

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 971**

51 Int. Cl.:

C09B 67/00	(2006.01)	C09D 11/037	(2014.01)
C09B 45/14	(2006.01)	G03F 7/00	(2006.01)
C09B 45/18	(2006.01)		
C09B 45/22	(2006.01)		
G02F 1/1335	(2006.01)		
C09D 11/00	(2014.01)		
C09B 67/04	(2006.01)		
C09B 67/48	(2006.01)		
C09B 67/22	(2006.01)		
C09D 11/322	(2014.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2013** **E 13173412 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 2682435**

54 Título: **Pigmentos azoicos de metal y preparaciones de pigmento preparadas a partir de los mismos**

30 Prioridad:

04.07.2012 EP 12174904

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

17.04.2018

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

ES 2 663 971 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 y preparaciones de pigmento preparadas a partir de los mismos

5 La invención se refiere a nuevos pigmentos azoicos de metal, a procedimientos para su preparación, a preparaciones de pigmento que contienen estos pigmentos azoicos de metal así como a su uso, en particular para la producción de filtros de color así como a los propios filtros de color.

10 Los filtros de color se aplican hoy en día sobre todo en dispositivos visualizadores de cristal líquido, pantallas de cristal líquido, aparatos con resolución a color y sensores. Un ejemplo conocido son las pantallas planas en el caso de ordenadores personales. Existen distintos métodos para la producción de los filtros de color, que se diferencian tanto en la aplicación de los colores como en la generación de los patrones de elementos de color de los colores básicos rojo, verde y azul, aparte de negro. La aplicación o el empleo de los colores se puede realizar, por ejemplo, mediante la coloración de una capa de soporte (por ejemplo, gelatina) mediante colorantes o pigmentos solubles (método de colorante "*Dye Method*", método de dispersión de colorante "*Dye Dispersion Method*"), impresión serigráfica, impresión por *offset* e impresión con chorro de tinta de pastas, preparaciones o tintas de pigmento, electrodeposición de barnices fotosensibles a base de colorantes o pigmentos así como, en particular, mediante el método de dispersión de pigmento, en el que se usan pigmentos que están dispersados en una resina de poliimida ("método de poliimida no fotosensible") o en un barniz fotosensible ("método de acrílo fotosensible"). Asociado a los procedimientos mencionados, tienen importancia tanto la generación directa mediante técnica de impresión de los patrones de elementos de color como la generación fotolitográfica indirecta, la última en particular en el método que se ha mencionado anteriormente de la dispersión de pigmento. La técnica del método de dispersión de pigmento en forma del "método de poliimida no fotosensible" está desvelada, por ejemplo, en el documento JP-A-11-217514 (1998).

25 En el método de dispersión de pigmento según el procedimiento de barniz fotosensible, los pigmentos que otorgan color están distribuidos de forma fina (dispersados) en un barniz fotosensible que se puede curar por UV. El barniz fotosensible se compone a este respecto, aparte de por el pigmento, en general por los componentes resina aglutinante, monómero que se puede polimerizar, fotoiniciador así como dado el caso un disolvente. La preparación se realiza, por ejemplo, de tal manera que en primer lugar se dispersa de forma fina el pigmento en forma de un concentrado en un disolvente y, dado el caso, resina aglutinante y se ajusta directamente antes de la aplicación junto con el monómero y el fotoiniciador así como, dado el caso, otros componentes. El barniz fotosensible pigmentado se aplica uniformemente sobre el sustrato, por ejemplo vidrio, por ejemplo mediante el denominado procedimiento de "*spin coating*" (revestimiento rotacional), se seca previamente, se expone a UV mediante una máscara fotográfica, se revela mediante una solución alcalina por norma general inorgánica hasta dar los patrones deseados de elementos de color, se limpia el revestimiento y dado el caso se cura posteriormente. Este proceso se repite para cada color, por norma general, por tanto, 3 veces para una tricromía por ejemplo en los colores rojo, verde y azul.

40 Las ventajas en el caso del uso de pigmentos junto con el método de dispersión de pigmento radican en la resistencia mejorada a la luz, a la humedad y a la temperatura de los filtros de color en comparación con los sistemas de revestimiento basados en colorante. Frente a esto, aún no son satisfactorias la transparencia y la pureza del color de los revestimientos a base de pigmentos, independientemente del procedimiento de revestimiento. En particular cuando se incorporan distintos pigmentos en una mezcla para el matizado hasta los valores deseados del lugar del color en el diagrama cromático en el barniz fotosensible se producen pérdidas indeseadas de brillo y transparencia, de tal manera que como consecuencia los dispositivos visualizadores o las pantallas (LCD) se tienen que hacer funcionar con un mayor consumo de energía.

50 En el documento EP-A-947563 están descritas azopirazonas especiales para el empleo en filtros de color. Están desvelados pigmentos particulares que se emplean según el estado de la técnica en filtros de color, por ejemplo, en el documento JP-A-11-217514, JP-A-11-209631, en especial el pigmento de índice de color (*Colour Index, IC*) pigmento amarillo 150 en el documento JP-A-11-209632. Sin embargo, los mismos aún se deben mejorar en relación con los requisitos descritos.

55 En el documento EP-A-1 146 087 se describe un pigmento azoico de metal como componente amarillo del color verde.

60 Preferentemente, el componente de color amarillo verdoso se compone del IC pigmento verde 36 o IC pigmento verde 58 y un pigmento azoico de metal amarillo. Para una mejor capacidad de combinación con los demás tonos de color es ventajoso un componente de color amarillo verdoso en la medida de lo posible cromático y transparente. Para esto, el pigmento amarillo debe ser en la medida de lo posible cromático y transparente. El pigmento amarillo, al mismo tiempo, no debería tener ningún matiz de color verde para poder mezclar mejor, por ejemplo, el pigmento verde 36 demasiado verde como componente individual. Un pequeño desplazamiento en el tono del color del pigmento amarillo en dirección a "rojo" o un aumento de la cromaticidad representan una mejora espectacular de este pigmento amarillo como componente de matizado, por ejemplo para un pigmento verde 36 o 58. En el caso óptimo, además, la adición de los tres filtros de color (rojo, verde, azul) respectivos debería dar lugar a una

absorción completa de luz.

En el documento EP-A 1 591 489 ya se han descrito nuevas preparaciones de pigmento, mejoradas con respecto al brillo del tono de color, como componentes amarillos. En el caso de estas preparaciones de pigmentos se trata de mezclas de determinados complejos de metal, preferentemente de complejo de níquel 1:1 del ácido azobarbitúrico, con pequeñas cantidades de un compuesto de hierro así como al menos otro compuesto de metal.

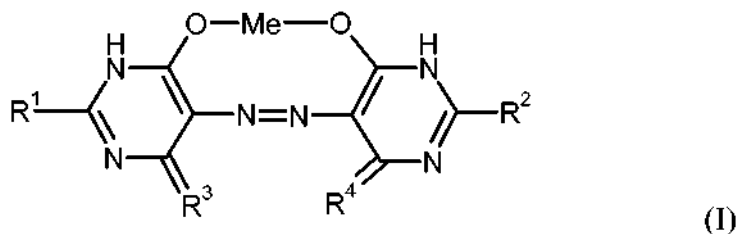
Estos pigmentos conocidos o las preparaciones de pigmento preparadas con los mismos aún no son satisfactorios en todos los requisitos en cuanto al brillo y la pureza del color de los filtros de color producidos con los mismos.

Se han encontrado nuevos pigmentos azoicos de metal amarillos que son adecuados de forma excelente para matizar tonos de color verde de pigmentos amarillos, por ejemplo del IC pigmento verde 36, en preparaciones de pigmento en la producción de filtros de color.

Sorprendentemente se consigue mejorar de nuevo claramente las propiedades de color descritas del tono de color verde mediante el empleo de los nuevos pigmentos azoicos de metal como componente amarillo en preparaciones de pigmento para filtros de color.

Por tanto, la invención se refiere a pigmentos azoicos de metal que contienen el producto de adición de

a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula (I) o de sus formas tautoméricas



en la que

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

R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, a =O o = NR^5 ,

R^5 representa hidrógeno o alquilo y

Me representa un ion de metal 2- o 3-valente 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 los iones de metal de la serie Zn^{2+} y Ni^{2+} ascienda a del 95 al 100 % en moles y la cantidad de los iones de metal seleccionados de la serie Cu^{2+} , $Al^{3+}_{2/3}$, Fe^{2+} , $Fe^{3+}_{2/3}$, Co^{2+} y $Co^{3+}_{2/3}$ ascienda a de 0 al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los compuestos de la fórmula (I) y

en la que la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de la fórmula (I) ascienda a de 9:1 a 1:9

y

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



(II)

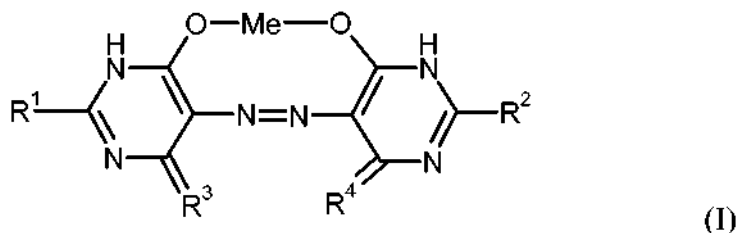
en la que

R^6 representa hidrógeno o alquilo,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presenta una señal S_1 con una intensidad I_1 y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ no presenta ninguna señal S_2 cuya intensidad I_2 en relación con la intensidad I_1 de la señal S_1 , expresada como cociente I_2/I_1 de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

Se prefieren pigmentos azoicos de metal que contienen el producto de adición de

a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula (I) o de sus formas tautoméricas



en la que

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

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

R^5 representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y

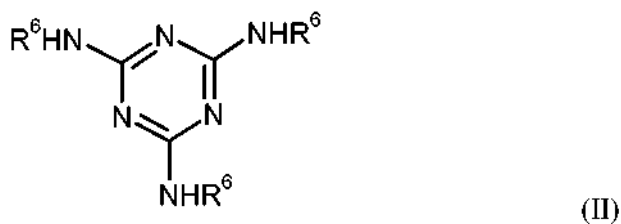
Me representa un ion de metal 2- o 3-valente seleccionado de la serie Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , $\text{Al}^{3+}_{2/3}$, Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}_{2/3}$, Co^{2+} y $\text{Co}^{3+}_{2/3}$,

con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn^{2+} y Ni^{2+} ascienda a del 95 al 100 % en moles y la cantidad de los iones de metal seleccionados de la serie Cu^{2+} , $\text{Al}^{3+}_{2/3}$, Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}_{2/3}$, Co^{2+} y $\text{Co}^{3+}_{2/3}$ ascienda a de 0 al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los compuestos de la fórmula (I) y

en la que la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de la fórmula (I) ascienda a de 9:1 a 1:9

y

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



en la que

R^6 representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ que está sustituido dado el caso con uno o varios grupos OH, caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presenta una señal S_1 con una intensidad I_1 y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ no presenta ninguna señal S_2 cuya intensidad I_2 en relación con la intensidad I_1 de la señal S_1 , expresada como cociente I_2/I_1 de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

Son muy particularmente preferentes pigmentos azoicos de metal que contienen el producto de adición de

a) un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ia) o una de sus formas tautoméricas



(Ia)

en la que

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

R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, a =O o = NR^5 ,

R^5 representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 y

un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ib) o de una de sus formas tautoméricas



(Ib)

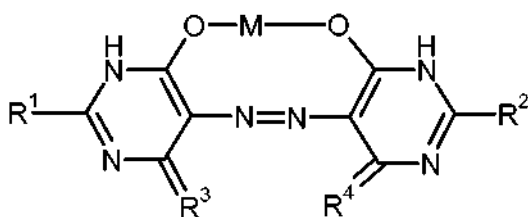
en la que

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

R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, a =O o = NR^5 y

R^5 representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 y

y dado el caso un compuesto de la fórmula (Ic)



