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ 2/3, Fe²⁺, Fe³⁺ 2/3, Co²⁺ y Co³⁺ 2/3, con la condición de que la cantidad de iones metálicos de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺ ascienda de 95 a 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos seleccionada de la serie Zn²⁺, Al³⁺ 2/3, Fe²⁺, Fe³⁺ 2/3, Co²⁺ y Co³⁺ 2/3 ascienda de 0 a 5 % en moles, referido en cada caso a un mol de todos los compuestos de fórmula (I), y ascendiendo la relación molar de iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los compuestos de fórmula (I) a 19:1 a 1:5, preferentemente a 4:1 a 1:5 y de manera particularmente preferente a 2:1 a 1:3, y

15

b) al menos un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (II)

20

en la que

R⁶ es hidrógeno.

Como alternativa de manera particularmente preferente son pigmentos azoicos de metal los productos de adición contenidos a partir de

25

a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula indicada anteriormente (I),
en la que

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen el significado general y preferente indicado anteriormente,

y

Me es un ion metálico de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺, con la condición de que la cantidad de iones metálicos de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺ ascienda a 100 % en moles, referido a un mol de todos los compuestos de fórmula (I), y ascendiendo la relación molar de iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los compuestos de fórmula (I) a 19:1 a 1:5, preferentemente a 4:1 a 1:5 y de manera particularmente preferente a 2:1 a 1:3, y

30

b) al menos un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (II) en la que

35

R⁶ tiene el significado general y preferente indicado anteriormente.

Los sustituyentes en el significado de alquilo denominan, por ejemplo alquilo C₁-C₆ de cadena larga o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₄, que, dado el caso, puede estar monosustituido o polisustituido, iguales o diferentes, por ejemplo por halógeno, como cloro, bromo o flúor; -OH, -CN, -NH₂ o C₁-C₆-alcoxi.

40

En el caso de pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención se trata de productos de adición de a) compuestos azoicos de metal de fórmula (I) con b) compuestos de fórmula (II). Como productos de adición han de entenderse en este caso en general moléculas compuestas. En este caso el enlace entre las moléculas puede realizarse, por ejemplo mediante interacciones intermoleculares o interacciones de ácido-base de Lewis o mediante enlaces coordinativos.

45

El término producto de adición debe comprender en el sentido de la presente invención en general todos los tipos de compuestos de intercalación y de adición.

50

Por los términos "compuesto de intercalación" o "compuesto de adición" en el sentido de la presente invención deben entenderse, por ejemplo compuestos que se forman debido a interacciones moleculares como interacciones de Van-der Waals o también interacciones de ácido-base Lewis. En este caso el desarrollo de la intercalación

depende tanto de las propiedades químicas de los componentes que van a intercalarse, aunque también de la naturaleza química de la rejilla anfitrión. Tales compuestos se denominan frecuentemente también compuestos de intercalación. En el sentido químico por ello se entiende la intercalación de moléculas, iones (raras veces también átomos) en compuestos químicos.

5 Además por esto han de entenderse también compuestos de inclusión, los denominados clatratos. Estos representan compuestos de dos sustancias de las cuales una molécula huésped está intercalada en una rejilla o jaula de una molécula anfitrión.

10 Por los compuestos "compuesto de intercalación" o "compuesto de adición" han de entenderse en el sentido de la presente invención también cristales mixtos intersticiales (también compuesto intersticial). Se trata a este respecto de compuestos químicos, noestequiométricos, cristalinos de al menos dos elementos.

15 Además por los compuestos "compuesto de intercalación" o "compuesto de adición" han de entenderse en el sentido de la presente invención también compuestos que debido a los enlaces coordinativos o enlaces complejos. Tales compuestos se denominan p.ej. cristal mixto por sustitución o cristal mixto por reemplazo en el que al menos dos sustancias forman un cristal común y los átomos del segundo componente se asientan sobre puntos de rejilla regulares del primer componente.

20 Los compuestos que son adecuados para formar con los compuestos de fórmula (I) un producto de adición en el sentido de la anterior definición, pueden ser tanto compuestos orgánicos como inorgánicos. En los sucesivos estos compuestos se denominan formadores de producto de adición.

25 En principio los formadores de producto de adición provienen de las clases de compuestos más distintas. Por razones meramente prácticas se prefieren los compuestos que en condiciones normales (25 °C, 1 bar) son líquidos o sólidos.

30 De las sustancias líquidas son en general preferentemente a aquellas que presentan un punto de ebullición de 100 °C o superior, preferentemente de mayor igual 150 °C a 1 bar. Los formadores de producto de adición adecuados son en general compuestos orgánicos acíclicos y cíclicos, p.ej. hidrocarburos alifáticos y aromáticos, que pueden estar sustituidos, p.ej. por OH, COOH, NH₂, NH₂ sustituido, CONH₂, CONH₂ sustituido, SO₂NH₂, SO₂NH₂ sustituido, SO₃H, halógeno, NO₂, CN, alquilo-SO₂, arilo-SO₂-, alquilo-O, arilo -O, acilo-O.

35 Las amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico son un grupo preferente de formadores de producto de adición, en particular son adecuados también urea y ureas sustituidas como fenilurea, dodecilurea y otras así como sus policondensados con aldehídos, en particular formaldehído; heterociclos como ácido barbitúrico, benzimidazolona, ácido benzimidazolona-5-sulfónico, 2,3-dihidroquinoxalina, ácido 2,3-dihidroquinoxalina-6-sulfónico, carbazol, ácido carbazol-3,6-disulfónico, 2-hidroxiquinolina, 2,4-dihidroxiquinolina, caprolactama, melamina, 6-fenil-1,3,5-triazin-2,4-diamina, 6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diamina, ácido cianúrico.

40 Igualmente como formadores de producto de adición en principio son adecuados polímeros, preferentemente polímeros hidrosolubles, p.ej. polímeros de bloque de etileno-óxido de propileno, preferentemente con un Mn mayor igual 1.000, en particular de 1.000 a 10.000 g/mol, alcohol polivinílico, ácidos poli-(met)-acrílicos, celulosas modificadas, como carboximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas e hidroxipropilcelulosas, metilhidroxietilcelulosas y etilhidroxietilcelulosas.

De acuerdo con la invención como formadores de producto de adición se utilizan los de fórmula (II). Se prefiere particularmente en este caso melamina.

50 En general los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención contienen por cada mol de compuestos (I) 0,05 a 4 mol, preferentemente 0,5 a 2,5 mol y de manera particularmente muy preferente 1,0 a 2,0 moles de compuestos de fórmula (II).

55 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención preferentemente poseen una superficie específica (m²/g) de 80 a 160 m²/g, en particular 100 a 150 m²/g. La superficie se determina según la norma DIN 66131 t: Determinación de la superficie específica de sustancias sólidas mediante adsorción de gas según Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T).

60 En el caso de pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención puede tratarse de mezclas físicas de los productos de adición de a) al menos dos compuestos azoicos de metal de fórmula (I) y b) al menos un compuesto de fórmula (II). Por ejemplo y preferentemente se trata en este caso de la mezcla física de los productos de adición a partir del compuesto azoico de Ni con melamina y el compuesto azoico de Cu puro con melamina. Sin embargo en el caso de los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención puede tratarse también en compuestos mixto químicos de los productos de adición de a) al menos dos compuestos azoicos de metal de fórmula (I) y b) al menos un compuesto de fórmula (II). En estos compuestos mixtos químicos se trata, por ejemplo y preferentemente de productos de adición de tales compuestos azoicos de metal en los cuales se los átomos de Ni- y Cu, así como dado el

caso de otros iones metálicos de la serie zinc, cobalto, aluminio y hierro están incorporados en una red cristalina común.

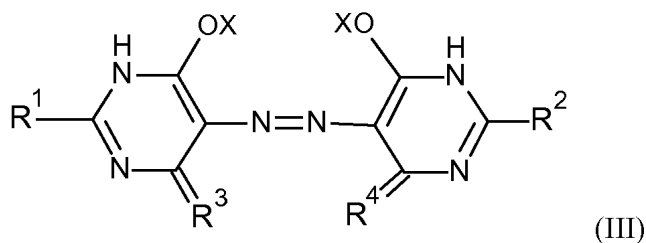
5 En el caso de la presente invención no se diferencian los difractogramas de rayos X de las mezclas físicas y de los compuestos mixtos químicos.

Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención se caracterizan por señales características en el difractograma de rayos X. en particular al presentar el pigmento azoico metálico en el difractograma de rayos X en el caso de una distancia interplanar de $d = 12,2 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ una señal S1 con una intensidad I1 que supera el valor del fondo en el triple de la raíz de este valor.

15 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante reacción de sales alcalinas de fórmula (III), o sus tautómeros, preferentemente de las sales de sodio o de potasio, en presencia de al menos un compuesto de fórmula (II) con sales de níquel y de cobre, y dado el caso, una o varias sales metálicas de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto.

20 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención pueden prepararse también mediante mezclas de los productos de adición de compuestos azoicos de metal de fórmula (I) en la que Me es Ni^{2+} con productos de adición de compuestos azoicos de metal de fórmula (I) en la que Me es Cu^{2+} , dado el caso con productos de adición de compuestos azoicos de metal de fórmula (I) en la que Me es un ion metálico de la serie Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} y Co^{3+} .

25 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención que se caracteriza por que al menos un compuesto de fórmula (III), o sus tautómeros,



en la que

30 X es un ion metálico alcalino, preferentemente es un ion de sodio o de potasio,

R^1 y R^2 independientemente entre sí son OH, NH_2 o NHR^5 ,

35 R^3 y R^4 independientemente entre sí son $=\text{O}$ o $=\text{NR}^5$, y

R^5 es hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

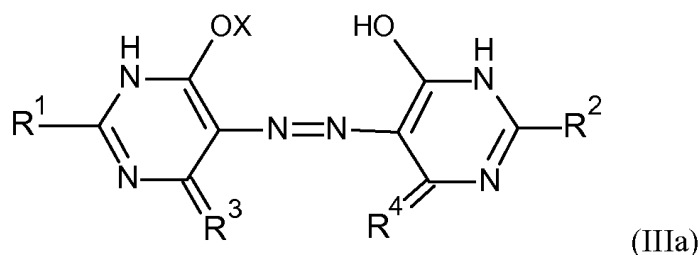
40 en presencia de al menos un compuesto de fórmula (II) se hace reaccionar simultáneamente o sucesivamente con al menos una sal de níquel y al menos una sal de cobre, y dado el caso, con al menos una sal metálica adicional de la serie de las sales de cobre, aluminio, hierro y cobalto, utilizándose por cada mol de compuesto de fórmula (III) de 0,05 a 0,95 mol al menos de una sal de níquel, de 0,05 a 0,95 mol al menos de una sal de cobre y de 0,05 a 0 mol al menos de una sal metálica de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto, pudiendo seleccionarse en el caso de que se utilice una sal metálica de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto la cantidad de sales de cobre y de níquel de manera que la cantidad molar utilizada en conjunto de sales de cobre, níquel, zinc, aluminio, hierro y cobalto asciende a 100 % en moles.

Preferentemente por cada mol de compuesto de fórmula (III) se utilizan de 0,2 a 0,9 moles al menos de una sal de níquel y de 0,1 a 0,8 moles al menos de una sal de cobre.

