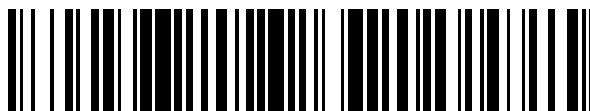


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 762**

51 Int. Cl.:

C09B 67/04 (2006.01)

C09B 67/48 (2006.01)

C09B 45/18 (2006.01)

C09B 45/22 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2017 E 17158626 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3222675**

54 Título: **Pigmentos azoicos metálicos**

30 Prioridad:

23.03.2016 EP 16161854

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

22.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BORST, HANS-ULRICH;
LINKE, FRANK y
ENDERT, SABINE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 690 762 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 metálicos

5 La presente invención se refiere a nuevos pigmentos azoicos metálicos amarillos a base al menos de dos compuestos azoicos metálicos que se diferencian uno de otro al menos en el tipo del metal, a procedimientos para su preparación y a su uso como pigmento amarillo en preparaciones de pigmentos.

10 La preparación de complejos metálicos a partir de ácido azobarbitúrico con sales de níquel y su uso como pigmentos amarillos se conoce desde hace tiempo y se ha descrito múltiples veces en la bibliografía (véase por ejemplo W. Herbst, K. Hunger: Industrial Organic Pigments, 3ª edición 2004, pág. 390/397). Se sabe además que estos productos pueden hacerse reaccionar posteriormente, por ejemplo con melamina o derivados de melamina, para mejorar las propiedades técnicas de aplicación de los pigmentos, por ejemplo, en la coloración de plásticos, lacas y filtros de color para LCD.

15 Además se ha descrito en la bibliografía que para la adaptación de propiedades colorísticas a parte de sales de níquel pueden usarse conjuntamente también una o varias sales de distintos metales. La publicación EP A1 591 489 describe complejos metálicos de compuestos azoicos que contienen como metales aquéllos de la serie de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, de los lantanoideos así como aluminio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, cobre, níquel y cinc y eventualmente hierro. Los pigmentos obtenidos presentan un punto de color distinto en comparación con los complejos de níquel de ácido azobarbitúrico puros.

20 En el documento EP-A1 2682434 se describen pigmentos azoicos metálicos similares que en preparaciones de pigmentos presentan una dispersabilidad especialmente buena y altas intensidades de color y se usan en particular para la preparación de filtros de color.

25 Mediante un revestimiento de superficie dirigido del pigmento azoico metálico puede conseguirse igualmente una mejora de propiedades relacionadas con la aplicación, especialmente la reducción de la dureza de dispersión como medida de las propiedades de dispersión del pigmento. Con este procedimiento para la mejora de la dispersabilidad está unida sin embargo una reducción de la intensidad de color del pigmento, que se encuentra en directa dependencia de la concentración de agente de revestimiento.

30 Otra posibilidad de la adaptación de propiedades relacionadas con la aplicación es calentar lentamente los pigmentos preparados a partir de complejos de níquel de ácido azobarbitúrico con por ejemplo melamina. Con esta etapa de procedimiento está unida una modificación dirigida del tamaño de partícula de los pigmentos y su superficie específica. Este procedimiento se ha descrito, por ejemplo, en el documento EP-A 0 994 162.

35 Sin embargo, los pigmentos azoicos metálicos conocidos por el estado de la técnica aún requieren mejoras en cuanto a sus propiedades de aplicación técnica.

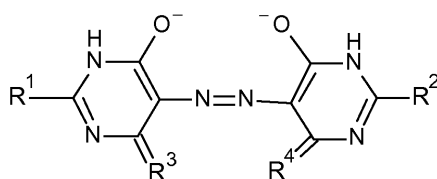
40 Además existe también por motivos ecológicos el deseo imperioso de facilitar pigmentos azoicos metálicos con un contenido a ser posible bajo de iones níquel o incluso productos completamente libres de níquel para estas aplicaciones.