(Ic)

en la que

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

R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, a =O o = NR^5 y

R^5 representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 y

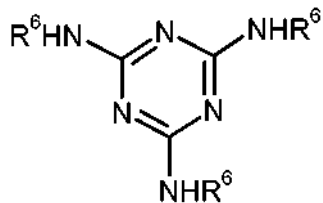
M representa un ion de metal de 2- o 3-valente seleccionado de la serie Cu^{2+} , $Al^{3+}_{2/3}$, Fe^{2+} , $Fe^{3+}_{2/3}$, Co^{2+} y $Co^{3+}_{2/3}$,

con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn^{2+} y Ni^{2+} ascienda a del 95 al 100 % en moles y la cantidad de los iones de metal seleccionados de la serie Cu^{2+} , $Al^{3+}_{2/3}$, Fe^{2+} , $Fe^{3+}_{2/3}$, Co^{2+} y $Co^{3+}_{2/3}$ ascienda a de 0 al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los compuestos de la fórmula (I),

en la que la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de las fórmulas (Ia) y

(Ib) asciende a de 9:1 a 1:9
y

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



(II)

en la que

R⁶ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ que está sustituido dado el caso con uno o varios grupos OH,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presenta una señal S₁ con una intensidad I₁ y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ no presenta ninguna señal S₂ cuya intensidad I₂ en relación con la intensidad I₁ de la señal S₁, expresada como cociente I₂/I₁ de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

En particular se prefieren pigmentos azoicos de metal que contienen el producto de adición de

a) un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ia) o de una de sus formas tautoméricas



(Ia)

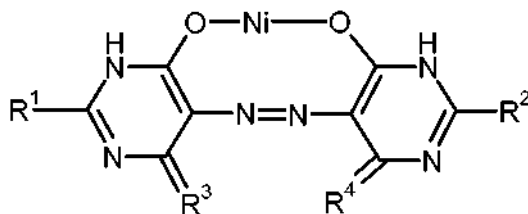
en la que

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

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

R⁵ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y

un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ib) o de una de sus formas tautoméricas



(Ib)

en la que

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

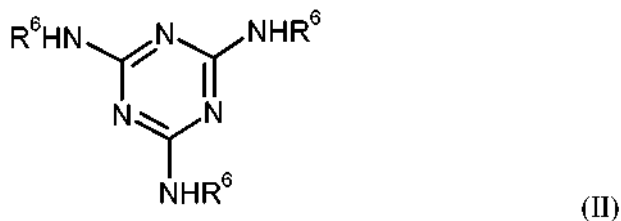
R³ y R⁴ representan, independientemente entre sí, a =O o =NR⁵ y

R⁵ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄

con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn²⁺ y Ni²⁺ ascienda al 100 % en moles con respecto a un mol de todos los compuestos (Ia) y (Ib),

en la que la relación molar de iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib) asciende a de 9:1 a 1:9 y

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



en la que

R⁶ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ que está sustituido dado el caso con uno o varios grupos OH,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presenta una señal S₁ con una intensidad I₁ y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ no presenta ninguna señal S₂ cuya intensidad I₂ en relación con la intensidad I₁ de la señal S₁, expresada como cociente I₂/I₁ de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

Además se prefieren en particular pigmentos azoicos de metal que contienen el producto de adición de

a) un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ia) o de una de sus formas tautoméricas



(Ia)

en la que

R¹ y R² representan OH,

R³ y R⁴ representan =O

y

un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ib) o de una de sus formas tautoméricas



(Ib)

en la que

R^1 y R^2 representan OH,

5 R^3 y R^4 representan =O,

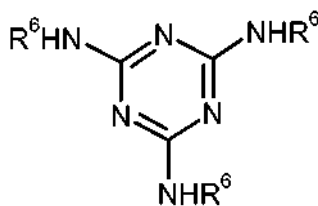
con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn y Ni ascienda al 100 % en moles con respecto a un mol de los compuestos (Ia) y (Ib),

10 en la que la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib) asciende a de 9:1 a 1:9

y

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

15



(II)

en la que

20 R^6 representa hidrógeno,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presenta una señal S_1 con una intensidad I_1 y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ no presenta ninguna señal S_2 cuya intensidad I_2 en relación con la intensidad I_1 de la señal S_1 , expresada como cociente I_2/I_1 de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

25

A diferencia de una mezcla física del compuesto azoico de Ni puro y del compuesto azoico de Zn puro que se corresponden con las estructuras que se han indicado anteriormente de las fórmulas (Ia) y (Ib), en el caso de los compuestos azoicos de metal, contenidos en los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención, de la fórmula (I) se trata de compuestos mixtos químicos en los que están incorporados los átomos de Ni y Zn así como, dado el caso, otros iones de metal M en una red cristalina común. Experimentalmente se puede mostrar esta diferencia mediante los diferentes difractogramas de rayos X de las mezclas físicas y de los compuestos mixtos químicos. Así se diferencian por ejemplo los difractogramas de rayos X de los compuestos mixtos químicos de los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención que contienen, en cada caso, el producto de adición del compuesto azoico de Ni/Zn y melamina de acuerdo con los Ejemplos 3 a 5 de forma característica de los difractogramas de rayos X de las mezclas físicas de los pigmentos individuales, como se evidencia a partir de la comparación de los valores de medición de las Tablas 3 a 5 con los valores de medición de las Tablas 6 a 8.

30

35

Los sustituyentes con el significado de alquilo indican, por ejemplo, alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificado que puede estar sustituido dado el caso una o varias veces, de forma igual o distinta, por ejemplo por halógeno, tal como cloro, bromo o flúor; -OH, -CN, -NH₂ o alcoxi C_1-C_6 . En el caso los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención se trata de productos de adición de a) compuestos azoicos de metal de la fórmula (I) con b) compuestos de la fórmula (II). A este respecto, en general, por productos de adición se ha de entender moléculas compuestas. A este respecto se puede realizar la unión entre las moléculas, por ejemplo, mediante interacciones intermoleculares o interacciones de ácido de Lewis-base o mediante enlaces de coordinación. La expresión producto de adición debe comprender por tanto, en el sentido de la presente invención, en general todos los tipos de compuestos de incorporación y adición.

40

45

Por las expresiones "compuesto de incorporación" o "compuesto de adición" en el sentido de la presente invención se ha de entender, por ejemplo, compuestos que se forman a causa de interacciones intermoleculares, tales como interacciones de van der Waals o incluso interacciones de ácido de Lewis-base. A este respecto, la forma en la que se desarrolla la incorporación depende tanto de las propiedades químicas del componente que se va a incorporar como de la naturaleza química de la red hospedadora. Tales compuestos se denominan con frecuencia también compuestos de intercalación. En sentido químico se entiende por ello la incorporación de moléculas, iones (poco frecuentemente también átomos) en compuestos químicos.

50

55

Además, por ello se ha de entender también compuestos de inclusión, los denominados clatratos. Estos representan compuestos de dos sustancias, de las cuales una molécula huésped está incorporada en una red o jaula de una molécula hospedadora.

Por las expresiones "compuesto de incorporación" o "compuesto de adición" en el sentido de la presente invención se ha de entender también cristales mixtos de incorporación (también compuesto intersticial). En este caso se trata de un compuesto químico cristalino no estequiométrico de al menos dos elementos.

5 Además, por las expresiones "compuesto de incorporación" o "compuesto de adición" en el sentido de la presente invención se ha de entender también compuestos que se forman a causa de enlaces coordinativos o enlaces de complejos. Se denominan tales compuestos por ejemplo cristal mixto de sustitución o cristal mixto de reemplazo, en los que al menos dos sustancias forman un cristal común y los átomos del segundo componente están asentados en lugares de red regulares del primer componente.

10 Los compuestos que forman con el compuesto de la fórmula (I) un compuesto de incorporación o de adición pueden ser compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. En lo sucesivo, estos compuestos se denominan compuestos de incorporación/adición.

15 Los compuestos de incorporación/adición adecuados en principio proceden de los más diversos tipos de clases de compuestos. Por motivos meramente prácticos se prefieren aquellos compuestos que son líquidos o sólidos en condiciones normales (25 °C, 1 bar).

20 De las sustancias líquidas en general se prefieren aquellas que presentan un punto de ebullición de 100 °C o por encima, preferentemente de mayor o igual a 150 °C a 1 bar. Son compuestos de incorporación/adición adecuados en general compuestos orgánicos acíclicos y cíclicos, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos que pueden estar sustituidos, por ejemplo por OH, COOH, NH₂, NH₂ sustituido, CONH₂, CONH₂ sustituido, SO₂NH₂, SO₂NH₂ sustituido, SO₃H, halógeno, NO₂, CN, -SO₂-alquilo, -SO₂-arilo, -O-alquilo, -O-arilo, -O-acilo.

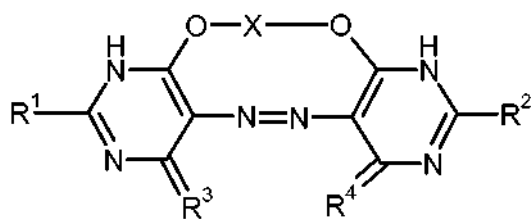
25 Las amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico son un grupo preferente de compuestos de incorporación/adición, son particularmente adecuados también urea y ureas sustituidas, tales como fenilurea, dodecilurea y otras, así como sus policondensados con aldehídos, en particular formaldehído; heterociclos tales como ácido barbitúrico, bencimidazolona, ácido bencimidazol-5-sulfónico, 2,3-dihidroxiinoxalina, ácido 2,3-dihidroxiinoxalin-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.

30 De acuerdo con la invención se emplean como compuesto de incorporación/adición aquellos de la fórmula (II). A este respecto se prefiere en particular melamina.

35 Así mismo son adecuados en principio como compuestos de incorporación/adición los polímeros, preferentemente polímeros solubles en agua, por ejemplo polímeros de bloques de etileno-óxido de propileno, preferentemente con un M_n mayor o igual 1.000, en particular de 1.000 a 10.000 g/mol, poli(alcohol vinílico), poli(ácidos(met)acrílicos)), celulosa modificada, tal como carboximetilcelulosas, hidroxietil- y propilcelulosas, metil- y etilhidroxietilcelulosas. La cantidad de compuesto de la fórmula (II) que forma con los compuestos azoicos de metal de la fórmula (I) un producto de adición se encuentra por norma general en del 5 % al 300 % en moles, preferentemente del 10 a 250 % en moles y en particular del 100 al 200 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de compuesto de la fórmula (I). El pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención posee preferentemente una superficie específica (m²/g) de 50 a 200 m²/g, en particular de 80 a 160 m²/g, muy en particular preferentemente de 100 a 150 m²/g. La superficie se establece según la norma DIN 66131: determinación de la superficie específica de sólidos mediante adsorción de gas según Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.). De forma particularmente preferente, el pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención se compone del producto de adición de a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula (I) y b) al menos un compuesto de la fórmula (II), en cada caso con sus significados generales y preferentes.

45 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención se pueden obtener mediante la reacción de compuestos de la fórmula (I) o de sus formas tautoméricas de sus sales de metal alcalino, preferentemente de sus sales de sodio o de potasio, en presencia de al menos un compuesto de la fórmula (II) con sales de níquel y de zinc y, dado el caso, una o varias sales de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto.

55 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención, que está caracterizado por que se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (I) o de sus tautómeros



(Id)

en la que

5 X representa un ion de metal alcalino, preferentemente a un ion de sodio o de potasio,

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

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

R⁵ representa hidrógeno o alquilo y

15 en presencia de al menos un compuesto de la fórmula (II) con al menos una sal de níquel y al menos una sal de zinc y, dado el caso, con al menos otra sal de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto.

20 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean en general por mol de compuesto de la fórmula (Id) de 0,05 a 0,9 moles de al menos una sal de níquel, de 0,05 a 0,9 moles de al menos una sal de zinc y de 0,05 a 0 moles de al menos una sal de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto.

25 Preferentemente se emplean por mol del compuesto de la fórmula (Id) de 0,2 a 0,8 moles de al menos una sal de níquel, de 0,1 a 0,75 moles de al menos una sal de zinc y de 0,05 a 0 moles de al menos una sal de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto.

De forma muy particularmente preferente se emplean por mol de compuesto de la fórmula (Id) de 0,4 a 0,6 moles de al menos una sal de níquel, de 0,2 a 0,6 moles de al menos una sal de zinc y de 0 a 0,05 moles de al menos una sal de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto.