50 De manera particularmente muy preferente por cada mol de compuesto de fórmula (III) se utilizan de 0,35 a 0,75 moles al menos de una sal de níquel y de 0,25 a 0,65 moles al menos de una sal de cobre.

55 En general para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención por cada mol de compuesto de fórmula (III) se utilizan de 0,05 a 4 mol, preferentemente de 0,5 a 2,5 mol y de manera particularmente muy preferente de 1,0 a 2,0 moles de compuesto de fórmula (II).

Como alternativa para la producción en lugar del compuesto dialcalino de fórmula (III) también se utilizan un compuesto monoalcalino de fórmula (IIIa), o sus tautómeros,



5 en la que X, R¹, R², R³ y R⁴ tienen el significado indicado para la fórmula (III), o una mezcla de compuestos de fórmula (III) y (IIIa). En este caso las cantidades de moles indicadas de sales de níquel y de cobre, así como de compuestos de fórmula (II) en estos casos se refieren a la suma de la cantidad de moles de los compuestos utilizados (III) y (IIIa).

10 Particularmente preferente es la producción de productos de adición binarios de ácido azobarbitúrico níquel/cobre-melamina. El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en general a una temperatura de 60 a 95 °C en solución acuosa con un valor de pH por debajo de 7. Las sales de níquel y de cobre de acuerdo que van a utilizarse de acuerdo con la invención y las sales metálicas adicionales que van a utilizarse dado el caso de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto pueden utilizarse individualmente o como mezcla entre sí, preferentemente en forma de una solución acuosa. Los compuestos de fórmula (II) pueden igualmente añadirse individualmente o como mezcla entre sí, preferentemente en forma de las sustancias sólidas.

15 En general el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de manera que el compuesto azoico de fórmula (III), se presenta preferentemente como sal de Na o de K de modo que se añade uno o varios de los compuestos que van a intercarse o a añadirse o compuestos de fórmula (II), preferentemente melamina, y después, simultáneamente o sucesivamente, se hace reaccionar con al menos una sal de níquel y al menos una sal de cobre y, dado el caso, una o varias sales metálicas de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto, preferentemente en forma de las soluciones acuosas de estas sales, preferentemente en el caso de los valores de pH menores de 7. Para el ajuste del valor de pH son apropiados sosa caustica, potasa caustica, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio.

20 Como sales de níquel y de cobre se consideran preferentemente sus sales hidrosolubles, en particular cloruros, bromuros, acetatos, formiatos, nitratos, sulfatos etc. Las sales de níquel y de cobre empleadas preferentemente poseen una solubilidad en agua de más de 20 g/l, en particular más de 50 g/l a 20 °C.

25 Como sales metálicas adicionales de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto se consideran preferentemente sus sales hidrosolubles, en particular sus cloruros, bromuros, acetatos, nitratos y sulfatos, preferentemente sus cloruros.

30 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención obtenidos de este modo pueden aislarse entonces mediante filtración de su suspensión acuosa como filtro de vacío acuoso. Este filtro de vacío puede secarse por ejemplo tras el lavado con agua caliente, después de procedimientos de secado habituales.

35 Como procedimientos de secado se consideran, por ejemplo el secado con paletas o el secado por pulverización de lodos acuosos correspondientes.

A continuación el pigmento puede triturarse posteriormente.

40 Siempre que los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención para la aplicación que se desee sean de grano demasiado duro o demasiado duros por dispersión, pueden convertirse, por ejemplo según los métodos descritos en el documento DE-A 19 847 586 en pigmentos de grano blando.

45 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención que se caracteriza por que

(i) al menos un producto de adición de

55 a1) uno de los compuestos azoicos de metal de la fórmula indicada anteriormente (I), en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen el significado general y preferente indicado anteriormente, y Me es Cu²⁺ y

b1) al menos un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (II), en la que R^6 tiene el significado general y preferente indicado anteriormente,

con

5 (ii) al menos un producto de adición de

a2) uno de los compuestos azoicos de metal de la fórmula indicada anteriormente (I),
en la que
10 R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen el significado general y preferente indicado anteriormente, y
Me es Ni^{2+} , y

b2) al menos un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (II), en la que R^6 tiene el significado general y preferente indicado anteriormente,

y dado el caso con

15 (iii) al menos un producto de adición de

a3) uno de los compuestos azoicos de metal de la fórmula indicada anteriormente (I),
en la que
20 R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen el significado general y preferente indicado anteriormente,

y

Me es un ion metálico de la serie $Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ y Co^{2+} y Co^{3+} ,

y

b3) al menos un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (II), en la que R^6 tiene el significado general y preferente indicado anteriormente,

25

se mezclan entre sí, utilizándose por cada mol en el producto de adición a1)/b1) de 0,05 a 19 moles en el producto de adición a2)/b2) y de 0 a 0,05 moles en el producto de adición a3)/b3) con respecto a la suma de la cantidad de moles en el producto de adición a1)/b1) y a2)/b2).

30 En la forma de realización alternativa la relación molar de iones metálicos Cu^{2+} a iones metálicos Ni^{2+} en la suma de los compuestos de fórmula (I) asciende a 19:1 a 1:5, de manera particularmente preferente a 4:1 a 1:5 y en particular a 2:1 a 1:3, utilizándose para la producción de esta forma de realización alternativa según el procedimiento de producción anteriormente descrito por cada mol en el educto a1)/b1) de 0,05 a 5 moles en el educto a2)/b2) y de 0 a 0,05 moles en el educto a3)/b3) con respecto a la suma de la cantidad de moles en el educto a1)/b1) y a2)/b2).

35

Se prefiere la producción de mezclas de producto de adición binarias, utilizándose por cada mol en el educto a1)/b1) de 0,25 a 9 moles en el educto a2)/b2), preferentemente por cada mol en el educto a1)/b1) de 0,5 a 3 moles en el educto a2)/b2).

40 También en la forma de realización alternativa se prefiere la producción de mezclas de producto de adición binarias, utilizándose por cada mol en el educto a1)/b1) de 0,25 a 5 moles en el educto a2)/b2), preferentemente por cada mol en el educto a1)/b1) de 0,5 a 3 moles en el educto a2)/b2).

45 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención se caracterizan por una dispersabilidad especialmente buena y una intensidad alta del color. Croma y transparencia pueden ajustarse de manera excelente.

Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención son apropiados de manera excelente para todos los propósitos de aplicación de pigmentos, en particular también en forma de sus preparaciones de pigmento.

50 Otro objeto de la presente invención son preparaciones de pigmento que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención y al menos un adyuvante y/o aditivo.

55 Como adyuvantes o aditivos se consideran en general todos los aditivos habituales para preparaciones de pigmento, por ejemplo aquellos de la serie de los agentes tensioactivos como dispersantes, tensioactivos, humectantes, emulgentes, así como aquellos de la serie de los agentes de recubrimiento de superficie, de las bases y disolventes. En principio el adyuvante o aditivo se orienta a modo del sistema de destino. Si el sistema de destino p.ej. es una laca o una tinta de impresión entonces el adyuvante o aditivo se selecciona de manera que se alcanza una compatibilidad lo más alta posible con el sistema de destino.

60 Preferiblemente las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención contienen al menos un agente tensioactivo.

65 Por agentes tensioactivos en el marco de la presente invención se entienden en particular dispersantes que estabilizan las partículas de pigmento en su forma particular fina en medios acuosos. Por finamente particular se entiende preferentemente una distribución fina de 0,001 a 5 μm , en particular de 0,005 a 1 μm , de manera particularmente preferente de 0,005 a 0,5 μm . La producción de acuerdo con la invención de pigmento se presenta

preferentemente finamente particular.

Agentes tensioactivos adecuados son por ejemplo de naturaleza aniónica, catiónica, anfótera o no iónica.

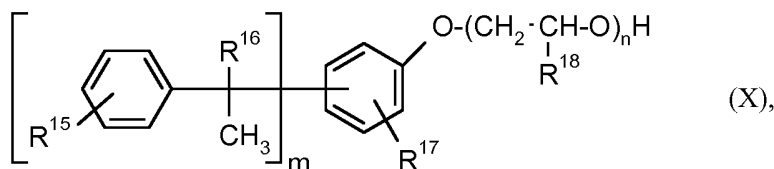
5 Los agentes tensioactivos aniónicos adecuados (c) son en particular productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, como productos de condensación de formaldehído y ácidos alquilnaftalenosulfónicos o de formaldehído, ácidos naftalinosulfónicos y/o ácido bencensulfónicos, productos de condensación de dado el caso fenol sustituido con formaldehído y bisulfito de sodio. Son adecuados además agentes tensioactivos del grupo de los ésteres del ácido sulfosuccídico, así como sulfonatos de alquilbenceno.
 10 Además alcoholes de ácido graso alcoxilados, iónicamente modificados, en particular sulfatados o carboxilados, o sus sales. Como alcoholes de ácido graso alcoxilados se entienden en particular aquellos alcoholes de ácido graso C₆-C₂₂ provistos con 5 a 120, preferentemente 5 a 60, en particular con 5 a 30 moles de óxido de etileno que son saturados o no saturados. Además se consideran sobre todo lignosulfonatos, p.ej. aquellos que se obtienen según el procedimiento al sulfito o Kraft. Preferiblemente se trata de productos que en parte se hidrolizan, se oxidan,
 15 propoxilan, sulfonizan, sulfometilizan o desulfonizan, y se fraccionan según procedimientos conocidos, p.ej. según el peso molecular o según el grado de sulfonación. También son efectivas mezclas de lignosulfonatos de sulfito y de Kraft. Particularmente adecuados son lignosulfonatos con un peso molecular medio entre 1 000 y 100 000 g/mol, un contenido de lignosulfonato activo de al menos 80 % en peso y preferentemente con bajo contenido de cationes polivalentes. El grado de sulfonación puede variar en amplios márgenes.

20 Como agentes tensioactivos no iónicos se consideran, por ejemplo: productos de reacción de óxidos de alquilen con compuestos alquilizables, como p.ej. alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquilofenoles, ariloalquilofenoles, como condensados de estireno-fenol, amidas de ácido carboxílico y ácidos resínicos. A este respecto se trata p.ej. de productos de adición de óxido de etileno de la clase de los productos de reacción de óxido de etileno con:

- 1) alcoholes grasos saturados y/o no saturados con 6 a 22 átomos de C o
- 2) alquilofenoles con 4 a 12 átomos de C en el resto alquilo o
- 3) aminas grasas saturadas y/o no saturadas con 14 a 20 átomos de C o
- 4) ácidos grasos saturados y/o no saturados con 14 a 20 átomos de C o
- 5) ácidos resínicos hidrogenados y/o no hidrogenados.

Como productos de adición de óxido de etileno se consideran en particular los compuestos alquilizables citados en 1) a 5) con 5 a 120, en particular 5 a 100, en particular 5 a 60, de manera particularmente preferente 5 a 30 moles óxido de etileno.