45 Se encontró que pigmentos azoicos metálicos a base de ácido azobarbitúrico, sales de zinc y de cobre y melamina y/o derivados de melamina y al menos otra sal metálica distinta de sales de zinc y de cobre, presentan de manera sorprendente propiedades de dispersión mejoradas con aumento simultáneo de la intensidad de color. La mejora de estas propiedades permiten el uso mejorado de estos productos entre otras cosas para la coloración de plásticos y lacas, para su uso en la inyección de tinta y como componente de filtros de color para LCD.

50 Por tanto, la invención se refiere a pigmentos azoicos metálicos, caracterizados por que éstos contienen los componentes

a) al menos dos compuestos azoicos metálicos que se diferencian uno de otro en el tipo del metal y que contienen en cada caso

- 55
- unidades estructurales de fórmula (I), o sus formas tautoméricas,



(I)

en la que

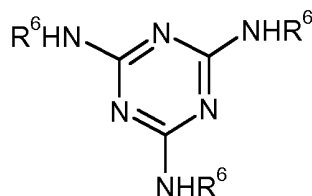
R^1 y R^2 independientemente entre sí representan OH, NH_2 o NHR^5 ,

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

R^5 representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C_1-C_4 ,
e

- 10 • iones metálicos Zn^{2+} o bien Cu^{2+} y eventualmente al menos otro ión metálico Me, en los que Me representa un ión metálico 2- o 3-valente, distinto de Zn^{2+} y Cu^{2+} , con la condición de que la cantidad de iones metálicos Zn^{2+} y Cu^{2+} juntos asciende a del 95 % al 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos 2- o 3-valentes, distintos de Zn^{2+} y Cu^{2+} asciende a del 0 % al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,
15 en los que la relación molar de iones metálicos Zn^{2+} con respecto a Cu^{2+} en el pigmento azoico metálico asciende a de 199 : 1 a 1 : 15, preferentemente a de 19 : 1 a 1 : 1 y de manera especialmente preferente a de 9 : 1 a 2 : 1,
y

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



(II)

en la que

25 R^6 representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C_1-C_4 que eventualmente está mono- o polisustituido con OH.

30 Preferentemente, en la fórmula (I) R^1 y R^2 independientemente entre sí representan OH, NH_2 o NHR^5 , en la que R^5 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .

Preferentemente, en la fórmula (I) R^3 y R^4 independientemente entre sí representan =O o $=NR^5$, en la que R^5 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .

35 De manera especialmente preferente, en la fórmula (I) R^1 y R^2 representan OH y R^3 y R^4 representan =O.

Preferentemente, en la fórmula (II) R^6 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 que eventualmente está mono- o polisustituido con OH. De manera especialmente preferente, en la fórmula (II) R^6 representa hidrógeno.

40 Con respecto a un mol de todos los iones metálicos existentes en el pigmento azoico metálico asciende la cantidad de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} juntos en general a del 95 % al 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos Me a del 0 % al 5 % en moles, preferentemente asciende la cantidad de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} juntos a del 98 % al 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos Me a del 0 % al 2 % en moles, de manera especialmente preferente asciende la cantidad de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} juntos a del 99,9 % al 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos Me a del 0 %
45 al 0,1 % en moles y en particular asciende la cantidad de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} juntos al 100 % en moles.

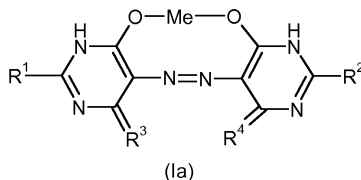
En general asciende la relación molar de iones metálicos Zn^{2+} con respecto a Cu^{2+} en el pigmento azoico metálico a de 199 : 1 a 1 : 15, preferentemente a de 19 : 1 a 1 : 1 y de manera especialmente preferente a de 9 : 1 a 2 : 1.

50 Los sustituyentes en el significado de alquilo designan por ejemplo alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificado, que eventualmente puede estar mono- o polisustituido, de manera igual o distinta, por ejemplo con halógeno, tal como cloro, bromo o flúor, así como con -OH, -CN, $-NH_2$ o alcoxi C_1-C_6 .