30 En general se emplean para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención por mol de compuesto de la fórmula (Id) de 0,05 a 4 moles, preferentemente de 0,5 a 2,5 moles y de forma muy particularmente preferente de 1,0 a 2,0 moles de compuesto de la fórmula (II).

35 Se prefiere en particular la preparación de productos de adición binarios de ácido azobarbitúrico de zinc/níquel-melamina. Para esto se emplean por mol de compuesto de la fórmula (Id) 0,05-0,95 moles, preferentemente 0,2-0,8 moles y de forma muy particularmente preferente 0,4-0,7 moles de al menos una sal de níquel y 0,05-0,95 moles, preferentemente 0,15-0,6 moles y de forma particularmente preferente 0,25-0,45 moles de al menos una sal de zinc y 0,05-4 moles, preferentemente 0,5-2,5 y de forma particularmente preferente 1-2 moles de al menos un compuesto de la fórmula (II).

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a una temperatura de 60 a 95 °C en solución acuosa a un valor de pH por debajo de 7. Las sales de níquel y de zinc que se van a emplear de acuerdo con la invención y las otras sales de metal que se van a emplear dado el caso de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto se pueden emplear en solitario o como mezcla entre sí, preferentemente en forma de una solución acuosa. Los compuestos de la fórmula (II) se pueden añadir así mismo en solitario o como mezcla entre sí, preferentemente en forma de los sólidos.

45 En general, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que se dispone el compuesto azoico de la fórmula (Id), preferentemente como sal de Na o de K, se añade uno o varios de los compuestos que se van a incorporar o añadir de la fórmula (II), preferentemente melamina, y después se hace reaccionar con al menos una sal de níquel y al menos una sal de zinc y, dado el caso, una o varias sales de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto, preferentemente en forma de las soluciones acuosas de estas sales, preferentemente a valores de pH menores de 7. Para el ajuste del valor de pH son adecuados solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio.

55 Como sales de níquel y de zinc se consideran preferentemente sus sales solubles en agua, en particular cloruros, bromuros, acetatos, formiatos, nitratos, sulfatos, etc. Las sales de níquel y de zinc empleadas preferentemente

poseen una solubilidad en agua de más de 20 g/l, en particular de más de 50 g/l a 20 °C.

5 Como otras sales de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto se consideran preferentemente sus sales solubles en agua, en particular sus cloruros, bromuros, acetatos, nitratos y sulfatos, preferentemente sus cloruros.

10 Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención obtenidos de este modo se pueden aislar entonces mediante filtración de su suspensión acuosa como torta acuosa de filtro de aspiración. Esta torta de filtro de aspiración se puede secar, por ejemplo, después del lavado con agua caliente, según procedimientos de secado habituales.

Como procedimientos de secado se consideran, por ejemplo, el secado por paletas o el secado por pulverización de las correspondientes suspensiones acuosas.

15 A continuación se puede moler posteriormente el pigmento.

20 Siempre que los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención para la aplicación deseada sean de grano demasiado duro o tengan demasiada dureza de dispersión, se pueden transformar, por ejemplo de acuerdo con el método descrito en el documento DE-A 19 847 586, en pigmentos de grano blando.

25 Otro objeto de la presente invención son preparaciones de pigmento que contienen al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención. Las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención preferentemente son sólidas a temperatura ambiente. Pueden contener, aparte del pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención, otros aditivos.

30 Otros aditivos son, por ejemplo, agentes dispersantes, amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico así como aditivos habituales para la preparación de pigmento.

35 Por agente dispersante se entienden en el marco de la presente solicitud una sustancia que estabiliza las partículas de pigmento en su forma de partículas finas en medios acuosos. Por de partículas finas se entiende preferentemente una distribución fina de 0,001 a 5 µm, en particular de 0,005 a 1 µm, de forma particularmente preferente de 0,005 a 0,5 µm. La preparación de acuerdo con la invención está presente preferentemente en forma de partículas finas.

Los agentes dispersantes adecuados son, por ejemplo, aniónicos, catiónicos, anfóteros o no ionogénicos.

40 El agente dispersante se usa preferentemente en una cantidad del 0,1 al 100 % en peso, en particular del 0,5 al 60 % en peso con respecto al pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención empleado en la preparación de pigmento.

45 Evidentemente, la preparación de acuerdo con la invención puede contener también otros aditivos. Así se pueden añadir por ejemplo aditivos que reducen la viscosidad de una suspensión acuosa y que aumentan el contenido de sólidos, tales como amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico, en una cantidad de hasta el 10% en peso con respecto a la preparación.

Además, por tanto, se prefieren las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención que contienen, aparte de pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención, al menos un agente dispersante.

50 Preferentemente se trata en el caso de las preparaciones de pigmento de preparaciones sólidas que están presentes preferentemente en forma de polvo o granulados.

Los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención se caracterizan por su capacidad de dispersión particularmente buena y una elevada intensidad de color. La cromaticidad y la transparencia se pueden ajustar de forma excelente.

55 Las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención son adecuadas de forma excelente para todos los fines de aplicación de pigmento.

60 Por ejemplo, son adecuadas para la pigmentación de barnices de todo tipo para la producción de tintas de impresión, pinturas al temple o pinturas a la emulsión, para la coloración en masa de papel, para la coloración en masa de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas y naturales, tales como por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida, polietileno o polipropileno. Se pueden usar también para la tinción en hilado de fibras naturales, regeneradas o sintéticas, tales como por ejemplo fibras de celulosa, de poliéster, de policarbonato, de poliacrilonitrilo o de poliamida así como para la impresión de materiales textiles y papel. A partir de estos pigmentos se pueden producir pigmentaciones acuosas, estables, de partícula fina de pinturas de dispersión y pinturas de recubrimiento que se pueden emplear para la coloración de papel, para la impresión con pigmento de materiales textiles, para la impresión de laminado o para la tinción en hilado de viscosa, mediante molienda o amasado en

presencia de tensioactivos no ionogénicos, aniónicos o catiónicos.

Los pigmentos son adecuados de forma excelente para aplicaciones de chorro de tinta y para filtros de color para dispositivos visualizadores de cristal líquido.

5 Se prefieren en particular las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención que contienen al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención y

10 c) un compuesto orgánico seleccionado del grupo de los terpenos, terpenoides, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y de los homo- o copolímeros, tales como copolímeros estadísticos o de bloques con una solubilidad en agua de pH neutro a 20 °C de menos de 1 g/l, en particular de menos de 0,1 g/l.

De forma particularmente preferente, estas preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención están en forma sólida, preferentemente en forma de polvo o granulada.

15 El compuesto orgánico del componente (c) preferentemente a temperatura ambiente (20 °C) en atmósfera normal es sólido o líquido y presenta, en el caso de que sea líquido, un punto de ebullición de preferentemente >100 °C, en particular >150 °C.

20 Los polímeros preferentes poseen una parte de la molécula preferentemente polimérica tanto hidrófila como hidrófoba. Los ejemplos de tales polímeros son copolímeros estadísticos a base de ácidos grasos o hidrocarburos C₁₂-C₂₂ de cadena larga y polialquilenglicoles, en particular polietilenglicol. Además copolímeros de bloques a base de (poli)hidroxiácidos grasos y polialquilenglicol, en particular polietilenglicol, así como copolímeros de injerto a base de poli(met)acrilato y polialquilenglicol, en particular polietilenglicol.

25 Como compuestos preferentes del grupo de los terpenos, terpenoides, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos se mencionan: ocimeno, miriceno, geraniol, nerol, linalool, citronelol, geranial, citronelal, neral, limoneno, mentol, por ejemplo (-)-mentol, mentona o monoterpenos bicíclicos, ácidos grasos saturados e insaturados con 6 a 22 átomos de C, tales como por ejemplo ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico o mezclas de los mismos.

30 Como compuestos orgánicos del componente (c) se consideran además también los que se han mencionado anteriormente como compuestos de incorporación/adición, siempre que cumplan con los criterios deseados para el compuesto del componente c).

35 Siempre que el compuesto que se vaya a incorporar o a añadir y el compuesto del componente c) sean idénticos, se diferencia a través de la capacidad de eliminación por lavado del compuesto c) con un disolvente adecuado. Las preparaciones de pigmento particularmente preferentes contienen:

40 el 50-99 % en peso de al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención y el 1-50 % en peso, preferentemente del 2 al 50 % en peso de al menos un compuesto del componente c).

Dado el caso, la preparación de pigmento de acuerdo con la invención contiene adicionalmente un agente con actividad superficial e).

45 Los agentes con actividad superficial e) adecuados son de naturaleza por ejemplo aniónica, catiónica, anfótera o no iónica.

50 Los agentes con actividad superficial aniónicos adecuados son, en particular, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, tales como productos de condensación de formaldehído y ácidos alquilnaftalensulfónicos o de formaldehído, ácidos naftalensulfónicos y/o ácidos bencenosulfónicos, productos de condensación de fenol dado el caso sustituido con formaldehído y bisulfito de sodio. Además son adecuados agentes con actividad superficial del grupo de los ésteres de ácido sulfosuccínico así como sulfonatos de alquilbenceno. Además alcoholes de ácido graso alcoxilados modificados iónicamente, en particular sulfatados o carboxilados, o sus sales. Por alcoholes de ácido graso alcoxilados se entiende en particular aquellos alcoholes de ácido graso C₆-C₂₂ dotados de 5 a 120, preferentemente de 5 a 60, en particular de 5 a 30 óxidos de etileno, que están saturados o insaturados. Además se considera sobre todo sulfonatos de lignina, por ejemplo aquellos que se obtienen según el procedimiento de sulfito o de Kraft. Preferentemente se trata de productos que en parte se hidrolizan, oxidan, propoxilan, sulfonan, sulfometilan o desulfonan y se fraccionan según procedimientos conocidos, por ejemplo según el peso molecular o según el grado de sulfonación. También tienen buena eficacia las mezclas de sulfonatos de lignina de sulfito y de Kraft. Son particularmente adecuados los sulfonatos de lignina con un peso molecular promedio entre 1000 y 100000 g/mol, un contenido de sulfonato de lignina activo de al menos el 80 % en peso y preferentemente con un bajo contenido de cationes polivalentes. Se puede variar dentro de amplios límites el grado de sulfonación.

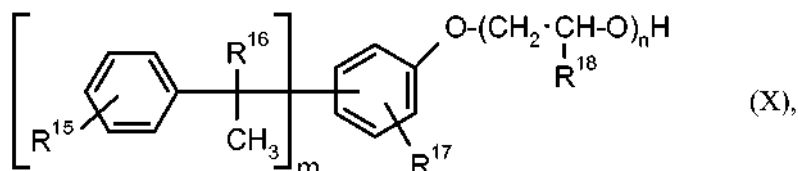
65 Como agentes con actividad superficial no iónicos se consideran, por ejemplo: productos de reacción de óxidos de alqueno con compuestos alquilables, tales como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos,

fenoles, alquilfenoles, arilalquilfenoles, tales como condensados de estireno-fenol, amidas de ácido graso y ácidos resínicos. En este caso se trata, por ejemplo, de productos de adición de óxido de etileno de la clase de los productos de reacción de óxido de etileno con:

- 5 a1) alcoholes grasos saturados y/o insaturados con 6 a 22 átomos de C o
 b1) alquilfenoles con 4 a 12 átomos de C en el resto alquilo o
 c1) aminas grasas saturadas y/o insaturadas con 14 a 20 átomos de C o
 d1) ácidos grasos saturados y/o insaturados con 14 a 20 átomos de C o
 e1) ácidos resínicos hidrogenados y/o no hidrogenados.

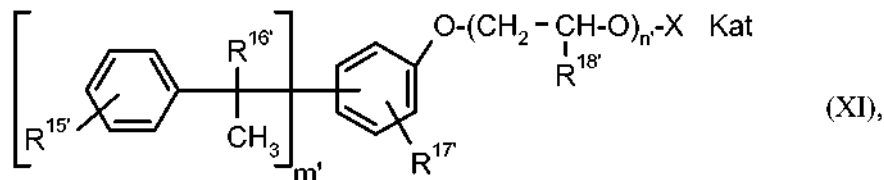
10 Como productos de adición de óxido de etileno se consideran en particular los compuestos que se pueden alquilar mencionados en a1) a e1) con de 5 a 120, en particular de 5 a 100, en particular de 5 a 60, de forma particularmente preferente de 5 a 30 moles de óxido de etileno.