Como agentes tensioactivos son apropiados igualmente los ésteres del producto de alcoxilación conocidos por el documento DE-A 19 712 486 o el documento DE-A 19 535 246 de fórmula (X), que se corresponden con la fórmula (XI) así como estos dado el caso mezclados con los compuestos fundamentales de fórmula (X). El producto de alcoxilación de un condensado estireno-fenol de fórmula (X) se define de la siguiente manera:



En la que

50 R¹⁵ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R¹⁶ es hidrógeno o CH₃,

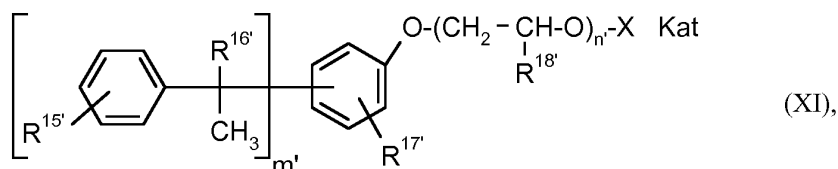
55 R¹⁷ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-, alcoxycarbonilo C₁-C₄- o fenilo,

m significa un número de 1 a 4,

n significa un número de 6 a 120,

R^{18} cada unidad indicada mediante n igual o diferente y es hidrógeno, CH_3 o fenilo, siendo en el caso de la presencia conjunta de CH_3 en los diferentes grupos $(-CH_2-CH(R^{18})-O-)$ en 0 a 60 % del valor total de $n R^{18} CH_3$ y en 100 a 40 % del valor total de $n R^{18}$ hidrógeno y siendo en el caso de la presencia conjunta de fenilo en los diferentes grupos $(-CH_2-CH(R^{18})-O-)$ en 0 a 40 % del valor total de $n R^{18}$ fenilo y en 100 a 60 % del valor total de $n R^{18}$ hidrógeno.

Los ésteres de los productos de alcoxilación (X) se corresponden a la fórmula (XI)



En la que

$R^{15'}$, $R^{16'}$, $R^{17'}$, $R^{18'}$, m' y n' adoptan el alcance de significado de R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m o n , aunque independientes de los mismos,

X significa el grupo $-SO_3$, $-SO_2$, $-PO_3$ o $-CO-(R^{19})-COO$,

Kat es un catión del grupo de H, Li, Na, K, NH_4 o $HO-CH_2CH_2-NH_3$, presentándose en el caso de $X = -PO_3$ dos Kat y

R^{19} es un resto alifático o aromático divalente, preferentemente alquileo C_1-C_4 , en particular etileno, restos monoinsaturados C_2-C_4 , en particular acetileno o dado el caso fenileno sustituido, en particular orto-fenileno, considerándose como posibles sustituyentes preferentemente alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alcoxycarbonilo C_1-C_4 o fenilo.

Como un agente tensioactivo preferente se utiliza el compuesto de fórmula (XI). Preferiblemente un compuesto de fórmula (XI), en la que X un resto de fórmula $-CO-(R^{19})-COO$ significa y R^{19} posee el significado anterior.

Preferentemente puede emplearse igualmente como agentes tensioactivos un compuesto de fórmula (XI) junto con un compuesto de fórmula (X). Preferiblemente el agente tensioactivo contiene en este caso de 5 a 99 % en peso del compuesto (XI) y de 1 a 95 % en peso del compuesto (X).

El agente tensioactivo del componente (c) se emplea preferentemente en una cantidad de 0,1 a 100 % en peso, en particular de 0,5 a 60 % en peso, con respecto al pigmento azoico metálico utilizado de acuerdo con la invención, en la producción de pigmento.

Naturalmente la producción de pigmento de acuerdo con la invención puede contener también otros aditivos. De este modo pueden añadirse aditivos que reducen por ejemplo la viscosidad de una suspensión acuosa y/o el aumentan el contenido de sólido como, por ejemplo amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico en una cantidad de hasta 10 % en peso, con respecto a la producción de pigmento.

Otros aditivos son, por ejemplo, bases inorgánicas y orgánicas, así como aditivos habituales para la producción de pigmento.

Como bases caben mencionarse: hidróxidos alcalinos como, por ejemplo NaOH, KOH o aminas orgánicas como alquilaminas, en particular alcanolaminas o alquilalcanolaminas.

Como particularmente preferentes cabe mencionarse metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, n-propanolamina, n-butanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metiletanolamina o dimetiletanolamina.

Como amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico son adecuadas por ejemplo: urea y ureas sustituidas como fenilurea, dodecilurea y otras; heterociclos como ácido barbitúrico, benzimidazolona, ácido benzimidazolona-5-sulfónico, 2,3-dihidroquinoxalina, ácido 2,3-dihidroquinoxalina-6-sulfónico, carbazol, ácido carbazol-3,6-disulfónico, 2-hidroxiquinolina, 2,4-dihidroxiquinolina, caprolactama, melamina, 6-fenil-1,3,5-triazin-2,4-diamina, 6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diamina, ácido cianúrico.

La base está contenida, dado el caso, hasta una cantidad de 20 % en peso, preferentemente a 10 % en peso, con respecto al pigmento.

Además las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención pueden contener también sales inorgánicas y/u

orgánicas en función de la producción.

Las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención son preferentemente sólidas a temperatura ambiente. En particular las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención se presentan como polvo o granulado.

5 Las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención son apropiadas de manera excelente para todos los propósitos de aplicación de pigmentos.

10 Otro objeto de la presente invención es el uso al menos de un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención o de una producción de acuerdo con la invención de pigmento para la pigmentación de barnices de todo tipo para la producción de tintas de impresión, pinturas al temple o pinturas de dispersión, para la coloración en masa de papel, para la coloración en masa de sustancias macromoleculares sintéticas, semi-sintéticas o naturales, como p.ej. policloruro de vinilo, poliestireno, poliamida, polietileno o polipropileno. Pueden emplearse también para el teñido de hilatura de fibras naturales, regeneradas o sintéticas, como p.ej. fibras de celulosa, poliéster, policarbonato, 15 poliacrilonitrilo o poliamida, así como la impresión de productos textiles y papel. A partir de estos pigmentos pueden producirse pigmentaciones de partículas finas, estables, acuosas de pintura dispersante y de revestimiento que son útiles para la coloración de papel, para la estampación con pigmentos de productos textiles, para la estampación en laminados o para el teñido de hilatura de viscosa, mediante molienda o amasado en presencia de tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos.

20 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención son apropiados además de manera excelente para aplicaciones de chorro de tinta y para filtros de color para pantallas de cristal líquido.

25 En una forma de realización igualmente preferente las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención contienen al menos un compuesto orgánico (d) seleccionado del grupo de los terpenos, terpenoides, ácidos grasos, ésteres de ácido graso y de los homo o copolímeros, como copolímeros estáticos o de bloque con una solubilidad en agua de pH neutro a 20 °C de menos de 1 g/l, en particular menos de 0,1 g/l. El compuesto orgánico (d) es preferentemente sólido o líquido a temperatura ambiente (20 °C) a atmósfera normal y presenta en el caso de que sea líquido, un punto de ebullición de preferentemente >100 °C, en particular >150 °C.

30 Los polímeros preferentes poseen tanto una parte molecular hidrófila como una hidrófoba preferentemente de polímero. Ejemplos de tales polímeros son copolímeros estáticos a base de ácidos grasos o hidrocarburos de cadena larga C₁₂-C₂₂ y polialquilenglicoles, en particular polietilenglicol. Además copolímeros de bloque a base de ácidos grasos (poli)hidroxilados y polialquilenglicol, en particular polietilenglicol, así como copolímeros de injerto a 35 base de poli(met)acrilato y polialquilenglicol, en particular polietilenglicol.

40 Como compuestos preferentemente del grupo de los terpenos, terpenoides, ácidos grasos y ésteres de ácido graso caben mencionarse: ocimeno, mirceno, geraniol, nerol, linalool, citronelol, geranial, citronelal, neral, limoneno, mentol, por ejemplo (-)-mentol, mentona o monoterpenos bicíclicos, ácidos grasos saturados y no saturados con 6 a 22 átomos de C, como por ejemplo ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico o mezclas de los mismos.

45 Como compuestos orgánicos del componente (d) se consideran además también los formadores de producto de adición citados anteriormente siempre y cuando obedezcan a los criterios deseados para el compuesto del componente (d).

Las preparaciones de pigmento particularmente preferentes contienen:

- 50 - 99 % en peso de al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención y
- 1 - 50 % en peso preferentemente de 2 a 50 % en peso de al menos un compuesto del componente (d).

50 Dado el caso la producción de pigmento de acuerdo con la invención contiene adicionalmente un agente tensioactivo (c).

55 De manera particularmente preferente las producciones de acuerdo con la invención constan en más de 90 % en peso, preferentemente más de 95 % en peso y en particular más de 97 % en peso de al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención, al menos de un compuesto orgánico del componente (d), y dado el caso al menos un agente tensioactivo del componente (c) y dado el caso al menos una base.

Las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención de esta composición son apropiadas en particular para la pigmentación de las tintas de chorro de tinta y de filtros de color para pantallas de cristal líquido.

60 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención que se caracteriza por que al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención, y al menos un adyuvante y/o aditivo, en particular al menos un compuesto orgánico del componente (d) y dado el caso al menos un agente tensioactivo del componente (c) y dado el caso al menos una base, se mezclan

entre sí.

Igualmente objeto de la presente invención es el uso de los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención o de las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención para la producción de filtros de color para pantallas de cristal líquido. A continuación este uso se describe en ejemplo del método de dispersión de pigmento según el procedimiento de resina fotosensible.

El uso de acuerdo con la invención de las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención para la producción de filtros de color está caracterizado por ejemplo por que al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención o una preparación de pigmento de acuerdo con la invención, en particular producción de pigmento sólida, dado el caso con una resina aglutinante y un disolvente orgánico, dado el caso mediante adición de un agente de dispersión se homogeniza y a continuación se tritura en húmedo de manera continua o discontinua a un tamaño de partícula según el número (determinación con electroscopia electrónica) de 99,5 % <1000 nm, preferentemente 95 % <500 nm y en particular 90 % <200 nm.

Como procedimiento de trituración en húmedo se consideran, por ejemplo dispersión con agitador o disolvedor, molienda mediante molinos de atrición o de perlas, amasadores, molino de cilindros, homogenización a alta presión o dispersión por ultrasonido.

Durante el tratamiento por dispersión o después del mismo se realiza la adición de al menos un monómero fotocurable y un fotoiniciador. A continuación de la dispersión puede introducirse también resina aglutinante adicional, disolvente o aditivos habituales para resinas fotosensibles tal como es necesario para el ajuste deseado de agente de revestimiento fotosensible (resina fotosensible) para la producción del filtro de color. En el marco de esta invención por resina fotosensible se entiende una preparación que contiene al menos un n monómero fotocurable y un fotoiniciador.

Es objeto de la presente invención también un procedimiento para la producción de filtros de color para pantallas de cristal líquido que se caracteriza por que se homogeniza al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención o una preparación de pigmento de acuerdo con la invención, dado el caso con una resina aglutinante y un disolvente orgánico, dado el caso mediante adición de un agente de dispersión y a continuación se tritura en húmedo de manera continua o discontinua a un tamaño de partícula según el número (determinación con microscopia electrónica) de 99,5 % <1000 nm, y durante el tratamiento por dispersión o seguidamente a esto al menos se añade al menos un monómero fotocurable y un fotoiniciador.