55 Los iones metálicos Me se encuentran preferentemente en sus estados de oxidación más estables.

Preferentemente, Me representa un ión metálico seleccionado de la serie de Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{2+} , Nd^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{2+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{2+} , Ti^{3+} , Nb^{3+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , V^{2+} , V^{3+} , Zr^{2+} , Zr^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , de manera especialmente preferente de la serie de Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Y^{3+} , de manera muy especialmente preferente de la serie de Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Sr^{2+} y en particular de la serie de Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} y Co^{3+} .

En el caso de que compuestos azoicos metálicos del componente a) contengan iones metálicos Me 2-valentes, pueden interpretarse las unidades estructurales de fórmula (I) y los iones metálicos Me como compuestos de fórmula (Ia)



Sin embargo es también posible que el ión metálico en un modo de escritura tautomérico de fórmula (Ia) esté unido a través de los átomos de nitrógeno.

La misma representación de acuerdo con la fórmula puede aplicarse a las unidades estructurales de fórmula (I) con los iones Cu^{2+} o bien con los iones Zn^{2+} . Esta representación sirve sólo para la ilustración y no reivindica una exactitud científica.

En el caso de que Me represente un ión metálico 3-valente se realiza la compensación de carga mediante una cantidad equivalente de unidades estructurales aniónicas de fórmula (I).

Preferentemente se realiza la compensación de carga de las unidades estructurales de fórmula (I) cargadas doblemente de manera negativa en del 80 % al 100 %, de manera especialmente preferente en del 95 % al 100 % y de manera muy especialmente preferente en del 99,9 % al 100 % mediante la suma de todos los iones metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} y eventualmente otros iones metálicos Me existentes en el pigmento azoico metálico.

Preferentemente, los compuestos azoicos metálicos mencionados de los componentes a) con los componentes b), es decir los compuestos de fórmula (II), forman aductos.

Como aductos ha de entenderse a este respecto generalmente moléculas compuestas. A este respecto puede realizarse la unión entre las moléculas por ejemplo mediante interacciones intermoleculares o interacciones de ácido de Lewis-base o mediante uniones de coordinación.

El término aducto debe comprender en el sentido de la presente invención generalmente todos los tipos de compuestos de almacenamiento y adición.

Por los términos "compuestos de almacenamiento" o "compuesto de adición" en el sentido de la presente invención debe entenderse por ejemplo compuestos que se forman debido a interacciones intermoleculares tal como interacciones de Van-der Waals o también interacciones de ácido de Lewis-base. A este respecto depende tanto de las propiedades químicas del componente que va a depositarse, sin embargo también de la naturaleza química de la red huésped, cómo se desarrolla el almacenamiento. Tales compuestos se designan con frecuencia también como compuestos de intercalación. En el sentido químico se entiende por esto el almacenamiento de moléculas, iones (raras veces también átomos) en compuestos químicos.

Además debe entenderse por esto también compuestos de inclusión, los denominados clatratos. Éstos representan compuestos de dos sustancias, de las cuales una molécula huésped se ha incluido en una rejilla o jaula de una molécula hospedadora.

Por los términos "compuesto de almacenamiento" o "compuesto de adición" en el sentido de la presente invención debe entenderse también cristales mixtos de almacenamiento (también compuesto intersticial). Se trata según esto de compuestos químicos, no estequiométricos, cristalinos de al menos dos elementos.

Además deben entenderse por los términos "compuesto de almacenamiento" o "compuesto de adición" en el sentido de la presente invención también compuestos que se forman debido a enlaces de coordinación o enlaces de complejo. Como tales compuestos se designan por ejemplo cristal mixto de sustitución o cristal mixto de intercambio, en el que al menos dos sustancias forman un cristal común y los átomos del segundo componente se asientan en sitios de rejilla regulares del primer componente.