15 Como agentes con actividad superficial son adecuados así mismo los ésteres, conocidos por el documento DE-A 19712486 o por el documento DE-A 19535246, del producto de alcoxilación de la fórmula (X), que se corresponden con la fórmula (XI) así como los mismos dado el caso en mezcla con los compuestos subyacentes de la fórmula (X). El producto de alcoxilación de un condensado de estireno-fenol de la fórmula (X) se define del siguiente modo:



- 20 en la que
- 25 R^{15} representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,
- R^{16} representa hidrógeno o CH_3 ,
- R^{17} representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxicarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o fenilo,
- 30 m representa un número de 1 a 4,
- n representa un número de 6 a 120,
- 35 R^{18} en cada unidad indicada por n es igual o distinto y representa hidrógeno, CH_3 o fenilo, en donde en el caso de la presencia conjunta de CH_3 en los distintos grupos $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{18})-\text{O})-$ en de 0 al 60 % del valor total de n R^{18} representa CH_3 y del 100 al 40 % del valor total de n R^{18} representa hidrógeno y en donde en el caso de la presencia conjunta de fenilo en los distintos grupos $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{18})-\text{O})-$ en de 0 al 40 % del valor total de n R^{18} representa fenilo y en de 100 al 60 % del valor total de n R^{18} representa hidrógeno.

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



- 45 en la que
- $\text{R}^{15'}$, $\text{R}^{16'}$, $\text{R}^{17'}$, $\text{R}^{18'}$, m' y n' adoptan el alcance del significado de R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m o n , sin embargo independientemente de esto,
- 50 X representa el grupo $-\text{SO}_3$, $-\text{SO}_2$, $-\text{PO}_3$ o $-\text{CO}(\text{R}^{19})\text{-COO}$,
- Kat es un catión del grupo de H, Li, Na, K, NH_4 o $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3$, estando presentes en el caso de $\text{X} = -\text{PO}_3$ dos Kat y
- 55 R^{19} representa un resto alifático o aromático divalente, preferentemente alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular etileno, restos monoinsaturados $\text{C}_2\text{-C}_4$, en particular acetileno o fenileno dado el caso sustituido, en particular orto-

fenileno, considerándose como posibles sustituyentes preferentemente alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcóxicarbonilo C₁-C₄ o fenilo.

5 Como un agente con actividad superficial preferente se emplea el compuesto de la fórmula (XI). Preferentemente, un compuesto de la fórmula (XI), en la que X representa un resto de la fórmula -CO-(R¹⁹)-COO- y R¹⁹ tiene el significado anterior.

10 Así mismo se prefiere emplear como agentes con actividad superficial un compuesto de la fórmula (XI) junto con un compuesto de la fórmula (X). Preferentemente, el agente con actividad superficial en este caso contiene del 5 al 99 % en peso del compuesto (XI) y del 1 al 95 % en peso del compuesto (X).

El agente con actividad superficial del componente e) se usa preferentemente en una cantidad del 0,1 al 100 % en peso, en particular del 0,5 al 60 % en peso, con respecto al pigmento empleado.

15 Evidentemente, la preparación de pigmento de acuerdo con la invención puede contener también otros aditivos. Así se pueden introducir por ejemplo aditivos que reduzcan la viscosidad o que aumenten el contenido de sólidos en el transcurso de la preparación de suspensiones acuosas en una cantidad de hasta el 10 % en peso con respecto a la preparación.

20 Otros aditivos son por ejemplo bases inorgánicas u orgánicas así como aditivos habituales para la preparación de pigmento.

25 Como bases se pueden mencionar: hidróxidos de metal alcalino, tales como por ejemplo, NaOH, KOH o aminas orgánicas, tales como alquilaminas, en particular alcanolaminas o alquilalcanolaminas.

Se pueden mencionar como particularmente preferentes en este caso metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, n-propanolamina, n-butanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metiletanolamina o dimetiletanolamina.

30 Como amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico son adecuados por ejemplo: urea y ureas sustituidas, tales como fenilurea, dodecilurea y otras; heterociclos tales como ácido barbitúrico, bencimidazolona, ácido bencimidazol-5-sulfónico, 2,3-dihidroxiinoxalina, ácido 2,3-dihidroxiinoxalin-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.

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

40 Además, las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención debido a la preparación pueden contener también sales inorgánicas y/u orgánicas.

45 De forma particularmente preferente, las preparaciones de acuerdo con la invención se componen en más del 90 % en peso, preferentemente en más del 95 % en peso y en particular en más del 97 % en peso de al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención, al menos un compuesto orgánico del componente c) y dado el caso al menos un agente con actividad superficial del componente e) y dado el caso al menos una base.

50 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención que está caracterizado por que se mezclan entre sí al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención, al menos un compuesto orgánico del componente c) y dado el caso al menos un agente con actividad superficial del componente e) y dado el caso al menos una base.

55 Así mismo es objeto de la presente invención 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 dispositivos visualizadores de cristal líquido. En lo sucesivo, se describirá este uso con el ejemplo del método de dispersión de pigmento según el procedimiento de barniz fotosensible.

60 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 se homogeneiza al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención o una preparación de pigmento de acuerdo con la invención, en particular una preparación de pigmento sólida, dado el caso con una resina aglutinante y un disolvente orgánico, dado el caso con adición de un agente dispersante y a continuación de forma continua o de forma discontinua se tritura en húmedo hasta un tamaño de partícula según cantidad (determinación por microscopía electrónica) del 99,5 % <1000 nm, preferentemente del 95 % <500 nm y en particular del 90 % <200 nm.

65 Como procedimientos de trituración en húmedo se consideran, por ejemplo, dispersión con agitador o disolvedor, molienda mediante molinos de bolas o perlas con mecanismo agitador, amasadoras, molino de cilindros,

homogeneización a alta presión o dispersión con ultrasonidos.

5 Durante el tratamiento de dispersión o después del mismo se produce la adición de al menos un monómero que se puede fotocurar y un fotoiniciador. Después de la dispersión se puede introducir todavía más resina aglutinante, disolventes o sustancias de adición habituales para barnices fotosensibles, tal como sea necesario para el ajuste del agente de revestimiento fotosensible (barniz fotosensible) deseado para la producción de los filtros de color. En el marco de la presente invención se entiende por barniz fotosensible una preparación que contiene al menos un monómero que se puede fotocurar y un fotoiniciador.

10 También es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de filtros de color para dispositivos visualizadores de cristal líquido, que está caracterizado por que se homogeneiza al menos un pigmento azoico de metal 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 con adición de un agente dispersante y a continuación de forma continua o de forma discontinua se tritura en húmedo hasta un tamaño de partícula según cantidad
15 (determinación por microscopía electrónica) del 99,5 % <1000 nm y durante el tratamiento de dispersión o después del mismo se añade al menos un monómero que se puede fotocurar y un fotoiniciador.

20 Como posibles agentes dispersantes se consideran en general agentes dispersantes disponibles en el mercado, tales como por ejemplo poliméricos, ionogénicos o no ionogénicos, por ejemplo a base de poli(ácidos carboxílicos) o poli(ácidos sulfónicos), así como copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno). Además se pueden usar también derivados de colorantes orgánicos como agente dispersante o co-agente dispersante.

25 En la producción de los filtros de color se producen, por lo tanto, "preparaciones" que con respecto a la preparación contienen:

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

30 En una forma de realización preferente, la preparación (indicaciones con respecto a la preparación) contiene:

1-50 % en peso	de un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención
0-20 % en peso	de resina aglutinante
0-20 % en peso	de agente dispersante
10-94 % en peso	de disolvente orgánico

35 La aplicación como revestimiento del barniz fotosensible sobre una placa para la generación de los patrones de elemento de imagen coloreados se puede producir mediante aplicación directa o indirecta. Como métodos de aplicación se pueden mencionar, por ejemplo: revestimiento con rodillos, revestimiento rotacional, revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión y revestimiento con labio soplante.

40 Como placas se consideran en función del uso por ejemplo: vidrios transparentes, tales como placa de vidrio blanca o azul, placa de vidrio azul revestida con silicato, placa o películas de resina sintética a base de, por ejemplo, resina de poliéster, de policarbonato, de acrílico o de cloruro de vinilo, además placas de metal a base de aluminio, de cobre, de níquel o de acero así como placas de cerámica o placas semiconductores con elementos de transferencia fotoeléctricos aplicados.

45 La aplicación en general se realiza de tal manera que el espesor de capa de la capa fotosensible obtenida se encuentra en de 0,1 a 10 µm.

Después de la aplicación se puede realizar un secado térmico de la capa.

50 La exposición se realiza preferentemente al exponerse la capa fotosensible a un haz de luz activo preferentemente en forma de un patrón de imagen mediante máscara fotográfica. Por ello se cura la capa en los puntos expuestos. Son fuentes de luz adecuadas por ejemplo: lámpara de vapor de mercurio de presión alta y de presión ultra alta, lámpara de xenón, halogenuro de metal, fluorescencia así como rayo láser en el intervalo visible.

55 Mediante el revelado después de la exposición se retira la parte no expuesta del revestimiento y se obtiene la forma de patrón de imagen deseada de los elementos de color. Los métodos de revelado habituales comprenden la pulverización con o la inmersión en una solución de revelado alcalina acuosa o en un disolvente orgánico que contiene álcalis inorgánicos, tales como por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio, metasilicato de sodio o bases orgánicas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, trietilamina o sus sales.

60 Después del revelado se realiza por norma general un secado/curado posterior térmico de los patrones de imagen.

Otros pigmentos:

El uso de acuerdo con la invención de los pigmentos azoicos de metal está caracterizado preferentemente por que se emplean los mismos en solitario o en mezcla con otros pigmentos habituales para la producción de filtros de color en los filtros de color o en las preparaciones de pigmento o preparaciones para los filtros de color.

Estos "otros pigmentos" pueden ser otras sales de metal de un compuesto azoico de la fórmula (I) o preparaciones de pigmento basadas en ello al igual que otros pigmentos inorgánicos u orgánicos.

En relación con la selección de otros pigmentos que dado el caso se pueden usar conjuntamente de acuerdo con la invención no existe ninguna limitación. Se consideran pigmentos tanto inorgánicos como orgánicos.

Los pigmentos orgánicos preferentes son, por ejemplo, aquellos de la serie monoazo, disazo, azo barnizados, β -naftol, naftol AS, bencimidazolona, disazocondensación, complejo metálico azoico, isoindolina e isoindolinona, además pigmentos policíclicos, tales como por ejemplo de la serie ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioíndigo, antraquinona, dioxazina, quinoftalona y dicetopirrolpirrol. Además colorantes barnizados, tales como barnices de Ca, de Mg y de Al de colorantes que contienen grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico.

Son ejemplos de otros pigmentos orgánicos que dado el caso se pueden usar conjuntamente:

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

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

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

Índice de Color Pigmento Violeta 19, 23.

Además se pueden emplear también colorantes orgánicos solubles junto con los nuevos pigmentos de acuerdo con la invención.

Siempre que se empleen adicionalmente "otros pigmentos", la proporción de pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención asciende preferentemente al 1-99 % en peso, en particular al 20-80 % en peso con respecto a la cantidad total empleada de todos los pigmentos. Son particularmente preferentes las preparaciones de pigmento de acuerdo con la invención así como preparaciones que contienen al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención y I.C. pigmento verde 36 y/o I.C. pigmento verde 58 en una relación del 20 al 80 % en peso de pigmento azoico de metal a del 80 al 20 % en peso de I.C. pigmento verde 36 y/o I.C. pigmento verde 58, preferentemente del 40 al 60 % en peso a del 60 al 40 % en peso.

Como resinas aglutinantes que se pueden emplear junto con el "pigmento" o las preparaciones de pigmento basadas en el mismo en filtros de color o en las preparaciones para la producción de filtros de color por ejemplo según el método de dispersión de pigmento no existe de acuerdo con la invención ninguna limitación especial, en particular para la aplicación en filtros de color se consideran resinas formadoras de película en sí conocidas.