Como posibles dispersantes se consideran en general dispersantes adecuados para este propósito de aplicación, habituales para el mercado como, por ejemplo dispersantes poliméricos, ionógenos o no ionógenos por ejemplo a base de ácidos policarboxílicos o ácidos polisulfónicos, así como copolímeros de bloque de óxido de polietileno-polióxido de propileno. Además pueden emplearse también derivados de colorantes orgánicos como dispersantes o co-dispersantes.

En la producción del filtro de color se plantean "preparaciones" que con respecto a la preparación contienen:

- al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención,
- dado el caso una resina aglutinante,
- al menos un disolvente orgánico, así como
- dado el caso un dispersante.

En una forma de realización preferente la preparación contiene (datos con respecto a preparación):

1 - 50 % en peso	de un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención
0 - 20 % en peso	de resina aglutinante
0 - 20 % en peso	de dispersante
10 - 94 % en peso	de disolventes orgánicos

El revestimiento de la resina fotosensible sobre una placa para generar el patrón de elemento de la imagen puede suceder mediante aplicación directa o indirecta. Como métodos de aplicación cabe mencionarse: revestimiento con rodillos (*spin-coating*), revestimiento por centrifugación (*spin-coating*), revestimiento por pulverización (*spray-coating*), revestimiento por inmersión (*dip-coating*) y revestimiento por cuchilla al aire (*air-knife-coating*).

5 Como placas se consideran según el uso, por ejemplo: vidrios transparentes como placas de vidrio blancas o azules, placa de vidrio azul revestida con silicato, placas o películas de resina sintética a base de p.ej. resina de poliéster, policarbonato, resina acrílica o resina de cloruro de vinilo, además placas metálicas a base de aluminio, cobre, níquel, o acero, así como placas cerámicas o placas semiconductoras con elementos de transferencia fotoeléctricos aplicados.

La aplicación se realiza en general de manera que el grosor de capa de la capa fotosensitiva obtenida está situado en de 0,1 a 10 µm.

10 Seguidamente a la aplicación puede realizarse un secado térmico de la capa.

15 La exposición se realiza preferentemente al someterse la capa fotosensible a un haz de luz activo preferentemente en forma una imagen patrón mediante fotomáscara. Por ello en los lugares expuestos se endurece la capa. Las fuentes de luz adecuadas son p.ej.: lámpara de vapor de mercurio de alta presión y de presión ultraelevada, lámpara de xenón, lámpara de haluro metálico, fluorescente, así como rayo láser en la gama visible.

20 Mediante el revelado seguidamente a la exposición la parte no expuesta del revestimiento se retira y se obtiene la forma de imagen patrón deseada de los elementos de color. Los métodos de relevado habituales comprenden la pulverización con o inmersión en solución de revelado alcalina acuosa o en un disolvente orgánico, que contiene alcali inorgánico como p.ej. hidróxido de sodio o de potasio, metasilicato de sodio o bases orgánicas como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, trietilamina o sus sales.

Tras el revelado se realiza por lo general un endurecimiento/secado posterior térmico de la imagen patrón.

25 El uso de acuerdo con la invención de los pigmentos azoicos de metal se caracteriza preferentemente por que estos por separado o mezclados con otros se utilizan para la producción de filtros de color habituales, pigmentos en los filtros de color o preparaciones de pigmento o preparaciones para filtros de color.

30 Estos "otros pigmentos" pueden ser tanto otras sales metálicas de un compuesto azoico de fórmula (I) o preparaciones de pigmento basados en las mismas, como otros pigmentos inorgánicos u orgánicos.

En cuanto a la selección de otros pigmentos que van a emplearse dado el caso conjuntamente no existe de acuerdo con la invención ninguna limitación. Se consideran tanto pigmentos inorgánicos como también orgánicos.

35 Pigmentos orgánicos preferidos son p.ej. aquellos de la serie de los monoazoicos, disazoicos, azoico barnizado, β-naftol- naftol AS, benzimidazolona, de condensación disazoicos, azoicos complejos con metales, isoindolina e isoindolinona, además pigmentos policíclicos como p.ej. de la serie ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo-, antraquinona, dioxazina, quinoftalona y dicetopirrolopirrol. Además colorantes barnizado como barnices de Ca-, Mg- y Al de colorantes que contienen grupos de ácido sulfónico o ácido carboxílico.

40 Ejemplos para otros pigmentos orgánicos que van a emplearse dado el caso conjuntamente son:

Índice de color pigmento amarillo 12, 13, 14, 17, 20, 24, 74, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173, 185, o

45 Índice de color pigmento naranja 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 71, 72, 73 o

Índice de color pigmento rojo 9, 97, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 224, 254, 272, o

50 Índice de color pigmento verde 7, 10, 36, 37, 45, 58 o

Índice de color pigmento azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16 así como

55 Índice de color pigmento violeta 19, 23.

Además, pueden utilizarse también colorantes orgánicos solubles en compuesto con los nuevos pigmentos de acuerdo con la invención.

60 Siempre y cuando adicionalmente se utilicen "otros pigmentos", asciende la parte de pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención asciende preferentemente a 1-99 % en peso, en particular 20-80 % en peso con respecto a la cantidad total utilizada de todos los pigmentos. Particularmente preferidas son las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención, así como preparaciones, que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención y C.I. (índice de color) pigmento verde 36 y/o C.I. pigmento verde 58 en la relación de 20 a 80 % en peso pigmento azoico metálico a 80 a 20 % en peso C.I. pigmento verde 36 y/o C.I. pigmento verde 58, preferentemente de 40 a 60 % en peso hasta 60 a 40 % en peso.

En cuanto a las resinas aglutinantes que pueden utilizarse junto con el "pigmento" o preparaciones de pigmento basadas en las mismas en filtros de color o en las preparaciones para la producción de filtros de color p.ej. según el método de dispersión de pigmento no existe ninguna limitación especial de acuerdo con la invención, en particular se consideran para la aplicación en filtros de color resinas formadoras de películas conocidas *per se*.

5 Por ejemplo se consideran resinas aglutinantes del grupo de resinas de celulosa como carboximetil hidroxietilcelulosa e hidroxietilcelulosa, resinas acrílicas, resinas alcidicas, resinas de melamina, resinas epoxídicas, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidona, poliamida, poliamidimina, poliimida,

10 Se consideran precursores de poliimida como tales de fórmula (14), desvelados en el documento JP-A 11 217 514 y sus productos de esterificación.

Como tales han de mencionarse por ejemplo productos de reacción de dianhídrido del ácido tetracarboxílico con diaminas.

15 Como resinas aglutinantes se consideran también aquellas que contienen enlaces fotopolimerizables, no saturados. Las resinas aglutinantes pueden estar construidas, por ejemplo, del grupo de las resinas acrílicas. En este caso han de mencionarse en particular homo- y copolímeros de monómeros polimerizables como p.ej. metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, metacrilato de butilo, estireno y derivados de estireno, además
20 copolímeros entre monómeros polimerizables que portan grupos carboxilo como ácido (met)acrilico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, monoalquiléster de ácido maleico, en particular con alquilo de 1 a 12 átomos de C, y monómeros polimerizables como ácido (met)acrilico, estireno y derivados de estireno, como p.ej. α -metilestireno, m- o p-metoxiestireno, p-hidroxiestireno. Como ejemplos cabe mencionar productos de reacción de compuestos de
25 polímero que contienen grupos carboxilo con compuestos, que contienen en cada caso un anillo de oxirano y un compuesto etilénicamente no saturado como p.ej. glicidil (met)acrilato, éter de acrilglicidilo y monoglicidiléster de itacónico etc., además productos de reacción de compuestos de polímero que contienen grupos carboxilo con
30 compuestos que contienen en cada caso un grupo hidroxilo y un compuesto etilénicamente no saturado (alcoholes no saturados) como alcohol alílico, 2-buten-4-ol, alcohol oleico, 2-hidroxietil(met)acrilato, n-metilol acrilamida etc.; además las resinas aglutinantes de este tipo pueden contener también compuestos no saturados, exentos de grupos de isocianato.

En general la equivalencia de la insaturación (peso en moles de resina aglutinante por compuesto no saturado) de las resinas aglutinantes citadas se sitúa en 200 a 3 000, en particular 230 a 1 000 con el fin de alcanzar tanto una
35 fotopolimeración suficiente y dureza de la película. El índice de ácido se sitúa en general en 20 a 300, en particular 40 a 200, para alcanzar una capacidad de revelado con alcali suficientes tras la exposición de la película.

El peso medio en moles de las resinas aglutinantes que van a utilizarse se sitúa entre 1 500 y 200 000, en particular 10 000 a 50 000 g/mol.

40 Los disolventes orgánicos utilizados en el uso de acuerdo con la invención de las preparaciones de pigmento para filtros de color son p.ej. cetonas, éteres de alquilenglicol, alcoholes y aromáticos compuestos. Ejemplos del grupo de las cetonas son: acetona, metiletilcetona, ciclohexanona etc.; del grupo de los éteres de alquilenglicol: metil cellosolve (monometiléter de etilenoglicol), butil cellosolve (monobutiléter de etilenoglicol) acetato de metilcellosolve, acetato de etilcellosolve, acetato de butil cellosolve, monopropiléter de etilenglicol, monohexiléter de etilenglicol,
45 dimetiléter de etilenglicol, etiléter de dietilenglicol, dietiléter de dietilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter de propilenglicol, monopropiléter de propilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, acetato de monometiléter del propilenglicol, acetato de metiléter de dietilenglicol, acetato de etiléter de dietilenglicol, acetato de propiléter del dietilenglicol, acetato de isopropiléter del dietilenglicol, acetato de butiléter del dietilenglicol, acetato de dietilenglicol-t-butiléter, acetato de metiléter del trietilenglicol, acetato de etiléter del trietilenglicol, acetato de propiléter del trietilenglicol, acetato de isopropiléter del trietilenglicol, acetato de butiléter del trietilenglicol, acetato de trietilenglicol-t-butiléter, etc.; del grupo de los alcoholes: alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, 3-metil-3-metoxibutanol, etc.; del grupo de los disolventes aromáticos benceno, tolueno, xileno, n-metil-2-pirrolidona, éster de etilo de ácido n-hidroximetil-2-acético, etc.

55 Otros disolventes adicionales diacetato de 1,2-propandiol, acetato de 3-metil-3-metoxibutilo, acetato etílico, tetrahidrofurano, etc. Los disolventes pueden utilizarse individualmente o mezclados entre sí.

La invención se refiere además a una resina fotosensible, que contiene al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención o al menos una preparación de pigmento de acuerdo con la invención y al menos un
60 monómero fotocurable, así como al menos un fotoiniciador.

Los monómeros fotocurables contienen en la molécula al menos un doble enlace reactivo, y dado el caso, otros grupos reactivos.

65 Como monómeros fotocurables ha de entenderse en este contexto en particular disolventes reactivos o los denominados diluyentes reactivos p.ej. del grupo de los acrilatos y metacrilatos mono, di, tri y multifuncionales, vinil

éter, así como glicidil éter. Como grupos reactivos contenidos adicionalmente se consideran grupos alilo, hidroxilo, fosfato, uretano, aminas secundarias y n-alcoximetilo.