Se prefieren pigmentos azoicos metálicos que contienen los aductos de

a) al menos dos compuestos azoicos metálicos que se diferencian al menos en el tipo del metal y que contienen en cada caso unidades estructurales de la fórmula (I) indicada anteriormente,

en la que R¹ y R² representan OH,

y

R³ y R⁴ representan =O

e

iones metálicos Zn²⁺ o bien Cu²⁺ y eventualmente al menos otro ión metálico Me,

en los que

Me representa un ión metálico seleccionado de la serie Ni²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd²⁺, Nd³⁺, Sm²⁺, Sm³⁺, Eu²⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb²⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Ti²⁺, Ti³⁺, Nb³⁺, Mo²⁺, Mo³⁺, V²⁺, V³⁺, Zr²⁺, Zr³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, de manera especialmente preferente de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, de manera muy especialmente preferente de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Sr²⁺ y en particular de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ y Co³⁺,

con la condición de que la cantidad de iones metálicos Zn²⁺ y Cu²⁺ juntos ascienda a del 95 % al 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos Me ascienda a del 0 % al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,

y

en los que la relación molar de iones metálicos Zn²⁺ con respecto a Cu²⁺ en el pigmento azoico metálico asciende a de 199 : 1 a 1 : 15, preferentemente a de 19 : 1 a 1 : 1 y de manera especialmente preferente a de 9 : 1 a 2 : 1,

y

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

en la que

R⁶ representa hidrógeno.

Se prefieren especialmente pigmentos azoicos metálicos que contienen los aductos de

a) al menos dos compuestos azoicos metálicos que se diferencian al menos en el tipo del metal y que contienen en cada caso unidades estructurales de la fórmula (I) indicada anteriormente,

en la que

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

e

iones metálicos Zn²⁺ o bien Cu²⁺,

con la condición de que la cantidad de iones metálicos Cu²⁺ y Zn²⁺ juntos ascienda al 100 % en moles, con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,

y

en los que la relación molar de iones metálicos Zn²⁺ con respecto a Cu²⁺ en el pigmento azoico metálico asciende a de 199 : 1 a 1 : 15, preferentemente a de 19 : 1 a 1 : 1 y de manera especialmente preferente a de 9 : 1 a 2 : 1,

y

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

R⁶ tiene el significado general y preferente indicado anteriormente.

Los compuestos que son adecuados para formar con los compuestos azoicos metálicos del componente a) un aducto en el sentido de la definición anterior pueden ser compuestos tanto orgánicos como también inorgánicos. A continuación se designan estos compuestos como agentes formadores de aductos.

En principio, los agentes formadores de aductos adecuados proceden de los tipos más diversos de clases de compuestos. Por motivos puramente prácticos se prefieren aquéllos compuestos que son líquidos o sólidos en condiciones normales (25 °C, 1 bar).

De las sustancias líquidas se prefieren generalmente aquéllas que presentan un punto de ebullición de 100 °C o superior, preferentemente superior igual a 150 °C con 1 bar. Los agentes formadores de aductos adecuados son generalmente compuestos orgánicos acíclicos y cíclicos, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos que pueden estar sustituidos, por ejemplo mediante 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.

Las amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico son un grupo preferente de agentes formadores de aductos, en particular son adecuadas también urea y ureas sustituidas tal como fenilurea, dodecilurea y otras así como sus policondensados con aldehídos, en particular formaldehído; heterociclos tal como ácido barbitúrico, benzoimidazolona, ácido benzoimidazolón-5-sulfónico, 2,3-dihidroxiquinoxalina, ácido 2,3-dihidroxiquinoxalin-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.

Igualmente como agentes formadores de aductos son adecuados en principio polímeros, preferentemente polímeros solubles en agua, por ejemplo polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, preferentemente con un M_n superior igual a 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.

De acuerdo con la invención se usan como agentes formadores de aductos aquéllos de fórmula (II). En particular se prefiere a este respecto melamina.

En general, los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención contienen por mol de unidades estructurales de fórmula (I) de 0,05 a 4 mol, preferentemente de 0,5 a 2,5 mol y de manera muy especialmente preferente de 1,0 a 2,0 mol de compuestos de fórmula (II).

Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención tienen preferentemente una superficie específica (m^2/g) de 20 a 200 m^2/g , en particular de 60 a 160 m^2/g , de manera muy especialmente preferente de 90 a 150 m^2/g . La superficie se determina según la norma DIN 66131: Determinación de la superficie específica de sólidos mediante adsorción de gas según Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T).

En el caso de los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención puede tratarse de mezclas físicas o de compuestos mixtos químicos. Preferentemente, en el caso de las mezclas físicas se trata de aductos de los compuestos azoicos metálicos mencionados del componente a) y los compuestos de fórmula (II) del componente b) que se diferencian al menos en cuanto al tipo de los metales. Por ejemplo y preferentemente se trata de la mezcla física de los aductos de a1) el compuesto azoico de Zn puro con b1) melamina y de los aductos de a2) el compuesto azoico de Cu puro con b2) melamina y eventualmente de los aductos de a3) al menos de otro compuesto azoico de Me con b3) melamina. En el caso de los compuestos mixtos químicos se trata por ejemplo y preferentemente de aductos de compuestos azoicos metálicos del componente a) con compuestos de fórmula (II) del componente b), preferentemente melamina, en los que los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} y eventualmente otro ión metálico Me están incorporados en una red cristalina común.

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

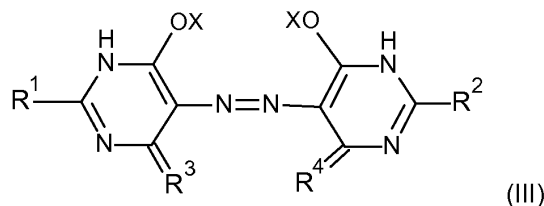
Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención se caracterizan por señales características en el difractograma de rayos X, en particular, debido a que el pigmento azoico metálico presenta en el difractograma de rayos X entre las distancias entre los planos de red de $d = 14,7 (\pm 0,3) \text{ \AA}$ y $d = 11,8 (\pm 0,3) \text{ \AA}$ al menos una señal S con la intensidad I que supera el valor de fondo en 3 veces la raíz cuadrada de este valor.

Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención, en los que la relación molar de iones metálicos Zn^{2+} con respecto a Cu^{2+} en un mol de todos los iones metálicos asciende a de 1 : 15 a 4 : 1, se caracterizan por que éstos presentan en el difractograma de rayos X con una distancia entre los planos de red de $d = 12,3 (\pm 0,3) \text{ \AA}$ una señal S_1 con una intensidad I_1 y al mismo tiempo con una distancia entre los planos de red de $d = 3,7 (\pm 0,3) \text{ \AA}$ una señal S_2 con una intensidad I_2 , que en cada caso supera el valor de fondo en 3 veces la raíz cuadrada de este valor.

Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante reacción de sales alcalinas de fórmula (III), o sus tautómeros, preferentemente de las sales de sodio o de potasio, en presencia de al menos un compuesto de fórmula (II) con sales de cinc y de cobre y eventualmente una o varias sales metálicas de metales 2- o 3-valentes, distintos de cinc y cobre, preferentemente de la serie de las sales de níquel, aluminio, hierro, cobalto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, yterbio, erbio, tulio, magnesio, calcio, estroncio, manganeso, itrio, escandio, titanio, niobio, molibdeno, vanadio, zirconio, cadmio, cromo, plomo y sales de bario, de manera especialmente preferente de la serie de níquel, aluminio, hierro, cobalto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, yterbio, erbio, tulio, magnesio, calcio, estroncio, manganeso, itrio, de manera muy especialmente preferente de la serie de las sales de níquel, aluminio, hierro, cobalto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, terbio, holmio, estroncio y en particular de la serie de las sales de níquel, aluminio, hierro y cobalto.

Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención pueden prepararse también mediante mezclado de los aductos de a1) compuestos azoicos metálicos que contienen unidades estructurales de fórmula (I) e iones Zn^{2+} y b1) compuestos de fórmula (II) con aductos de a2) compuestos azoicos metálicos que contienen unidades estructurales de fórmula (I) e iones Cu^{2+} y b2) compuestos de fórmula (II), eventualmente con aductos a3) de compuestos azoicos metálicos que contienen unidades estructurales de fórmula (I) e iones metálicos Me y b3) compuestos de fórmula (II).

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención que está caracterizado por que se hace reaccionar al menos un compuesto de fórmula (III), o sus tautómeros,



5

en la que

X representa un ión de metal alcalino, preferentemente representa un ión sodio o potasio,

10

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

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

15

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

en presencia de al menos un compuesto de fórmula (II) simultáneamente o sucesivamente con al menos una sal de cinc y al menos una sal de cobre y eventualmente con al menos otra sal metálica de un metal 2- o 3-valente, distinto de cinc y cobre, preferentemente de la serie de las sales de Ni²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd²⁺, Nd³⁺, Sm²⁺, Sm³⁺, Eu²⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb²⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Ti²⁺, Ti³⁺, Nb³⁺, Mo²⁺, Mo³⁺, V²⁺, V³⁺, Zr²⁺, Zr³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺ y Ba²⁺, de manera especialmente preferente de la serie de las sales de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺ y Y³⁺, de manera muy especialmente preferente de la serie de las sales de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺ y Sr²⁺ y en particular de la serie de las sales de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ y Co³⁺, usándose por mol de compuesto de fórmula (III) de 0,06 a 0,995 mol al menos de una sal de cinc, de 0,005 a 0,94 mol al menos de una sal de cobre y de 0,05 a 0 mol al menos de otra sal metálica de metales 2- o 3-valentes distintos de cinc y cobre, y ascendiendo la suma de las cantidades molares de todas las sales metálicas en total a un mol.

20

25

30

Preferentemente se usan por mol de compuesto de fórmula (III) de 0,05 a 0,5 mol al menos de una sal de cinc y de 0,49 a 0,95 mol al menos de una sal de cobre y de 0,01 a 0 mol al menos de otra sal metálica de metales 2- o 3-valentes, distintos de cinc y cobre.

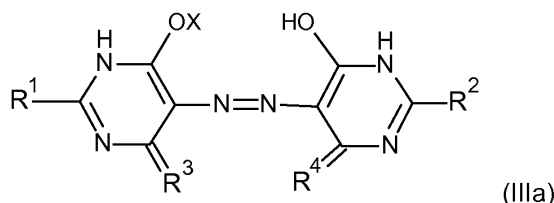
35

De manera muy especialmente preferente se usan por mol de compuesto de fórmula (III) de 0,1 a 0,3 mol al menos de una sal de cinc y de 0,7 a 0,9 mol al menos de una sal de cobre.

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

40

Como alternativa puede usarse para la preparación en lugar del compuesto dialcalino de fórmula (III) también un compuesto monoalcalino de fórmula (IIIa), o sus tautómeros,



45

en la que X, R¹, R², R³ y R⁴ tienen el significado indicado para la fórmula (III), o una mezcla de compuestos de fórmula (III) y (IIIa). A este respecto se refieren las cantidades molares indicadas de sales de cinc y de cobre y eventualmente otras sales metálicas distintas de sales de cinc y de cobre, así como de compuestos de fórmula (II) en estos casos a la suma de la cantidad molar de los compuestos (III) y (IIIa) usados.

50

En particular se prefiere la preparación de aductos binarios de ácido azobarbitúrico de cinc/cobre-melamina. El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en general a una temperatura de 60 a 95 °C en solución

acuosa con un valor de pH inferior a 7. Las sales de cinc y cobre que van a usarse de acuerdo con la invención y las otras sales metálicas que van a usarse eventualmente pueden usarse individualmente o como mezcla entre sí, preferentemente en forma de una solución acuosa. Los compuestos de fórmula (II) pueden añadirse igualmente de manera individual o como mezcla entre sí, preferentemente en forma de los sólidos.