Por ejemplo, se consideran resinas aglutinantes del grupo de las resinas de celulosa así como carboximetilhidroxietilcelulosa e hidroxietilcelulosa, resinas acrílicas, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas epoxidicas, polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas, poliamidas, poliamidimina, poliimididas, precursores de poliimida así como las de la fórmula (14), que se desvelan en el documento JP-A 11 217 514 y sus productos de esterificación.

Como tales cabe mencionar por ejemplo productos de reacción de dianhídrido de ácido tetracarboxílico con diaminas.

Como resinas aglutinantes se consideran también aquellas que contienen enlaces insaturados que se pueden fotopolimerizar. Las resinas aglutinantes pueden estar estructuradas, por ejemplo, de aquellas del grupo de las resinas acrílicas. A este respecto se pueden mencionar en particular mono- y copolímeros de monómeros que se pueden polimerizar, tales como por ejemplo éster de metilo de ácido (met)acrílico, éster de etilo de ácido (met)acrílico, éster de propilo de ácido (met)acrílico, éster de butilo de ácido (met)acrílico, estireno y derivados de estireno, además copolímeros entre monómeros que se pueden polimerizar que llevan grupos carboxilo, tales como ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, monoalquiléster de ácido maleico, en particular con alquilo de 1 a 12 átomos de C, y monómeros que se pueden polimerizar, tales como ácido (met)acrílico, estireno y derivados de estireno, tales como por ejemplo α -metilestireno, m- o p-metoxiestireno, p-hidroxiestireno. Como ejemplos se pueden mencionar productos de reacción de compuestos poliméricos que contienen grupos carboxilo con compuestos que contienen en cada caso un anillo de oxirano y un enlace etilénicamente insaturado, tales como, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, éter de acrilglicidilo y monoalquilglicidiléter de ácido itacónico etc., además productos de reacción de compuestos poliméricos que

contienen grupos carboxilo con compuestos que contienen en cada caso un grupo hidroxilo y un enlace etilénicamente insaturado (alcoholes insaturados), tales como alcohol alílico, 2-buten-4-ol, alcohol oleílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, N-metilolacrilamida, etc.; además tales resinas aglutinantes pueden contener también compuestos insaturados que poseen grupos isocianato libres.

5 En general, la equivalencia de la insaturación (peso molecular de resina aglutinante por compuesto insaturado) de las mencionadas resinas aglutinantes se encuentra en de 200 a 3000, en particular de 230 a 1000 para conseguir tanto una capacidad de fotopolimerización como una dureza suficientes de la película. El índice de acidez se encuentra en general en de 20 a 300, en particular de 40 a 200 para conseguir una capacidad de revelado con álcali
10 suficiente después de la exposición de la película.

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

15 Los disolventes orgánicos empleados en el uso de acuerdo con la invención de las preparaciones de pigmento para filtros de color son, por ejemplo, cetonas, éteres de alquilenglicol, alcoholes y compuestos aromáticos. Son ejemplos del grupo de las cetonas: acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, etc.; del grupo de los éteres de alquilenglicol: Cellosolve de metilo (monometiléster de etilenglicol), Cellosolve de butilo (monobutiléter de etilenglicol) acetato de Cellosolve de metilo, acetato de Cellosolve de etilo, acetato de Cellosolve de butilo, monopropiléter de etilenglicol, monohexiléter de etilenglicol, dimetiléter de etilenglicol, éter de etilo de dietilenglicol, éter de dietilo de dietilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter de propilenglicol, monopropiléter de propilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, acetato de monometiléter de propilenglicol, acetato de éter de metilo de dietilenglicol, acetato de éter de etilo de dietilenglicol, acetato de éter de propilo de dietilenglicol, acetato de éter de isopropilo de dietilenglicol, acetato de éter de butilo de dietilenglicol, acetato de éter de t-butilo de dietilenglicol, acetato de éter de metilo de trietilenglicol, acetato de éter de etilo de trietilenglicol, acetato de éter de propilo de trietilenglicol, acetato de éter de isopropilo de trietilenglicol, acetato de éter de butilo de trietilenglicol, acetato de éter de t-butilo de trietilenglicol 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, etc.

30 Además son otros disolventes diacetato de 1,2-propanodiol, 3-metoxibutilacetato de 3-metilo, éster de etilo de ácido acético, éster de etilo de ácido N-hidroximetil-2-acético, tetrahidrofurano, etc. Los disolventes se pueden emplear en solitario o en mezclas entre sí.

35 La invención se refiere además a un barniz fotosensible que contiene al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención o al menos una preparación de pigmento de acuerdo con la invención y al menos un monómero que se puede fotocurar así como al menos un fotoiniciador.

Los monómeros que se pueden fotocurar contienen en la molécula al menos un doble enlace reactivo y dado el caso otros grupos reactivos.

40 En este contexto, por monómeros que se pueden fotocurar se entiende en particular disolventes reactivos o los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo del grupo de los acrilatos y metacrilatos mono-, di-, tri- y multifuncionales, éteres de vinilo así como éteres de glicidilo. Como grupos reactivos contenidos adicionalmente se consideran grupos alilo, hidroxilo, fosfato, uretano, sec-amina y N-alcoximetilo.

45 El experto en la materia conoce tales monómeros y están indicados por ejemplo en Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. med. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pág. 491/492.

50 La selección de los monómeros se rige en particular por el tipo y la intensidad del tipo de haz usado de la exposición, de la reacción deseada con el fotoiniciador y de las propiedades de la película. Se pueden emplear también combinaciones de monómeros.

55 Como iniciadores de la fotorreacción o fotoiniciadores se entiende compuestos que como 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 que se han mencionado anteriormente. Los iniciadores de la fotorreacción así mismo son en general conocidos y se pueden obtener así mismo de Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pág. 445/446.

60 De acuerdo con la invención no existe ninguna limitación con respecto a los monómeros o fotoiniciadores que se pueden fotocurar que se pueden emplear.

La invención se refiere preferentemente a barnices fotosensibles que contienen

65 A) al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con la invención, en particular en mezcla con otros pigmentos, preferentemente I.C. pigmento verde 36 y/o pigmento verde 58 o una preparación de pigmento de

acuerdo con la invención basada en ello,
 B1) al menos un monómero que se puede fotocurar,
 B2) al menos un fotoiniciador,
 C1) dado el caso un disolvente orgánico,
 D) dado el caso un agente dispersante,
 E) dado el caso una resina aglutinante

así como dado el caso otros aditivos.

De acuerdo con la invención tampoco existe ninguna limitación con respecto a la tecnología para la generación de los patrones de elemento de imagen coloreados a base de los pigmentos o las preparaciones de pigmentos sólidas que se van a usar de acuerdo con la invención. Aparte de los procedimientos fotolitográficos que se han descrito anteriormente son así mismo adecuados otros procedimientos, tales como impresión por *offset*, decapado químico o impresión con chorro de tinta. La selección de las resinas aglutinantes y disolventes o vehículos de pigmento adecuados así como de otros aditivos se han de ajustar al respectivo procedimiento. En el procedimiento de chorro de tinta, por lo que se puede entender la impresión con chorro de tinta tanto térmica como mecánica y piezomecánica, se consideran, aparte de vehículos puramente orgánicos, también acuosos-orgánicos para los pigmentos y dado el caso resinas aglutinantes, incluso se prefieren los vehículos acuosos-orgánicos.

Los siguientes ejemplos van a explicar la presente invención, sin embargo sin limitar la misma a ellos.

Ejemplos

Preparación del precursor ácido azobarbitúrico (instrucción 1)

En 1100 g de agua destilada a 85 °C se introdujeron 46,2 g de ácido diazobarbitúrico y 38,4 g de ácido barbitúrico. A continuación se ajustó con solución acuosa de hidróxido de potasio a pH aproximadamente 5 y se continuó agitando durante 90 min.

Ejemplo 1: preparación de pigmento A (no de acuerdo con la invención):

Un ácido azobarbitúrico (0,3 moles) preparado según la instrucción 1 se mezcló a 82 °C con 1500 g de agua destilada. Después se introdujeron 75,7 g de melamina (0,6 moles). A continuación se añadieron gota a gota 0,3 moles de una solución aproximadamente al 30 % de cloruro de zinc. Después de 3 h a 82 °C se ajustó con KOH a pH aproximadamente 5,5. Después se diluyó a 90 °C con aproximadamente 300 g de agua destilada. A continuación se añadieron gota a gota 34 g de ácido clorhídrico al 30 % y se atemperó durante 12 h a 90 °C. Después se ajustó con solución acuosa de hidróxido de potasio a pH aproximadamente 5. A continuación, el pigmento se aisló en un filtro de aspiración, se lavó y se secó a 80 °C en una estufa de secado al vacío y se molió en un molino de laboratorio habitual durante aproximadamente 2 minutos. (Pigmento A = producto de adición de ácido azobarbitúrico de zinc y melamina)

Ejemplo 2: preparación de pigmento B (no de acuerdo con la invención):

Un ácido azobarbitúrico (0,3 moles) preparado según la instrucción 1 se mezcló a 82 °C con 1500 g de agua destilada. A continuación se añadieron gota a gota 10 g de ácido clorhídrico al 30 %, por lo que se ajustó el valor de pH a 2-2,5. Después se introdujeron 79,4 g de melamina (0,63 moles).

A continuación se añadieron gota a gota 0,3 moles de una solución aproximadamente al 25 % de cloruro de níquel. Después de 3 h a 82 °C se ajustó con KOH a pH aproximadamente 5,5. Después se diluyó a 90 °C con aproximadamente 100 g de agua destilada. A continuación se añadieron gota a gota 21 g de ácido clorhídrico al 30 % y se atemperó durante 12 h a 90 °C. Después se ajustó con solución acuosa de hidróxido de potasio a pH aproximadamente 5. A continuación se aisló el pigmento en un filtro de aspiración, se lavó y se secó a 80 °C en la estufa de secado al vacío y se molió en un molino de laboratorio habitual durante aproximadamente 2 minutos. (Pigmento B = producto de adición de ácido azobarbitúrico de níquel y melamina).

Ejemplos 3-5: preparación de los pigmentos C, D y E (de acuerdo con la invención)

En los siguientes Ejemplos 3 a 5 de acuerdo con la invención se procedió como en el Ejemplo 2, sin embargo, la solución de cloruro de níquel se reemplazó por una solución mixta de cloruro de níquel y cloruro de zinc.

Ejemplo 3: 0,3 moles de Ni reemplazados por 0,225 moles de Ni + 0,075 moles de Zn (pigmento C = producto de adición de melamina del compuesto mixto de ácido azobarbitúrico de zinc/níquel con el 25 % en moles de Zn y el 75 % en moles de níquel)

Ejemplo 4: 0,3 moles de Ni reemplazados por 0,150 moles de Ni + 0,150 moles de Zn (pigmento D = producto de adición de melamina del compuesto mixto de ácido azobarbitúrico de zinc/níquel con el 50 % en moles de Zn y el 50 % en moles de níquel)

Ejemplo 5: 0,3 moles de Ni reemplazados por 0,075 moles de Ni + 0,225 moles de Zn (pigmento E = producto de adición de melamina del compuesto mixto de ácido azobarbitúrico de zinc/níquel con el 75 % en moles de Zn y el 25 % en moles de níquel)

5 Examen mediante difracción de rayos X

Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de reflexión theta/theta de tipo PANalytical EMPYREAN con contador PIXcel que es adecuado para la identificación de fases cristalinas.