5 Los monómeros de este tipo son conocidos por el experto en la materia y, se citan por ejemplo en [Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarbe (barnices y tintas de impresión), Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pág. 491/492].

10 La selección de los monómeros se dirige en particular al modo e intensidad del tipo de radiación empleada de la exposición, la reacción deseada con el fotoiniciador y las propiedades de película. Pueden utilizarse también combinaciones de monómeros.

15 Como iniciadores de fotoreacción o fotoiniciadores han de entenderse compuestos que a consecuencia de la adsorción de radiación visible o ultravioleta forman productos intermedios reactivos que pueden desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo de los monómeros y/o resinas aglutinantes anteriormente citados. Los iniciadores de fotoreacción se conocen igualmente a modo general y pueden deducirse igualmente de [Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarbe, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pág. 445/446].

20 De acuerdo con la invención no existe ninguna limitación en cuanto a los monómeros fotocurables o fotoiniciadores que van a utilizarse.

La invención se refiere preferentemente a resina fotosensibles que contienen

- 25 A) al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención, en particular mezclado con otros pigmentos, preferentemente pigmento verde C.I. 36 y/o pigmento verde 58 o una preparación de pigmento de acuerdo con la invención basado en los mismos,
 B1) al menos un monómero fotocurable,
 B2) al menos un fotoiniciador,
 C1) dado el caso un disolvente orgánico,
 D) dado el caso un dispersante,
 30 E) dado el caso una resina aglutinante,

así como dado el caso aditivos adicionales.

35 De acuerdo con la invención no existe tampoco ninguna limitación en cuanto a la tecnología para generar los patrones de elementos de imagen coloreados a base de los pigmentos que van a emplearse de acuerdo con la invención o producciones sólidas de pigmentos. Además del procedimiento fotolitográfico citado anteriormente son adecuados otros procedimientos como impresión offset, ataque químico o impresión por chorro de tina. La selección de las resinas aglutinantes y disolventes o vehículos de pigmento adecuados, así como aditivos adicionales han de adaptarse al procedimiento respectivo. Durante el procedimiento de chorro de tinta, bajo el que se entienden tanto la
 40 impresión por chorro de tinta térmica como mecánica y piezo-mecánica, se consideran además de vehículos puramente orgánicos también vehículos acuosos-orgánicos para los pigmentos, y dado el caso, resinas aglutinantes, se prefieren incluso vehículos acuosos-orgánicos.

45 Los siguientes ejemplos van a explicar la presente invención sin limitarse sin embargo a los mismos.

Ejemplos

Regla 1 (producción del precursor ácido azobarbitúrico)

50 En 1100 g de agua destilada de 85 °C se introdujeron 46,2 g de ácido diazobarbitúrico y 38,4 g de ácido barbitúrico. A continuación se ajustó con potasa caustica acuosa un valor de pH de aproximadamente 5 y se agitó posteriormente durante 90 minutos.

Ejemplo 1:

55 Un ácido azobarbitúrico preparado según la regla 1 se hizo reaccionar a 82 °C con 1500 g de agua destilada. Después se introdujeron 75,7 g de melamina. A continuación se añadió por goteo 0,3 mol de una solución de cloruro de cobre (II) aproximadamente al 30%. Después de 3 horas a 82 °C se ajustó con KOH un valor de pH de aproximadamente 5,5. Después se diluyó a 90 °C con aproximadamente 300 g de agua destilada. A continuación se
 60 añadieron por goteo 34 g de ácido clorhídrico al 30 % y se templaron durante 12h a 90 °C. Después se ajustó con potasa caustica acuosa un valor de pH de 5. A continuación el pigmento se aisló en un filtro de vacío, se lavó y a 80 °C se secó en un armario de secado al vacío y se trituró en una trituradora de laboratorio aproximadamente 2 minutos. (= pigmento A)

Ejemplo 2:

Un ácido azobarbitúrico preparado según la regla 1 se hizo reaccionar a 82 °C con 1500 g de agua destilada. A continuación, se añadieron por goteo 10 g al 30 % de ácido clorhídrico. Después se introdujeron 79,4 g de melamina. A continuación se añadieron por goteo 0,3 moles de una solución de cloruro de níquel aproximadamente al 25%. Después de 3 horas a 82 °C se ajustó con KOH un valor de pH de 5,5. Después se diluyó a 90 °C con aproximadamente 100 g de agua destilada. A continuación se añadieron por goteo 21 g al 30 % de ácido clorhídrico y se templó durante 12 horas a 90 °C. Después se ajustó con potasa caustica acuosa un valor de pH de 5. A continuación el pigmento se aisló en un filtro de vacío, se lavó y se secó a 80 °C en un armario de secado al vacío y se trituroó en una trituradora de laboratorio aproximadamente durante 2 minutos. (= pigmento B)

Los pigmentos de los ejemplos 3 a 11 de acuerdo con la invención expuestos en la siguiente tabla 1 se produjeron de manera análoga al ejemplo 2, aunque la solución de cloruro de níquel se substituyó en cada caso por soluciones mixtas de cloruro de níquel y cloruro de cobre(II) como se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo 3:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,2985 mol de Ni + 0,0015 mol de Cu (= pigmento C)
Ejemplo 4:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,294 mol de Ni + 0,006 mol de Cu (= pigmento D)
Ejemplo 5:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,288 mol de Ni+ 0,012 mol de Cu (= pigmento E)
Ejemplo 6:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,285 mol de Ni+ 0,015 mol de Cu (= pigmento F) (1 a 0,052)
Ejemplo 7:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,255 mol de Ni+ 0,045 mol de Cu (= pigmento G) (1 a 0,176)
Ejemplo 8:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,225 mol de Ni+ 0,075 mol de Cu (= pigmento H) (1 a 0,33)
Ejemplo 9:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,150 mol de Ni+ 0,150 mol de Cu (= pigmento I) (1 a 1)
Ejemplo 10:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,075 mol de Ni+ 0,225 mol de Cu (= pigmento J) (1 a 3)
Ejemplo 11:	<u>0,3 mol de Ni</u> substituido por 0,015 mol de Ni+ 0,285 mol de Cu (= pigmento K) (1 a 19)

A partir de los pigmentos producidos según los ejemplos de síntesis 1 a 11 se crearon las muestras descritas en la tabla 2.

Tabla 2

muestra 1:	10 g pigmento A	
muestra 2:	10 g pigmento B	
muestra 3:	10 g pigmento C	
muestra 4:	10 g pigmento D	
muestra 5:	10 g pigmento E	
muestra 6:	10 g pigmento F	
muestra 7:	10 g pigmento G	
muestra 8:	10 g pigmento H	
muestra 9:	10 g pigmento I	
muestra 10:	10 g pigmento J	
muestra 11:	10 g pigmento K	
muestra 12:	0,05 g de pigmento A	9,95 g de pigmento B
muestra 13:	0,20 g de pigmento A	9,80 g de pigmento B
muestra 14:	0,40 g de pigmento A	9,60 g de pigmento B
muestra 15:	0,50 g de pigmento A	9,50 g de pigmento B
muestra 16:	1,50 g de pigmento A	8,50 g de pigmento B
muestra 17:	2,50 g de pigmento A	7,50 g de pigmento B
muestra 18:	5,00 g de pigmento A	5,00 g de pigmento B
muestra 19:	7,50 g de pigmento A	2,50 g de pigmento B
muestra 20:	9,50 g de pigmento A	0,50 g de pigmento B

Determinación de la dureza por dispersión

La dureza por dispersión se midió siguiendo la norma DIN 53 775, parte 7, ascendiendo la temperatura de la laminación en frío a 25 °C y la de la laminación en caliente a 150 °C. Todas las durezas por dispersión indicadas en esta solicitud se determinaron según la regla DIN modificada.

Tabla 3

	estado	dureza por dispersión
muestra 1:	ajena a la invención	123
muestra 2:	ajena a la invención	100
muestra 3:	ajena a la invención	103
muestra 4:	ajena a la invención	99
muestra 5:	ajena a la invención	101
muestra 6:	de acuerdo con la invención	34
muestra 7:	de acuerdo con la invención	29
muestra 8:	de acuerdo con la invención	27
muestra 9:	de acuerdo con la invención	28
muestra 10:	de acuerdo con la invención	30
muestra 11:	de acuerdo con la invención	41
muestra 12:	ajena a la invención	111
muestra 13:	ajena a la invención	108
muestra 14:	ajena a la invención	99
muestra 15:	de acuerdo con la invención	70
muestra 16:	de acuerdo con la invención	65
muestra 17:	de acuerdo con la invención	60
muestra 18:	de acuerdo con la invención	63
muestra 19:	de acuerdo con la invención	70
muestra 20:	de acuerdo con la invención	72

De la tabla 3 puede verse que las muestras ajenas a la invención todas presentan una dureza por dispersión superior a 100 y por tanto se sitúan por encima de las muestras de acuerdo con la invención. De esto se deriva el que las muestras ajenas a la invención sean más difíciles de dispersar y puedan procesarse peor que las muestras de acuerdo con la invención.

Examen con difractograma de rayos X

Las mediciones con difractograma de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de reflexión Theta/Theta-del tipo PANalytical EMPYREAN con detector PIXcel que es adecuado para la identificación de fases cristalinas

Ajustes de aparato:

Sistema difractómetro	EMPYREAN
Programa de medición	Scan 5-40 Standard_Reflexion VB, longitud radiada 17 mm, máscara 15mm
Posición inicial[°2Th.]	5
Posición final [°2Th.]	40
Anchura de paso [°2Th.]	0,0130
Tiempo de paso [s]	48,2
Modo de escaneo	continuo
Modo operativo OED	Scanning
Longitud OED [°2Th.]	3,35
Tipo de rejilla de divergencia	automática
Longitud radiada [mm]	17,00
Longitud de muestra [mm]	10,00

Sistema difractómetro	EMPYREAN
Material del ánodo	Cu
K-alfa1 [Å]	1,54060
K-alfa2 [Å]	1,54443
K-beta [Å]	1,39225
Relación K-A2 / K-A1	0,50000
Filtro	níquel
Ajuste de generador	40 mA, 40 kV
Radio del goniómetro [mm]	240,00
Distancia foco-rejilla de divergencia [mm]	100,00
Rayo primario monocromador	ninguno
Rotación de la muestra	Ja

Realización

5 A partir de los pigmentos producidos según los ejemplos de síntesis 1 a 11 se facilitaron de 1 a 20 muestras: se examinaron las siguientes muestras con difractograma de rayos X:

- 10 **muestra 1:** 10 g de pigmento A (100 % en moles de cobre) ajena a la invención
muestra 2: 10 g de pigmento B (100 % en moles de níquel) ajena a la invención
muestra 4: 10 g de pigmento D (2 % en moles de cobre / 98 % en moles de níquel) ajena a la invención
muestra 8: 10 g de pigmento H (25 % en moles de cobre / 75 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
muestra 9: 10 g de pigmento I (50 % en moles de cobre / 50 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
muestra 10: 10 g de pigmento J (75 % en moles de cobre / 25 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
15 **muestra 11:** 10 g de pigmento K (95 % en moles de cobre / 5 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
muestra 13: 0,2 g de pigmento A y 9,8 g de pigmento B (mezcla física 2 % en moles de cobre y 98 % en moles de níquel) ajena a la invención
muestra 15: 0,5 g de pigmento A y 9,5 g de pigmento B (mezcla física 5 % en moles de cobre y 95 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
20 **muestra 16:** 1,5 g de pigmento A y 8,5 g de pigmento B (mezcla física 15 % en moles de cobre y 85 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
muestra 17: 2,5 g de pigmento A y 7,5 g de pigmento B (mezcla física 25 % en moles de cobre y 75 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
muestra 18: 5,0 g de pigmento A y 5,0 g de pigmento B (mezcla física 50 % en moles de cobre y 50 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
25 **muestra 19:** 7,5 g de pigmento A y 2,5 g de pigmento B (mezcla física 75 % en moles de cobre y 25 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
muestra 20: 9,5 g de pigmento A y 0,5 g de pigmento B (mezcla física 95 % en moles de cobre y 5 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención.