5 En general se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que se dispone el compuesto azoico de fórmula (III), preferentemente como sal de Na o de K, de modo que se añaden uno o varios compuestos de fórmula (II), preferentemente melamina, y después se hace reaccionar simultáneamente o sucesivamente con al menos una sal de cinc y al menos una sal de cobre y eventualmente una o varias sales metálicas de metales 2- o 3-valentes, distintos de cobre y cinc, preferentemente en forma de las soluciones acuosas de estas sales, preferentemente con valores de pH inferiores a 7. Para el ajuste del valor de pH son adecuadas solución acuosa de hidróxido de sodio, solución acuosa de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio y hidrogenocarbonato de potasio.

15 Como sales de cinc y de cobre se tienen en cuenta preferentemente sus sales solubles en agua, en particular cloruros, bromuros, acetatos, formiatos, nitratos, sulfatos etc. Las sales de cinc y de cobre usadas preferentemente tienen una solubilidad en agua de más de 20 g/l, en particular más de 50 g/l a 20 °C.

20 Como otras sales metálicas de metales 2- o 3-valentes distintos de cobre y cinc, preferentemente de la serie de las sales de níquel, aluminio, hierro, cobalto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, yterbio, erbio, tulio, magnesio, calcio, estroncio, manganeso, itrio, escandio, titanio, niobio, molibdeno, vanadio, zirconio, cadmio, cromo, plomo y bario, se tienen en cuenta preferentemente sus sales solubles en agua, en particular sus cloruros, bromuros, acetatos, nitratos y sulfatos, preferentemente sus cloruros.

25 Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención obtenidos de esta manera pueden aislarse entonces mediante filtración de su suspensión acuosa como torta de filtración a vacío acuosa. Esta torta de filtración a vacío puede secarse, eventualmente tras lavado con agua caliente, por medio de procedimientos de secado habituales.

30 Como procedimiento de secado se tienen en cuenta por ejemplo el secado con paletas o el secado por pulverización de correspondientes suspensiones acuosas.

A continuación puede molerse posteriormente el pigmento.

35 Siempre que los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención tengan para la aplicación deseada demasiada dureza del grano o bien demasiada dureza de la dispersión, pueden transformarse éstos por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE-A 19 847 586 en pigmentos de grano blando.

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención que está caracterizado por que se mezclan entre sí

40 (i) al menos un aducto de

a1) un compuesto azoico metálico que contiene unidades estructurales de la fórmula (I) indicada anteriormente,

45 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado general y preferente indicado anteriormente,

e iones Cu^{2+}

50 y

b1) al menos un compuesto de la fórmula (II) indicada anteriormente, en la que R^6 tiene los significados generales y preferentes indicados anteriormente,

y la cantidad de iones metálicos Cu^{2+} asciende al 100 % en moles, con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el aducto a1)/b1),

55 con

(ii) al menos un aducto de

60 a2) un compuesto azoico metálico que contiene unidades estructurales de la fórmula (I) indicada anteriormente,

en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado general y preferente indicado anteriormente,

e iones Zn^{2+} ,

65 y

b2) al menos un compuesto de la fórmula (II) indicada anteriormente, en la que R⁶ tiene los significados generales y preferentes indicados anteriormente y la cantidad de iones metálicos Zn²⁺ asciende al 100 % en moles, con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el aducto a2)/b2),
 5 y eventualmente con

(iii) al menos un aducto de

a3) un compuesto azoico metálico que contiene unidades estructurales de la fórmula (I) indicada anteriormente,

en la que

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

e

iones metálicos Me,

en el que Me representa un ión metálico 2- o 3-valente, distinto de Zn²⁺ y Cu²⁺, preferentemente representa un ión metálico seleccionado de la serie de Ni²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd²⁺, Nd³⁺, Sm²⁺, Sm³⁺, Eu²⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb²⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Ti²⁺, Ti³⁺, Nb³⁺, Mo²⁺, Mo³⁺, V²⁺, V³⁺, Zr²⁺, Zr³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, de manera especialmente preferente de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, de manera muy especialmente preferente de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Sr²⁺ y en particular de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ y Co³⁺,