10	Ajustes del aparato:
Sistema de difractómetro	EMPYREAN
Programa de medición	Scan 5-40 Standard_Reflexion VB, 17 mm de longitud irradiada, 15 mm de máscara
Posición de inicio [$^{\circ}2 \text{ Th.}$]	5,0066
Posición final [$^{\circ}2 \text{ Th.}$]	39,9896
Amplitud de paso [$^{\circ}2 \text{ Th.}$]	0,0130
Tiempo de paso [s]	48,1950
Modo de escaneo	Continuo
Tipo de funcionamiento OED	Exploración
Longitud de OED [$^{\circ}2 \text{ Th.}$]	3,35
Tipo de ranura de divergencia	Automático
Longitud irradiada [mm]	17,00
Longitud de muestra [mm]	10,00
Material de ánodo	Cu
K-Alfa [\AA]	1,54060
K-Alfa2 [\AA]	1,54443
K-Beta [\AA]	1,39225
Relación de K-A2 / K-A1	0,50000
Filtro	Níquel
Ajuste de generador	40 mA, 40 kV
Radio de goniómetro [mm]	240,00
Distancia de foco-ranura de divergencia [mm]	100,00
Monocromador de haz primario	Ninguno
Giro de muestra	Sí

Realización:

15 A partir de los pigmentos preparados según los Ejemplos de Síntesis 1 a 5 se facilitaron las muestras 1 a 8 con la siguiente composición:

- 20 Muestra 1: 10 g de pigmento B (100 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención
 Muestra 2: 10 g de pigmento A (100 % en moles de zinc) no de acuerdo con la invención
 Muestra 3: 10 g de pigmento C (25 % en moles de zinc / 75 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
 Muestra 4: 10 g de pigmento D (50 % en moles de zinc / 50 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
 Muestra 5: 10 g de pigmento E (75 % en moles de zinc / 25 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención
 Muestra 6: 2,5 g de pigmento A y 7,5 g de pigmento B (mezcla física del 25 % en moles de zinc y el 75 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención
 25 Muestra 7: 5,0 g de pigmento A y 5,0 g de pigmento B (mezcla física del 50 % en moles de zinc y el 50 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención
 Muestra 8: 7,5 g de pigmento A y 2,5 g de pigmento B (mezcla física del 75 % en moles de zinc y el 25 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención

30 Para las mediciones teta/teta se introdujo en cada caso una cantidad de la muestra que se iba a ensayar en la cavidad del portamuestras. La superficie de la muestra se alisó mediante un raspador.

Después se introdujo el portamuestras en el cambiador de muestras del difractómetro y se llevó a cabo la medición. Se determinaron los valores de theta de las muestras medidas de acuerdo con el método que se ha descrito anteriormente. De este modo se efectuaron las mediciones de las muestras 1 a 8. Los valores de reflexión establecidos a este respecto después de la corrección de fondo se han reproducido en las Tablas 1 a 8.

ES 2 663 971 T3

Tabla 1: muestra 1: 10 g de pigmento B (100 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
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 2: muestra 2: 10 g de pigmento A (100 % en moles de zinc) no de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
1	6,2962	14,03826	2925,18	23,19
2	10,1053	8,74633	1252,80	9,93
3	10,5689	8,37065	2083,81	16,52
4	14,3072	6,19078	919,16	7,29
5	16,4263	5,39659	1052,71	8,35
6	17,0074	5,20917	474,33	3,76
7	20,0526	4,42446	460,54	3,65
8	20,8493	4,26069	1906,56	15,12
9	21,1699	4,19688	1393,01	11,04
10	26,0149	3,42237	3794,79	30,09
11	26,6611	3,34363	11939,89	94,67
12	26,8850	3,31356	10515,37	83,37
13	27,3308	3,26321	12612,46	100,00
14	29,0144	3,07757	2098,82	16,64
15	31,4157	2,84760	868,19	6,88
16	32,0284	2,79219	722,81	5,73
17	35,9510	2,49809	501,44	3,98

ES 2 663 971 T3

Tabla 3: muestra 3: 10 g de pigmento C (25 % en moles de zinc/75 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
1	8,5100	10,39063	10820,62	98,21
2	9,3063	9,50322	5110,61	46,38
3	11,2104	7,89303	449,45	4,08
4	15,2895	5,79519	2041,10	18,53
5	15,5483	5,69932	2969,46	26,95
6	16,5322	5,36226	3896,54	35,37
7	17,1488	5,17082	5031,51	45,67
8	18,6959	4,74627	9858,93	89,48
9	20,3468	4,36475	7510,12	68,16
10	23,2127	3,83195	4836,88	43,90
11	23,8974	3,72368	6052,54	54,93
12	24,8727	3,57984	2513,84	22,82
13	26,3954	3,37669	11017,87	100,00
14	27,3200	3,26447	8607,53	78,12
15	28,4256	3,13997	1395,94	12,67
16	30,2248	2,95703	3236,77	29,38
17	30,4275	2,93779	3390,06	30,77
18	32,2293	2,77754	2545,04	23,10
19	34,5339	2,59728	1302,65	11,82
20	36,4324	2,46618	3206,25	29,10
21	37,5208	2,39512	4007,95	36,38
22	37,6732	2,38776	5514,17	50,05
23	38,8699	2,31696	334,53	3,04
24	39,7923	2,26535	768,98	6,98

Tabla 4: muestra 4: 10 g de pigmento D (50 % en moles de zinc/50 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
1	8,5583	10,33202	14205,33	95,11
2	9,2650	9,54547	7410,93	49,62
3	11,8732	7,45388	396,41	2,65
4	15,7248	5,63572	3924,66	26,28
5	16,5543	5,35515	4966,76	33,25
6	17,0654	5,19592	7290,50	48,81
7	18,6670	4,75356	14936,10	100,00
8	19,1522	4,63422	4782,57	32,02
9	19,8789	4,46642	5704,31	38,19
10	20,2236	4,39105	11829,90	79,20
11	23,2723	3,82227	8493,82	56,87
12	24,0296	3,70349	5408,77	36,21
13	24,8719	3,57996	4108,57	27,51
14	26,4122	3,37457	14682,98	98,31
15	27,2517	3,27250	13145,84	88,01
16	28,4856	3,13349	1412,89	9,46
17	30,0794	2,97099	3555,63	23,81
18	30,4815	2,93271	4548,19	30,45
19	31,6862	2,82391	3789,55	25,37
20	32,1567	2,78365	3161,73	21,17
21	34,6478	2,58901	2429,89	16,27
22	35,8151	2,50726	1794,88	12,02

ES 2 663 971 T3

23	36,3090	2,47428	4576,23	30,64
24	37,5392	2,39597	6342,19	42,46
25	38,2636	2,35226	1300,43	8,71
26	38,8683	2,31705	495,46	3,32
27	39,4974	2,27970	1467,31	9,82
28	39,6359	2,27393	2202,84	14,75

Tabla 5: muestra 5: 10 g de pigmento E (75 % en moles de zinc/25 % en moles de níquel) de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
1	8,5997	10,28242	17439,16	84,72
2	9,3269	9,48227	10905,46	52,98
3	11,9567	7,40202	607,58	2,95
4	15,4091	5,75046	4709,94	22,88
5	15,7436	5,62906	4361,38	21,19
6	16,5923	5,34299	6443,75	31,31
7	17,1491	5,17074	1666,94	51,82
8	17,8032	4,98220	2102,48	10,21
9	18,7116	4,74232	20583,65	100,00
10	19,1644	4,63131	6250,10	30,36
11	19,8394	4,47523	6459,78	31,38
12	20,1984	4,39648	16143,92	78,43
13	23,2351	3,82831	13401,31	65,11
14	23,6492	3,76220	9591,56	46,60
15	24,0145	3,70580	7022,98	34,12
16	24,8665	3,58072	5675,70	27,57
17	25,3404	3,51482	2759,72	13,41
18	26,4625	3,36827	18636,12	90,54
19	27,3170	3,26482	18179,60	88,32
20	28,1857	3,16614	2784,33	13,53
21	30,0457	2,97424	3887,21	18,88
22	30,5156	2,92951	5793,01	28,14
23	31,1461	2,87163	2845,72	13,83
24	31,7069	2,82211	5876,87	28,55
25	32,1318	2,78575	3359,47	16,32
26	34,6450	2,58921	3678,44	17,87
27	36,2235	2,47993	5658,66	27,49
28	37,4969	2,39858	6393,26	31,06
29	38,1304	2,35822	1850,95	8,99
30	38,8146	2,31822	672,95	3,27
31	39,4769	2,28272	3292,00	15,99

5 **Tabla 6:** muestra 6: 2,5 g de pigmento A y 7,5 g de pigmento B (mezcla física del 25 % en moles de zinc y del 75 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
1	6,2589	14,12187	583,11	5,14
2	8,5447	10,34848	8270,60	72,89
3	9,2672	9,54325	4712,85	41,54
4	10,5920	8,35245	569,78	5,02
5	15,4448	5,73725	2304,67	20,31
6	15,7629	5,62219	2918,60	25,72
7	16,5916	5,34321	3061,89	26,99
8	17,1067	5,18347	4307,63	37,96

ES 2 663 971 T3

9	18,6222	4,76489	7827,36	68,98
10	20,4178	4,34974	6673,87	58,82
11	23,3109	3,81603	4928,90	43,44
12	23,9491	3,71577	5049,74	44,50
13	24,8993	3,57608	2026,01	17,86
14	26,4393	3,37117	11004,12	96,98
15	27,2626	3,27121	11346,51	100,00
16	28,9857	3,08055	520,51	4,59
17	30,5963	2,92197	2087,68	18,40
18	31,3342	2,85482	1775,08	15,64
19	32,3696	2,76583	1928,02	16,99
20	34,7356	2,58267	1132,64	9,98
21	35,7490	2,51174	864,78	7,62
22	36,0372	2,49231	1168,80	10,30
23	36,6646	2,45109	2435,23	21,46
24	37,8164	2,37905	4520,57	39,84
25	38,9036	2,31503	500,48	4,41
26	39,7636	2,26692	387,54	3,42

Tabla 7: muestra 7: 5,0 g de pigmento A y 5,0 g de pigmento B (mezcla física del 50 % en moles de zinc y del 50 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
1	6,3554	13,90762	1332,81	11,21
2	8,6079	10,27265	4854,06	40,82
3	9,2074	9,60514	3022,44	25,42
4	10,6297	8,32291	968,83	8,15
5	14,2884	6,19891	498,12	4,19
6	15,7123	5,64018	2012,37	16,92
7	16,4890	5,37622	2234,67	18,79
8	17,1513	5,17007	2910,07	24,47
9	18,6611	4,75506	5185,80	43,61
10	20,3555	4,36290	5194,34	43,68
11	21,3948	4,15327	403,41	3,39
12	23,2904	3,81935	3104,21	26,11
13	24,0601	3,69888	2427,07	20,41
14	25,0058	3,56110	1575,41	13,25
15	26,3981	3,37635	10031,36	84,36
16	27,3159	3,26495	11890,57	100,00
17	29,0285	3,07611	1009,90	8,49
18	30,5702	2,92441	1329,14	11,18
19	31,4244	2,84683	1462,06	12,30
20	32,2851	2,77288	1669,50	14,04
21	34,5711	2,59458	810,73	6,82
22	35,9880	2,49561	1238,27	10,41
23	36,6030	2,45508	2054,04	17,27
24	37,8154	2,37911	3203,32	26,94
25	38,9622	2,31168	406,97	3,42

5 **Tabla 8:** muestra 8: 7,5 g de pigmento A y 2,5 g de pigmento B (mezcla física del 75 % en moles de zinc y del 25 % en moles de níquel) no de acuerdo con la invención

n.º	Pos. [°2 Th.]	d [Å]	Int. [cts]	Int. Rel. [%]
1	6,3215	13,98199	2052,53	16,93
2	8,5164	10,38277	2318,30	19,12

ES 2 663 971 T3

3	9,2296	9,58204	1348,65	11,12
4	10,4417	8,47234	1740,81	14,36
5	14,2608	6,21084	761,33	6,28
6	15,5542	5,69717	1125,12	9,28
7	16,4001	5,40516	1773,71	14,63
8	17,1125	5,18172	1973,02	16,27
9	17,7794	4,98883	659,31	5,44
10	18,7051	4,74397	2778,14	22,91
11	20,4031	4,35284	3133,33	25,84
12	21,1058	4,20947	1408,51	11,62
13	23,2661	3,82327	1358,95	11,21
14	23,9364	3,71771	1596,72	13,17
15	24,9618	3,56727	729,77	6,02
16	26,4936	3,36440	10202,91	84,14
17	27,3656	3,25913	12125,45	100,00
18	29,1379	3,06481	1150,21	9,49
19	30,4587	2,93485	629,46	5,19
20	31,3787	2,85087	1038,02	8,56
21	32,3482	2,76761	1090,73	9,00
22	34,3427	2,61131	310,13	2,56
23	36,0003	2,49479	1056,93	8,72
24	36,6259	2,45360	1257,43	10,37
25	37,8218	2,37872	1793,53	14,79

5 En las Tablas 1 a 8 se numeraron en la primera columna los reflejos medidos. En la columna 2 se realizó la indicación de la posición de los reflejos medidos como valores de 2θ , en la columna 3 se transformaron los valores de 2θ establecidos mediante la ecuación de Bragg en valores de d para las constantes de red. En la cuarta y en la quinta columna se encuentran los valores para las intensidades medidas (altura de pico de los reflejos sobre el fondo) por un lado como valores absolutos en la unidad "cuentas" [cts] así como en su intensidad relativa en porcentaje.