30 Para las mediciones Theta/Theta se introdujo en cada caso una cantidad de la muestra que va a comprobarse en la cavidad del portamuestras. La superficie de la muestra se alisó mediante placas de vidrio. Después se introdujo el portamuestras en el cambiador de muestras del difractómetro y se llevó a cabo la medición. Los valores Theta de las muestras medidas se determinaron según el método anteriormente descrito. De este modo se efectuaron las mediciones de las muestras 1, 2, 4, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 17, 18, 19 y 20. Los valores de reflexión averiguados en
35 este caso tras la corrección de fondo se reprodujeron en las tablas 4 a 17.

Tabla 4: muestra 1: 10 g de pigmento A (100 % en moles de cobre) ajena a la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,1642	12,33926	6048,88	48,99
2	8,2933	10,66163	1326,40	10,74
3	10,1470	8,71045	234,38	1,90
4	11,2172	7,88824	565,30	4,58
5	11,8864	7,44562	2005,31	16,24
6	13,8025	6,41600	1820,02	14,74
7	16,5978	5,34123	1166,46	9,45
8	17,2368	5,14464	3472,07	28,12
9	17,6433	5,02700	3867,15	31,32
10	18,4468	4,80982	2762,42	22,37
11	19,7768	4,48926	732,05	5,93

ES 2 657 803 T3

12	20,5891	4,31393	849,15	6,88
12	22,0542	4,03055	286,56	2,32
14	22,5519	3,94271	156,18	1,26
15	24,1147	3,69062	3805,57	30,82
16	25,9834	3,42929	5427,34	43,95
17	27,3035	3,26371	1034,51	8,38
18	27,9030	3,19758	7715,85	62,49
19	28,2888	3,15484	12348,07	100,00
20	28,5072	3,13116	7978,88	64,62
21	29,7316	3,00495	266,31	2,16
22	30,4339	2,93718	935,61	7,58
23	31,4385	2,84559	1516,84	12,28
24	34,5969	2,59270	2591,46	20,99
25	36,4177	2,46715	798,25	6,46
26	38,4042	2,34398	1311,27	10,62
27	39,4741	2,28099	855,19	6,93

Tabla 5: muestra 2: 10 g de pigmento B (100 % en moles de níquel) ajena a la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	8,4937	10,41046	10737,84	92,96
2	9,2193	9,59272	5937,69	51,40
3	9,9533	8,87958	713,64	6,18
4	15,3758	5,75807	2133,92	18,47
5	15,6201	5,67326	3580,93	31,00
6	16,4733	5,38130	3356,57	29,06
7	17,1275	5,17721	5106,25	44,21
8	17,8337	4,96963	1264,69	10,95
9	18,6258	4,76398	9912,31	85,81
10	19,1260	4,63666	2584,15	22,37
11	20,2938	4,37604	9150,29	79,21
12	23,2611	3,82409	6588,29	57,04
13	23,8331	3,73359	7138,31	61,80
14	24,9686	3,56631	3015,45	26,10
15	26,3622	3,38086	11551,25	100,00
16	27,2200	3,27624	10120,18	87,61
17	27,9441	3,19033	1697,71	14,70
18	30,1838	2,96095	3156,17	27,32
19	30,4187	2,93862	3540,55	30,65
20	31,4155	2,84526	1883,03	16,30
21	31,9223	2,80123	2459,97	21,30
22	32,2692	2,77420	2448,70	21,20
23	34,5979	2,59263	1200,82	10,40
24	35,8594	2,50426	1032,86	8,94
25	36,5485	2,45861	3095,45	26,80
26	37,6990	2,38618	5516,95	47,76
27	38,2824	2,34921	1075,19	9,31
28	39,8281	2,26153	769,37	6,66

Tabla 6: muestra 4: 10 g de pigmento D (2 % en moles cobre / 98 % en moles níquel) ajena a la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	Int. [cts]	d [Å]	Rel. Int. [%]
1	8.5946	7516.85	10.27996	85.20
2	9.2861	820.91	9.51597	54.65
3	10.0112	517.23	8.82836	5.86
4	11.9468	346.30	7.40200	3.93
5	15.3892	1745.90	5.75310	19.79

ES 2 657 803 T3

6	15.7883	3089.99	5.60855	35.03
7	16.5176	1907.86	5.36253	21.63
8	17.1183	3970.05	5.17570	45.00
9	17.8270	1215.97	4.97149	13.78
10	18.6696	8089.71	4.74898	91.70
11	19.1936	2295.25	4.62048	26.02
12	20.0228	1935.16	4.43098	21.94
13	20,3282	7027.42	4.36509	79.66
14	23.2469	6199.80	3.82323	70.28
15	23.9153	4953.90	3.71786	56.15
16	24.9167	2560.91	3.57066	29.03
17	25.3152	683.99	3.51535	7.75
18	26.4065	8794.83	3.37250	99.69
19	26.9426	1781.56	3.30660	20.19
20	27.3492	8822.19	3.25835	100.00
21	27.9061	873.89	3.19458	9.91
22	28.1715	998.34	3.16509	11.32
23	28.8625	517.72	3.09086	5.87
24	30.2050	2076.99	2.95647	23.54
25	30.4702	2439.31	2.93135	27.65
26	31.3816	1007.28	2.84826	11.42
27	31.7961	1747.78	2.81206	19.81
28	32.3282	1432.38	2.76698	16.24
29	34.5846	1615.07	2.59145	18.31
30	35.6815	653.18	2.51426	7.40
31	35.9725	1147.89	2.49458	13.01
32	36.6010	2292.11	2.45318	25.98
33	37.6161	2054.58	2.38928	23.29
34	37.8074	2557.36	2.37762	28.99
35	38.2988	1053.73	2.34824	11.94
36	38.9652	950.99	2.30960	10.78
37	39.7955	1030.17	2.26330	11.68

Tabla 7: muestra 8: 10 g de pigmento H (25 % en moles de cobre / 75 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,2710	12,15820	2392,52	18,30
2	8,5541	10,33713	10893,97	83,31
3	9,2949	9,51488	6229,90	47,64
4	9,9710	8,87118	999,94	7,65
5	11,9130	7,42905	863,56	6,60
6	13,8392	6,39906	717,49	5,49
7	15,3800	5,76128	2519,60	19,27
8	15,7084	5,64157	3977,90	30,42
9	16,5464	5,35771	3326,08	25,44
10	17,0756	5,19284	6261,22	47,88
11	17,7472	4,99780	2756,92	21,08
12	18,6420	4,75988	12033,84	92,03
13	19,1687	4,63028	3252,55	24,87
14	20,0419	4,43046	4149,24	31,73
15	20,3372	4,36679	9092,17	69,53

ES 2 657 803 T3

16	23,1918	3,83536	7977,55	61,01
17	23,8781	3,72666	8379,12	64,08
18	24,9900	3,56330	3740,54	28,61
19	25,7782	3,45611	4434,32	33,91
20	26,4129	3,37448	13076,32	100,00
21	27,3765	3,25786	10873,33	83,15
22	28,0530	3,18081	6428,02	49,16
23	28,6941	3,11119	1997,28	15,27
24	30,3055	2,94933	4985,09	38,12
25	30,5085	2,93017	4168,37	31,88
26	31,3863	2,85020	3123,05	23,88
27	31,8013	2,81395	2794,72	21,37
28	32,3015	2,77150	2134,87	16,33
29	34,6252	2,59065	3133,79	23,97
30	35,9560	2,49776	2188,93	16,74
31	36,6026	2,45510	3241,48	24,79
32	37,7888	2,38072	4820,50	36,86
33	38,3204	2,34891	1780,43	13,62

Tabla 8: muestra 9: 10 g de pigmento I (50 % en moles de cobre / 50 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,1791	12,31365	3106,83	33,58
2	8,5717	10,31601	7135,09	77,12
3	9,2890	9,52092	4039,06	43,66
4	9,9821	8,86137	632,82	6,84
5	11,9372	7,41407	1134,83	12,27
6	13,7761	6,42824	1063,24	11,49
7	15,4098	5,75023	1691,76	18,29
8	15,8270	5,59955	2287,59	24,73
9	16,5019	5,37205	2516,45	27,20
10	17,0969	5,18641	5260,51	56,86
11	17,7647	4,99293	2701,37	29,20
12	18,6639	4,75435	8525,37	92,15
13	19,1665	4,63079	2210,54	23,89
14	20,0218	4,43487	2527,56	27,32
15	20,3341	4,36746	6548,82	70,78
16	23,2387	3,82773	5191,84	56,12
17	23,9951	3,70874	6139,95	66,37
18	24,9921	3,56301	2680,30	28,97
19	25,8447	3,44737	5493,79	59,38
20	26,4532	3,36943	8485,20	91,71
21	27,2617	3,27132	8696,42	94,00
22	28,2206	3,16231	9251,73	100,00
23	30,5265	2,92848	3131,63	33,85
24	31,4059	2,84847	2660,28	28,75
25	31,8159	2,81268	2069,32	22,37
26	32,3799	2,76497	1202,25	12,99
27	34,6612	2,58804	2694,22	29,12
28	35,9523	2,49800	1599,56	17,29
29	36,6071	2,45481	2629,24	28,42

ES 2 657 803 T3

30	37,8744	2,37554	3336,93	36,07
31	38,3318	2,34823	1708,50	18,47

Tabla 9: muestra 10: 10 g de pigmento J (75 % en moles de cobre / 25 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,2241	12,23699	5314,18	41,23
2	8,2582	10,70687	1913,03	14,84
3	8,5484	10,34402	2842,56	22,05
4	9,2690	9,54136	1412,13	10,95
5	10,8560	8,14988	191,96	1,49
6	11,9050	7,43401	1690,14	13,11
7	13,7946	6,41964	1780,54	13,81
8	15,8000	5,60907	563,56	4,37
9	16,5820	5,34629	1480,43	11,48
10	17,2188	5,14997	3962,66	30,74
11	17,6987	5,01140	3468,92	26,91
12	18,5867	4,77392	4433,07	34,39
13	20,3259	4,36920	3256,73	25,26
14	23,1971	3,83449	1960,57	15,21
15	24,0162	3,70554	5435,10	42,16
16	24,9744	3,56549	1361,80	10,56
17	25,9309	3,43611	6485,94	50,32
18	26,3646	3,38056	4321,32	33,52
19	27,2460	3,27317	4527,63	35,12
20	28,2287	3,16142	12890,62	100,00
21	30,3496	2,94515	2277,50	17,67
22	31,3756	2,85115	1915,17	14,86
23	34,6454	2,58919	2960,72	22,97
24	35,9671	2,49701	919,94	7,14
25	36,5951	2,45559	1646,54	12,77
26	37,8157	2,37909	1446,17	11,22
27	38,3848	2,34511	1246,37	9,67
28	39,5202	2,28032	655,22	5,08

Tabla 10: muestra 11: 10 g de pigmento K (95 % en moles de cobre / 5 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,2334	12,22125	5682,20	48,52
2	8,5783	10,30799	841,81	7,19
3	9,2764	9,53382	272,58	2,33
4	10,2416	8,63738	314,23	2,68
5	11,9466	7,40824	2146,99	18,33
6	13,7722	6,43007	1819,19	15,53
7	16,6012	5,34015	1244,01	10,62
8	17,2030	5,15465	3195,49	27,29
9	17,7435	4,99885	3402,98	29,06
10	18,6277	4,76351	2657,97	22,70
11	19,8001	4,48402	567,03	4,84
12	20,5360	4,32498	1167,64	9,97
13	22,0636	4,02886	280,63	2,40
14	23,9871	3,70996	4214,67	35,99

ES 2 657 803 T3

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
15	25,9087	3,43900	5272,60	45,02
16	26,0448	3,42133	5495,94	46,93
17	27,2816	3,26898	1795,98	15,34
18	27,9360	3,19387	7633,82	65,19
19	28,2995	3,15367	11710,98	100,00
20	28,5419	3,12744	7204,97	61,52
21	30,4739	2,93342	1280,91	10,94
22	31,4328	2,84609	1500,43	12,81
23	34,6259	2,59060	2893,20	24,71
24	36,5506	2,45848	896,65	7,66
25	38,2854	2,35098	1272,83	10,87

Tabla 11: muestra 13: 0,2 g de pigmento A y 9,8 g de pigmento B (mezcla física 2 % en moles de cobre y 98 % en moles de níquel) ajena a la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	valor d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	8,57	10,315	69558	100,0
2	9,24	9,565	33990	48,9
3	9,93	8,898	5063	7,3
4	11,90	7,432	2017	2,9
5	15,70	5,638	17047	24,5
6	16,50	5,368	12187	17,5
7	17,09	5,185	19824	28,5
8	17,77	4,987	7482	10,8
9	18,62	4,761	31578	45,4
10	19,09	4,644	12626	18,2
11	20,01	4,435	9000	12,9
12	20,30	4,371	24544	35,3
13	23,28	3,818	17736	25,5
14	23,86	3,726	16407	23,6
15	24,91	3,572	8762	12,6
16	26,37	3,377	25488	36,6
17	27,28	3,267	22281	32,0
18	27,80	3,205	4671	6,7
19	28,33	3,148	3312	4,8
20	28,87	3,090	1055	1,5
21	30,32	2,945	8106	11,7
22	31,41	2,846	3883	5,6
23	31,76	2,815	4848	7,0
24	32,32	2,768	2463	3,5
25	34,53	2,595	3226	4,6
26	35,90	2,500	3308	4,8
27	36,56	2,456	5778	8,3
28	37,73	2,382	9371	13,5
29	38,23	2,352	1824	2,6
30	38,97	2,309	1785	2,6
31	39,96	2,254	5409	7,8

Tabla 12: muestra 15: 0,5 g de pigmento A y 9,5 g de pigmento B (mezcla física 5 % en moles de cobre y 95 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	valor d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,33	12,055	870	1,36
2	8,64	10,226	64027	100,00
3	9,33	9,471	32924	51,42
4	10,02	8,818	5103	7,97
5	11,94	7,407	2220	3,47
6	15,69	5,644	14754	23,04
7	15,94	5,554	7381	11,53
8	16,58	5,341	9062	14,15
9	17,18	5,157	19948	31,15
10	17,83	4,971	6930	10,82
11	18,72	4,738	33355	52,09
12	19,19	4,621	10406	16,25
13	20,09	4,417	4603	7,19
14	20,40	4,350	26331	41,12
15	23,34	3,809	16394	25,60
16	23,95	3,712	17343	27,09
17	24,98	3,562	8354	13,05
18	26,46	3,366	24732	38,63
19	27,38	3,255	23049	36,00
20	27,91	3,194	7027	10,97
21	28,51	3,129	2633	4,11
22	28,90	3,086	1372	2,14
23	30,36	2,941	7492	11,70
24	30,51	2,928	5369	8,39
25	31,50	2,838	2834	4,43
26	31,85	2,808	5362	8,37
27	32,33	2,767	4020	6,28
28	34,64	2,588	3243	5,06
29	35,98	2,494	2693	4,21
30	36,66	2,449	5111	7,98
31	37,81	2,377	8592	13,42
32	38,30	2,348	1761	2,75
33	38,99	2,308	1456	2,27
34	39,99	2,253	4812	7,52

Tabla 13: muestra 16: 1,5 g de pigmento A y 8,5 g de pigmento B (mezcla física 15 % en moles de cobre y 85 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	valor d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,18	12,304	5022	8,37
2	8,57	10,313	59973	100,00
3	9,25	9,552	28868	48,14
4	9,96	8,871	4257	7,10
5	11,19	7,897	956	1,59
6	11,87	7,447	3162	5,27
7	13,69	6,462	636	1,06
8	15,40	5,752	7540	12,57
9	15,76	5,618	10185	16,98
10	16,50	5,367	10705	17,85
11	17,11	5,179	18843	31,42

N.º	Pos. [°2Th.]	valor d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
12	17,74	4,995	6808	11,35
13	18,63	4,758	29108	48,53
14	19,11	4,640	10159	16,94
15	20,35	4,361	23739	39,58
16	23,29	3,817	14112	23,53
17	23,89	3,722	15984	26,65
18	24,90	3,572	7354	12,26
19	26,40	3,374	21940	36,58
20	27,29	3,265	20253	33,77
21	27,84	3,202	6580	10,97
22	28,31	3,150	6845	11,41
23	28,45	3,135	2755	4,59
24	30,22	2,955	5503	9,18
25	30,41	2,937	6309	10,52
26	31,38	2,848	3447	5,75
27	31,73	2,818	4430	7,39
28	32,29	2,770	3468	5,78
29	34,55	2,594	3151	5,25
30	35,90	2,500	2743	4,57
31	36,56	2,456	4937	8,23
32	37,75	2,381	8111	13,52
33	38,26	2,351	2152	3,59
34	38,92	2,312	2209	3,68
35	39,90	2,258	4952	8,26

Tabla 14: muestra 17: 2,5 g de pigmento A y 7,5 g de pigmento B (mezcla física 25 % en moles de cobre y 75 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,2221	12,24045	1321,18	11,62
2	8,5786	10,30770	9697,65	85,31
3	9,2855	9,52447	5985,91	52,66
4	9,9895	8,85476	887,12	7,80
5	11,9191	7,42526	987,98	8,69
6	13,8091	6,41296	450,70	3,97
7	15,3892	5,75786	2403,68	21,15
8	15,7551	5,62497	3785,02	33,30
9	16,5388	5,36015	2853,11	25,10
10	17,1513	5,17008	5621,47	49,45
11	17,8473	4,97001	2230,01	19,62
12	18,7154	4,74137	9156,94	80,56
13	19,1633	4,63157	3248,53	28,58
14	20,3218	4,37006	9094,76	80,01
15	23,2388	3,82770	7372,36	64,86
16	24,0287	3,70363	5696,96	50,12
17	24,9665	3,56661	3337,66	29,36
18	26,4191	3,37372	11218,79	98,70
19	27,3472	3,26129	11366,99	100,00
20	28,2703	3,15686	5040,63	44,34
21	30,1729	2,96200	2852,45	25,09
22	30,5010	2,93088	3504,79	30,83

ES 2 657 803 T3

23	31,3931	2,84960	2165,80	19,05
24	31,7707	2,81659	2816,54	24,78
25	32,3438	2,76798	1737,15	15,28
26	34,5882	2,59334	2461,86	21,66
27	36,0287	2,49288	1967,07	17,31
28	36,5742	2,45695	2835,23	24,94
29	37,6568	2,38678	3640,81	32,03
30	37,8169	2,37902	4251,23	37,40
31	38,3144	2,34926	1460,86	12,85
32	38,9970	2,30970	900,01	7,92

Tabla 15: muestra 18: 5,0 g de pigmento A y 5,0 g de pigmento B (mezcla física 50 % en moles de cobre y 50 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,1177	12,41971	2801,95	33,55
2	8,6017	10,28002	5858,96	70,16
3	9,2954	9,51435	3515,38	42,10
4	9,9526	8,88750	485,52	5,81
5	11,9689	7,39450	1276,92	15,29
6	13,7470	6,44176	938,88	11,24
7	15,3483	5,77312	1137,06	13,62
8	15,7287	5,63434	2264,80	27,12
9	16,5181	5,36681	2020,42	24,20
10	17,0933	5,18748	4218,60	50,52
11	17,7917	4,98542	2424,52	29,03
12	18,6999	4,74528	6532,82	78,23
13	19,2067	4,62120	1817,77	21,77
14	20,3428	4,36561	5933,68	71,06
15	23,2096	3,83246	4497,26	53,86
16	23,8812	3,72618	5459,97	65,39
17	24,0172	3,70539	5103,09	61,11
18	24,9564	3,56802	1976,60	23,67
19	25,9489	3,43377	4544,85	54,43
20	26,4169	3,37398	7784,52	93,22
21	27,3423	3,26186	7757,24	92,90
22	28,2350	3,16073	8350,38	100,00
23	30,4960	2,93135	2825,66	33,84
24	31,3844	2,85037	2135,93	25,58
25	31,8694	2,80809	2026,33	24,27
26	32,3176	2,77016	1305,90	15,64
27	34,5962	2,59275	2412,23	28,89
28	35,9916	2,49537	1323,59	15,85
29	36,5934	2,45570	2084,42	24,96
30	37,7761	2,38149	2657,48	31,82
31	38,3420	2,34763	1304,45	15,62
32	38,9866	2,31029	475,25	5,69

Tabla 16: muestra 19: 7,5 g de pigmento A y 2,5 g de pigmento B (mezcla física 75 % en moles de cobre y 25 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,2180	4253,49	12,24737	39,37
2	8,6125	2793,07	10,26715	25,85

ES 2 657 803 T3

3	9,2479	1557,69	9,56310	14,42
4	10,0409	171,75	8,80954	1,59
5	11,2046	362,67	7,89708	3,36
6	11,8878	1638,89	7,44475	15,17
7	13,7735	1370,92	6,42942	12,69
8	15,8458	758,65	5,59298	7,02
9	16,4990	1312,09	5,37297	12,15
10	17,1152	3200,88	5,18089	29,63
11	17,6904	2856,14	5,01374	26,44
12	18,6616	4167,30	4,75493	38,58
13	19,2036	739,04	4,62194	6,84
14	20,3378	3231,71	4,36666	29,91
15	23,1636	1779,18	3,83997	16,47
16	23,9830	4602,61	3,71059	42,60
17	24,9729	1024,05	3,56571	9,48
18	25,9483	5208,99	3,43384	48,22
19	26,4446	4202,14	3,37051	38,90
20	27,3456	4615,61	3,26147	42,73
21	27,9166	7832,61	3,19605	72,50
22	28,2885	10803,05	3,15487	100,00
23	30,5056	1942,14	2,93045	17,98
24	31,4096	1680,05	2,84813	15,55
25	34,6011	2548,42	2,59239	23,59
26	35,9487	733,61	2,49825	6,79
27	36,5780	1475,25	2,45670	13,66
28	37,8001	1354,14	2,38004	12,53
29	38,3734	1106,62	2,34579	10,24