10 La evaluación de las mediciones de difracción de rayos X de las Tablas 1 a 8 muestra que los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención C, D y E de las muestras 3, 4 y 5 en el difractograma de rayos X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presentan en cada caso una señal S_1 con una intensidad I_1 . En el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$, por el contrario, los pigmentos azoicos de metal de las muestras 3, 4 y 5 no muestran ninguna señal S_2 cuya intensidad I_2 supere el triple de la raíz cuadrada del fondo. Por definición, un reflejo medido no se ha de valorar como pico real hasta que su intensidad sea mayor de 3σ (sigma), quedando establecido el valor σ como la raíz cuadrada del valor para el fondo. El valor para el fondo resulta a partir de la cantidad de las cuentas medidas al comienzo del difractograma. En el caso del difractograma usado, el fondo del difractograma se encuentra en aproximadamente 4100 cuentas, así se detecta un pico solo a partir de aproximadamente 200 cuentas (valor triple por encima de $\sigma = 192,09$, con $\sigma =$ raíz cuadrada de 4100 cuentas = 64,03). Los valores de la intensidad indicados en las tablas 1 a 8 están corregidos en cuanto al fondo. Es decir, el valor para el fondo (en el aparato usado en este caso de 4100 cuentas) se restó mediante cálculo en cada caso de todos los valores medidos de la intensidad. Para las muestras 3, 4 y 5 de los pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la invención C, D y E resulta por tanto en cada caso una relación de la intensidad I_1 de las señales S_1 medidas en $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ al menor valor de intensidad I_2 que en teoría se puede detectar (con el difractómetro usado) en el intervalo de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ de aproximadamente 2000 cuentas (después de la corrección de fondo), expresada como cociente I_2/I_1 , que no supera el valor de 0,02. Esto se puede ver en la Tabla 9.

Ya que para las muestras 3, 4 y 5 no se midió ningún reflejo mayor de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$, las tablas 3, 4 y 5 en este intervalo no presentan valores.

30 También se puede ver que las mezclas de pigmento físicas no de acuerdo con la invención de las muestras 6, 7 y 8 en el difractograma de rayos X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presentan en cada caso una señal S_1 con una intensidad I_1 y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ en cada caso presentan señales S_2 cuyas intensidades I_2 en relación con la intensidad I_1 de la señal S_1 , expresada como cociente I_2/I_1 , superan el valor de 0,02.

35

Tabla 9

Muestra	Pigmento	I_1 [cts] de S_1 a $d= 10,3 \pm 0,2$ Å	I_2 [cts] de S_2 a $d= 11,78 \pm 16,05$ Å	De acuerdo con la invención
3:	10 g de pigmento C	10820	200 *	0,0185 sí
4:	10 g de pigmento D	14205	200 *	0,0140 sí
5:	10 g de pigmento E	17439	200 *	0,0115 sí
6:	2,5 g de pigmento A 7,5 g de pigmento B	8270	583	0,0704 no
7:	5,0 g de pigmento A 5,3 g de pigmento B	4854	1332	0,2744 no
8:	6,0 g de pigmento A 4,0 g de pigmento B	2318	2052	0,8852 no

* 200 cuentas se corresponden con el valor de intensidad que se puede detectar en teoría del difractor usado

Comprobación en cuanto a la técnica de aplicación

5 A partir de los pigmentos preparados según los Ejemplos de Síntesis 1 a 5 se prepararon, tal como se ha indicado anteriormente, las muestras 1 a 8. A continuación, las muestras se hicieron reaccionar según la instrucción 2 hasta dar las dispersiones correspondientes. Las dispersiones 1 a 8 se hicieron reaccionar según la instrucción 3 y se comprobaron en cuanto a la técnica de aplicación. En la Tabla 10 están representados los resultados en forma de los valores de Y.

Instrucción 2:

15 Aproximadamente 2 g de una mezcla de 2 partes de la muestra de pigmento que se iba a ensayar con 2 partes de plastificante (BASF Hexamoll® Dinch), 1 parte de aditivo de dispersión (Byk Bykoplant® 1000) y 1 parte de aditivo de dispersión (Lubrizol® Solsperse 10000) se mezclaron con una máquina de mezcla de color (Tipo Auto muller) 4 x con 75 revoluciones.

Instrucción 3:

20 0,750 g de la respectiva dispersión se distribuyeron uniformemente sobre 1000 g de granulado de poliestireno mediante agitación vigorosa en una bolsa de PE. El granulado coloreado se extruyó en una extrusora de doble árbol con 500 rpm y una temperatura de masa de 200 °C y a continuación se volvió a granular. Además se extruyó y se granuló una muestra sin pigmento, pero humectada con las mismas cantidades de aditivo y humectante, de granulado de poliestireno tal como anteriormente.

25 Del granulado seco se prepararon en una máquina de moldeo por inyección con 240 °C de temperatura de masa, 10 bar de presión de retención y 60 °C de temperatura de molde placas de prueba con un escalonamiento de espesor de capa de 1 mm, 2 mm y 3 mm. Con un fotómetro espectral se midió la transmisión del nivel de 1 mm, 2 mm y 3 mm. A este respecto se calibró el fotómetro espectral con ayuda de la placa de prueba incolora con, en cada caso, 1 mm, 2 mm y 3 mm.

30 Los valores de CIE Yxy con el tipo de luz D65 y 10° de ángulo de observador se calculan para cada espesor de capa y se establece CIE Y con respecto al valor de referencia CIE x = 0,435 mediante interpolación.

Tabelle 10

Muestra	Pigmento	Dispersión	Valor de Y (x = 0,435)	De acuerdo con la invención
1:	10 g de pigmento B	1	85,4	no
2:	10 g de pigmento A	2	80,3	no
3:	10 g de pigmento C	3	88,2	sí
4:	10 g de pigmento D	4	86,6	sí
5:	10 g de pigmento E	5	86,1	sí
6:	2,5 g de pigmento A 7,5 g de pigmento B	6	85,3	no
7:	5,0 g de pigmento A 5,3 g de pigmento B	7	85,5	no

ES 2 663 971 T3

8:	6,0 g de pigmento A 4,0 g de pigmento B		8	83,1	no
-----------	--	--	---	------	----

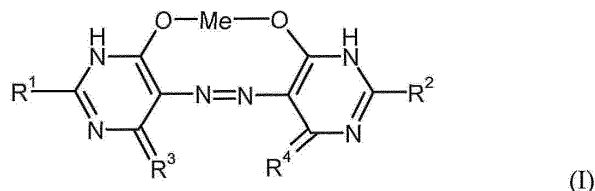
Resultado: como se puede ver a partir de la Tabla 10, las muestras 3-5 de acuerdo con la invención muestran valores de Y mayores (con un valor de x constante) en comparación con las muestras no de acuerdo con la invención y, por lo tanto, se caracterizan por una mayor luminosidad.

5

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos azoicos de metal que contienen el producto de adición de

5 a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula (I) o de sus formas tautoméricas



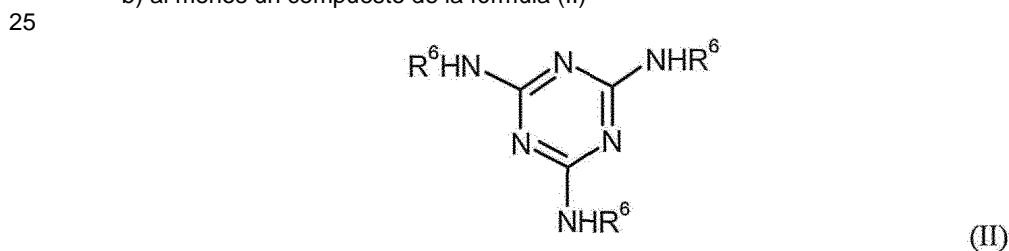
en la que

10 R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, OH, NH_2 o NHR^5 ,
 R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, =O o = NR^5 ,
 R^5 representa hidrógeno o alquilo y
 15 Me representa un ion de metal 2- o 3-valente seleccionado de la serie Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,
 Co^{2+} y Co^{3+} ,

con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn^{2+} y Ni^{2+} ascienda a del 95 al 100 % en moles y la cantidad de los iones de metal seleccionados de la serie Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} y Co^{3+} ascienda a de 0 al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los compuestos de la fórmula (I)

20 y
 en donde la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de la fórmula (I) ascienda a de 9:1 a 1:9

y
 b) al menos un compuesto de la fórmula (II)



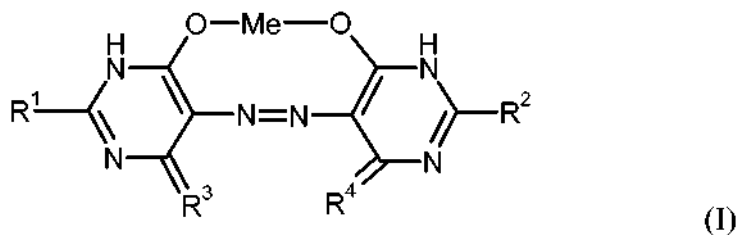
en la que

30 R^6 representa hidrógeno o alquilo,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2)$ Å presenta una señal S_1 con una intensidad I_1 y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05$ Å a $d = 11,78$ Å no presenta ninguna señal S_2 cuya intensidad I_2 en relación con la intensidad I_1 de la señal S_1 , expresada como cociente I_2/I_1 de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

2. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen el producto de adición de

40 a) al menos dos compuestos azoicos de metal de la fórmula (I) o de sus formas tautoméricas

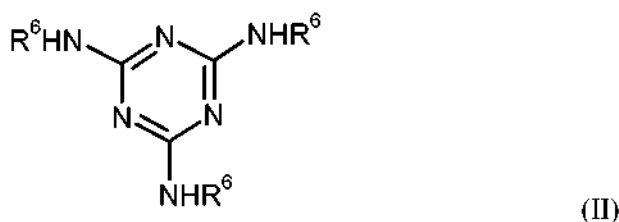


en la que

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

R³ y R⁴ representan, independientemente entre sí, =O o =NR⁵,
 R⁵ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y
 Me representa un ion de metal 2- o 3-valente seleccionado de la serie Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺,
 Co²⁺ y Co³⁺,

5 con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn²⁺ y Ni²⁺ ascienda a del 95 al 100 % en moles y la cantidad de los iones de metal seleccionados de la serie Cu²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ y Co³⁺ ascienda a de 0 al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los compuestos de la fórmula (I) y
 10 y en donde la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de la fórmula (I) asciende a de 9:1 a 1:9
 y
 b) al menos un compuesto de la fórmula (II)



en la que

R⁶ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ que está sustituido dado el caso con uno o varios grupos OH,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de d = 10,3 (± 0,2) Å presenta una señal S₁ con una intensidad I₁ y en el intervalo de constante de red de d = 16,05 Å a d = 11,78 Å no presenta ninguna señal S₂ cuya intensidad I₂ en relación con la intensidad I₁ de la señal S₁, expresada como cociente I₂/I₁ de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

3. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con la reivindicación 1 y 2 que contienen el producto de adición de

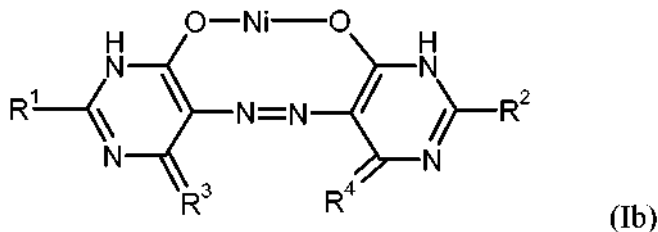
a) un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ia) o una de sus formas tautoméricas