Tabla 17: muestra 20: 9,5 g de pigmento A y 0,5 g de pigmento B (mezcla física 95 % en moles de cobre y 5 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Rel. Int. [%]
1	7,3128	12,08875	4850,82	36,89
2	8,2253	10,74958	1187,07	9,03
3	8,6065	10,27428	826,19	6,28
4	9,2837	9,52632	290,33	2,21
5	10,2965	8,59146	252,42	1,92
6	11,1918	7,90606	314,79	2,39
7	11,9301	7,41841	1844,03	14,02
8	13,7460	6,44227	1687,36	12,83
9	16,6133	5,33628	1158,19	8,81
10	17,2765	5,13289	3507,38	26,67
11	17,6323	5,03011	3660,00	27,83
12	18,4777	4,80184	2658,10	20,22
13	19,7762	4,48939	686,98	5,22
14	20,3727	4,35926	1160,28	8,82
15	22,0731	4,02715	362,39	2,76
16	24,0122	3,70614	3895,68	29,63
17	26,0255	3,42383	5819,55	44,26
18	27,8905	3,19898	8323,08	63,30
19	28,2646	3,15748	13148,99	100,00
20	28,4691	3,13527	9029,64	68,67

ES 2 657 803 T3

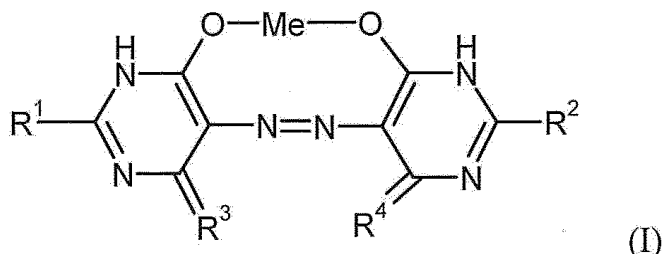
21	29,7554	3,00260	289,60	2,20
22	30,4860	2,93228	1316,08	10,01
23	31,4454	2,84498	1551,73	11,80
24	34,6287	2,59039	2562,10	19,49
25	36,5649	2,45755	896,67	6,82
26	38,4436	2,34166	1102,24	8,38

5 En las tablas 4 a 17, en la primera columna se numeraron los reflejos medidos. En la columna 2 se realiza la indicación de la posición de los reflejos medidos como valores 2θ , en la columna 3 los valores 2θ averiguados se convirtieron mediante la ecuación de Bragg en valor d para las distancias interplanares. En la cuarta y quinta columna se encuentran los valores para las intensidades medidas (altura del pico de los reflejos por encima del fondo) por un lado como valores absolutos en la unidad "counts" [cts] así como en su intensidad relativa en el porcentaje.

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos azoicos de metal, que contienen productos de adición a partir de

- 5 a) al menos dos compuestos azoicos de metal de fórmula (I) que se diferencian al menos en el ión metálico Me, o sus formas tautoméricas,

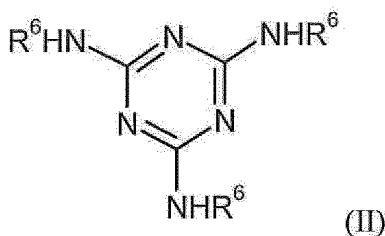


10 en la que

R¹ y R² independientemente entre sí representan OH, NH₂ o NHR⁵,
R³ y R⁴ independientemente entre sí representan =O o =NR⁵,

- 15 R⁵ representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄ y
Me representa un ion metálico divalente o trivalente seleccionado de la serie Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺_{2/3},
Fe²⁺, Fe³⁺_{2/3}, Co²⁺ y Co³⁺_{2/3},
con la condición de que la cantidad de iones metálicos de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺ asciende a del 95 al 100 %
20 en moles y la cantidad de iones metálicos seleccionada de la serie Zn²⁺, Al³⁺_{2/3}, Fe²⁺, Fe³⁺_{2/3}, Co²⁺ y
Co³⁺_{2/3} asciende a del 0 al 5 % en moles, referido en cada caso a un mol de todos los compuestos de
fórmula (I),
y ascendiendo la relación molar de iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los
compuestos de fórmula (I) a 19:1 a 1:19,
25 y

- 25 b) al menos un compuesto de fórmula (II)



30 en la que

R⁶ representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄ que dado el caso está monosustituido o
polisustituido con OH,

caracterizados por que poseen una superficie específica de 50 a 200 m²/g.

- 35 2. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** la relación molar de
iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los compuestos de fórmula (I) asciende a 1:9 a 4:1 y de
manera particularmente preferente a 1:3 a 2:1.
- 40 3. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** la relación molar de
iones metálicos Cu²⁺ a iones metálicos Ni²⁺ en la suma de los compuestos de fórmula (I) asciende a 19:1 a 1:5, de
manera particularmente preferente a 4:1 a 1:5 y en particular a 2:1 a 1:3.
- 45 4. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que**
en la fórmula (I)

R¹ y R² representan OH, y
R³ y R⁴ representan =O,

- 50 y en la fórmula (II)

R⁶ representa hidrógeno.

5. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** en la fórmula (1)

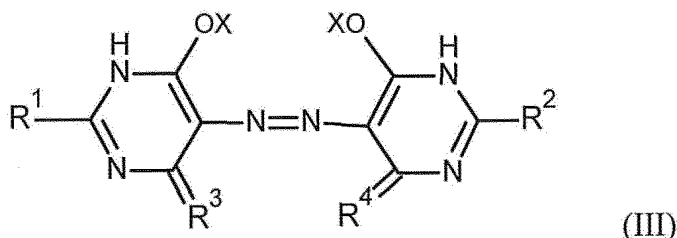
5 Me representa un ión metálico de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺, y la cantidad de iones metálicos de la serie Cu²⁺ y Ni²⁺ asciende al 100 % en moles, referido a un mol de todos los compuestos de fórmula (I).

6. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** por cada mol de compuesto (I) están contenidos de 0,05 a 4 moles, de manera preferente de 0,5 a 2,5 moles y de manera particularmente muy preferente de 1,0 a 2,0 moles de compuesto de fórmula (II).

7. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por que** poseen una superficie específica de 80 a 160 m²/g y de manera particularmente muy preferente de 100 a 150 m²/g.

8. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** en el difractograma de rayos X en el caso de una distancia interplanar de d = 12,2 (± 0,2) Å presentan una señal S₁ con una intensidad I₁, que supera el valor del fondo en el triple de la raíz de este valor.

9. Procedimiento para la producción de pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por** un compuesto de fórmula (III), o sus tautómeros,



en la que

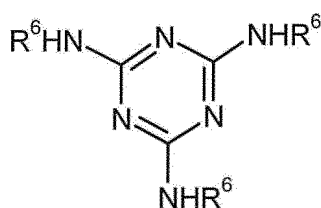
X representa un ion metálico alcalino, preferentemente representa un ión de sodio o de potasio,

R¹ y R² independientemente entre sí representan OH, NH² o NHR⁵,

R³ y R⁴ independientemente entre sí representan =O o =NR⁵, y

R⁵ representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄,

en presencia de al menos un compuesto de fórmula (II)



(II)

en la que R⁶ es hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄ que dado el caso está monosustituido o polisustituido con OH,

simultáneamente o sucesivamente se hace reaccionar con al menos una sal de níquel y al menos una sal de cobre, y dado el caso, con al menos una sal metálica adicional de la serie de las sales de cobre, aluminio, hierro y cobalto, utilizándose por cada mol de compuesto de fórmula (III) de 0,05 a 0,95 moles al menos de una sal de níquel, de 0,05 a 0,95 moles al menos de una sal de cobre y de 0,05 a 0 moles al menos de una sal metálica de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto, y pudiendo seleccionarse en el caso de que se utilice una sal metálica de la serie de sales de zinc, aluminio, hierro y cobalto la cantidad de sales de cobre y de níquel de modo que la cantidad molar utilizada en conjunto de sales de cobre, níquel, zinc, aluminio, hierro y cobalto asciende al 100 % en moles.

10. Preparaciones de pigmentos que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una

de las reivindicaciones 1 a 8 y preferentemente al menos un adyuvante y/o un aditivo, en particular de la serie de los agentes tensioactivos, de los agentes de recubrimiento de superficies, de las bases y de los disolventes.

5 11. Preparación de pigmento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** contiene C.I. pigmento verde 36 y/o C.I. pigmento verde 58.

10 12. Procedimiento para la preparación de una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11, **caracterizado por que** al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 se mezcla o se muele con al menos un adyuvante y/o un aditivo, preferentemente de la serie de los agentes tensioactivos, y dado el caso con al menos otro pigmento y dado el caso con al menos un compuesto orgánico seleccionado del grupo de los terpenos, terpenoides, ésteres de ácido graso y del grupo de los homo o copolímeros.

15 13. Uso de un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 para preparar preparaciones de pigmento.

20 14. Uso de un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o de una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11 para la coloración de tintas de chorro de tinta, filtros de color para pantallas de cristal líquido, tintas de impresión, pinturas al temple o pinturas de dispersión, para la coloración en masa de sustancias macromoleculares sintéticas, semi-sintéticas o naturales, en particular policloruro de vinilo, poliestireno, poliamida, polietileno o polipropileno, así como para el teñido de hilatura de fibras naturales, regeneradas o sintéticas, como p.ej. fibras de celulosa, poliéster, policarbonato, poliacrilonitrilo o poliamida, así como para la impresión de productos textiles y papel.

25 15. Filtro de color que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11.

30 16. Resina fotosensible, que contiene al menos un monómero fotocurable, al menos un fotoiniciador y al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, o una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11.

35 17. Procedimiento para la fabricación de filtros de color para pantallas de cristal líquido, **caracterizado por que** al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11, se muele en un disolvente orgánico, dado el caso mediante adición de una resina aglutinante y/o un agente de dispersión, a continuación mediante adición de monómeros fotocurables, iniciadores de fotoreacción y dado el caso un aglutinante y/o un disolvente adicionales se procesa para formar una resina fotosensible que se aplica después sobre un sustrato adecuado, se expone mediante fotomáscara y a continuación se cura y se revela para formar el filtro de color coloreado.

40 18. Pantalla de cristal líquido, que contiene al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o un filtro de color de acuerdo con la reivindicación 15.

45 19. Uso de preparaciones de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11, en tintas de impresión para la fabricación de filtros de color según el procedimiento de la fotolitografía, impresión por offset o el procedimiento de la impresión por chorro de tinta mecánico, piezo-mecánico o térmico.

20. Tintas de impresión que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11.