(Ia)

en la que

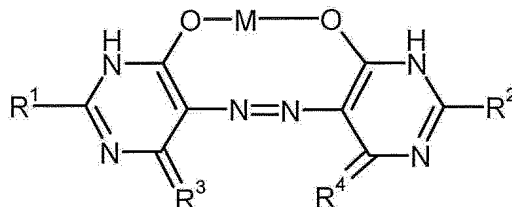
R¹ y R² representan, independientemente entre sí, OH, NH₂ o NHR⁵,
 R³ y R⁴ representan, independientemente entre sí, =O o =NR⁵,
 R⁵ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y
 un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ib) o de una de sus formas tautoméricas



en la que

R¹ y R² representan, independientemente entre sí, OH, NH₂ o NHR⁵,
 R³ y R⁴ representan, independientemente entre sí, =O o =NR⁵ y
 R⁵ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y
 dado el caso un compuesto de la fórmula (Ic)

5



en la que

10

R¹ y R² representan, independientemente entre sí, OH, NH₂ o NHR⁵,
 R³ y R⁴ representan, independientemente entre sí, =O o =NR⁵ y
 R⁵ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y

15

M representa un ion de metal de 2- o 3-valente seleccionado de la serie Cu²⁺, Al^{3+_{2/3}}, Fe²⁺, Fe^{3+_{2/3}}, Co²⁺ y Co^{3+_{2/3}},

20

con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn²⁺ y Ni²⁺ ascienda a del 95 al 100 % en moles y la cantidad de los iones de metal seleccionados de la serie Cu²⁺, Al^{3+_{2/3}}, Fe²⁺, Fe^{3+_{2/3}}, Co²⁺ y Co^{3+_{2/3}} ascienda a de 0 al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los compuestos de la fórmula (I), en donde la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib) asciende a de 9:1 a 1:9

y

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

25



(II)

en la que

30

R⁶ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ que está sustituido dado el caso con uno o varios grupos OH,

35

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de d = 10,3 (± 0,2) Å presenta una señal S₁ con una intensidad I₁ y en el intervalo de constante de red de d = 16,05 Å a d = 11,78 Å no presenta ninguna señal S₂ cuya intensidad I₂ en relación con la intensidad I₁ de la señal S₁, expresada como cociente I₂/I₁ de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

40

4. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 que contienen el producto de adición de

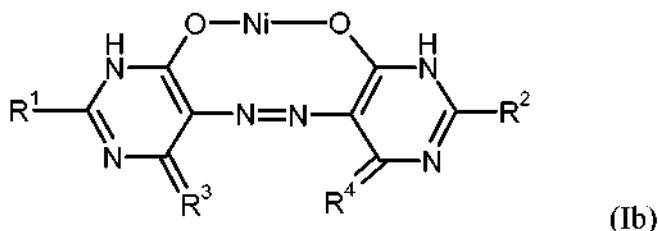
a) un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ia) o de una de sus formas tautoméricas



(Ia)

en la que

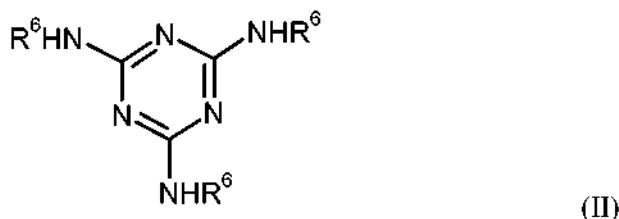
R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, OH, NH_2 o NHR^5 ,
 R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, =O o = NR^5 ,
 R^5 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 y
 un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ib) o de una de sus formas tautoméricas



en la que

R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, OH, NH_2 o NHR^5 ,
 R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, =O o = NR^5 y
 R^5 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , y
 con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn^{2+} y Ni^{2+} ascienda al 100 % en moles con respecto a un mol de todos los compuestos (Ia) y (Ib),
 en donde la relación molar de iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib) asciende a de 9:1 a 1:9
 y

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



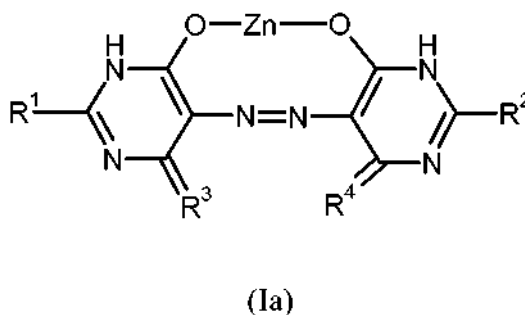
en la que

R^6 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 que está sustituido dado el caso con uno o varios grupos OH,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presenta una señal S_1 con una intensidad I_1 y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ no presenta ninguna señal S_2 cuya intensidad I_2 en relación con la intensidad I_1 , expresada como cociente I_2/I_1 de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

5. Pigmentos azoicos de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 que contienen el producto de adición de

a) un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ia) o de una de sus formas tautoméricas



en la que

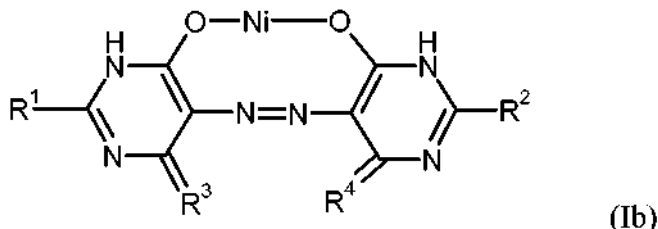
R¹ y R² representan OH,

R³ y R⁴ representan =O

y

un compuesto azoico de metal de la fórmula (Ib) o de una de sus formas tautoméricas

5



en la que

10

R¹ y R² representan OH,

R³ y R⁴ representan =O,

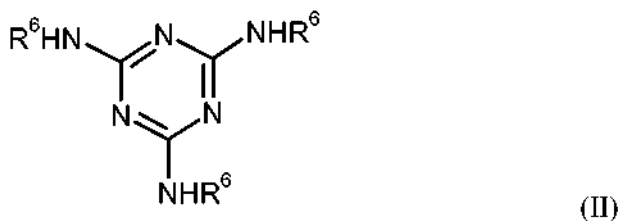
con la condición de que la cantidad de los iones de metal de la serie Zn y Ni ascienda al 100 % en moles con respecto a un mol de los compuestos (Ia) y (Ib),

15

en donde la relación molar de los iones de metal de Zn a Ni en la suma de los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib) asciende a de 9:1 a 1:9

y

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



20

en la que

25

R⁶ representa hidrógeno,

caracterizados por que el pigmento azoico de metal en el difractograma de rayos de X con una constante de red de $d = 10,3 (\pm 0,2) \text{ \AA}$ presenta una señal S₁ con una intensidad I₁ y en el intervalo de constante de red de $d = 16,05 \text{ \AA}$ a $d = 11,78 \text{ \AA}$ no presenta ninguna señal S₂ cuya intensidad I₂ en relación con la intensidad I₁ de la señal S₁, expresada como cociente I₂/I₁ de las intensidades con corrección de fondo, supera el valor de 0,02.

30

6. Preparación de pigmento que contiene al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5.

35

7. Preparación de pigmento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** contiene al menos un agente dispersante.

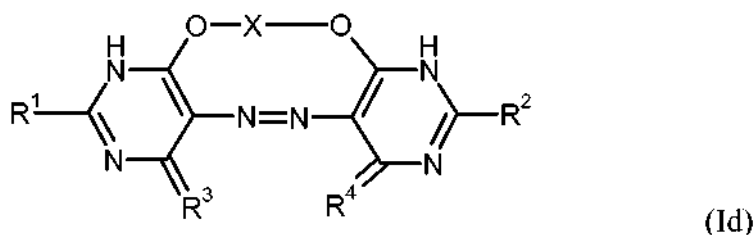
8. Preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizada por que** contiene I.C. pigmento verde 36 y/o I.C. pigmento verde 58.

40

9. Preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizada por que** contiene como componente d) adicional al menos un compuesto orgánico seleccionado del grupo de los terpenos, terpenoides, ésteres de ácidos grasos y del grupo de los homo- o copolímeros, tales como copolímeros estadísticos o de bloques, con una solubilidad en agua a 20 °C de menos de 1 g/l, en particular de menos del 0,1 g/l.

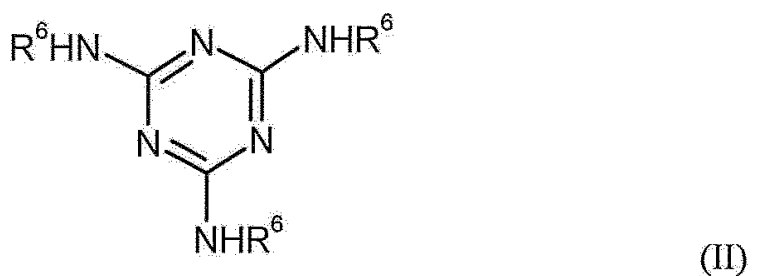
45

10. Procedimiento para la preparación de un pigmento azoico de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (Id) o sus tautómeros



en la que

5 X representa un ion de metal alcalino, preferentemente un ion de sodio o de potasio, y R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen el significado indicado en la reivindicación 1, con al menos un compuesto de la fórmula (II)



10 en la que R⁶ tiene el significado indicado en la reivindicación 1, y con al menos una sal de níquel y con al menos una sal de zinc y, dado el caso, con al menos otra sal de metal de la serie de las sales de cobre, de aluminio, de hierro y de cobalto.

15 11. Procedimiento para la preparación de una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado por que** se mezcla y se muele al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 con al menos un agente dispersante y, dado el caso, al menos otro pigmento y, dado el caso, con al menos un compuesto orgánico seleccionado del grupo de los terpenos, terpenoides, ésteres de ácidos grasos y del grupo de los homo- o copolímeros.

20 12. Uso de un pigmento azoico de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de preparaciones de pigmento.

25 13. Uso de una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9 para la producción de tintas de chorro de impresión, filtros de color para dispositivos visualizadores de cristal líquido, tintas de impresión, pinturas al temple o pinturas a la emulsión, para la coloración en masa de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas o naturales, en particular poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida, polietileno o polipropileno, así como para la tinción en hilado de fibras naturales, regeneradas o sintéticas, tales como por ejemplo fibras de celulosa, de poliéster, de policarbonato, de poliacrilonitrilo o de poliamida así como para la impresión de materiales textiles y papel.

30 14. Filtro de color que contiene al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9.

35 15. Uso de preparaciones de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9 para la producción de filtros de color para dispositivos visualizadores de cristal líquido.

40 16. Barniz fotosensible que contiene al menos un monómero que se puede fotocurar, al menos un fotoiniciador y al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9.

45 17. Procedimiento para la producción de filtros de color para dispositivos visualizadores de cristal líquido, **caracterizado por que** se muele al menos un pigmento azoico de metal de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o una preparación de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9 en un disolvente orgánico, dado el caso con adición de una resina aglutinante y/o un agente dispersante, a continuación con adición de monómeros que se pueden fotocurar, iniciadores de la fotorreacción y dado el caso otro aglutinante y/u otro disolvente, se procesa hasta dar un barniz fotosensible que después de esto se aplica mediante procedimientos adecuados de revestimiento, tales como por ejemplo revestimiento con rodillos, por pulverización, rotacional, por inmersión, de chorro de tinta o con labio soplante sobre un sustrato adecuado, en general una placa de vidrio, se expone mediante una máscara fotográfica y a continuación se cura y se revela hasta dar el filtro con color terminado.

50 18. Dispositivo visualizador de cristal líquido, que contiene al menos un filtro de color de acuerdo con la

reivindicación 14.

5 19. Uso de preparaciones de pigmento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9 en tintas de impresión para la producción de filtros de color de acuerdo con el procedimiento de la fotolitografía, impresión por *offset* o el procedimiento de la impresión por chorro de tinta mecánica, piezomecánica o térmica.

20. Uso de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado por que** las tintas de impresión contienen adicionalmente un vehículo acuoso-orgánico.