y

b3) al menos un compuesto de la fórmula (II) indicada anteriormente, en la que R⁶ tiene los significados generales y preferentes indicados anteriormente

y la cantidad de iones metálicos Me asciende al 100 % en moles, con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el aducto a3)/b3),

en el que por mol de aducto a1)/b1) se usan de 0,005 a 15 mol de aducto a2)/b2) y se usan de 0 a 0,05 mol de aducto a3)/b3), con respecto a la suma de la cantidad molar de aducto a1)/b1) y a2)/b2).

Se prefiere la preparación de mezclas de aductos binarias, usándose por mol de aducto a1)/b1) de 0,05 a 1 mol de aducto a2)/b2), preferentemente por mol de aducto a1)/b1) de 0,1 a 0,5 mol de aducto a2)/b2).

Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención se caracterizan por dispersabilidad especialmente buena y una alta intensidad de color. La croma y la transparencia pueden ajustarse de manera excelente.

Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención son adecuados de manera excelente para todos los fines de aplicación de pigmentos, en particular también en forma de sus preparaciones de pigmentos.

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

Como coadyuvantes o aditivos se tienen en cuenta en general todos los aditivos habituales para preparaciones de pigmentos, por ejemplo aquéllos de la serie de los agentes tensioactivos tal como agentes dispersantes, tensioactivos, agentes humectantes, emulsionantes, así como aquéllos de la serie de los agentes de revestimiento de superficie, de las bases y disolventes. En principio, el coadyuvante o aditivo depende del tipo del sistema objetivo. Si el sistema de objetivo es por ejemplo un laca o una tinta de impresión, entonces se selecciona el coadyuvante o aditivo de modo que se consiga una compatibilidad posiblemente alta con el sistema objetivo.

Preferentemente, las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención contienen al menos un agente tensioactivo.

Por agentes tensioactivos se entiende en el contexto de la presente invención en particular agentes dispersantes que estabilizan las partículas de pigmento en su forma particular fina en medios acuosos. Por particular fina se entiende preferentemente una distribución fina de 0,001 a 5 µm, en particular de 0,005 a 1 µm, de manera especialmente preferente de 0,005 a 0,5 µm. La preparación de pigmentos de acuerdo con la invención preferentemente se encuentra de manera particular fina.

Los agentes tensioactivos adecuados son por ejemplo de naturaleza aniónica, catiónica, anfótera o no ionógena.

Los agentes tensioactivos aniónicos (c) adecuados son en particular productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, tal como productos de condensación de formaldehído y ácidos alquilnaftalensulfónicos o de formaldehído, ácidos naftalensulfónicos y/o ácidos bencensulfónicos, productos de condensación de fenol eventualmente sustituido con formaldehído y bisulfito de sodio. Además son adecuados agentes tensioactivos del grupo de los ésteres de ácido sulfosuccínico así como alquilbencensulfonatos. Además

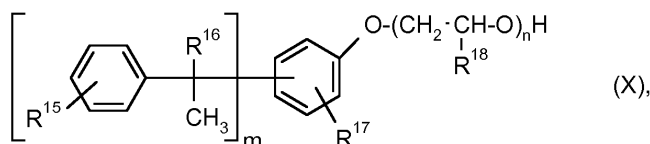
alcoholes de ácido graso iónicamente modificados, en particular sulfatados o carboxilados, alcoxilados o sus sales. Como alcoholes de ácido graso alcoxilados se entiende en particular aquellos alcoholes de ácido graso C₆-C₂₂ dotados de 5 a 120, preferentemente de 5 a 60, en particular de 5 a 30 mol de óxido de etileno, que están saturados o insaturados. Además se tienen en consideración sobre todo ligninsulfonatos, por ejemplo aquéllos que se obtienen según el procedimiento de sulfito o Kraft. Preferentemente se trata de productos que en parte se hidrolizan, se oxidan, se propoxilan, se sulfonan, se sulfometilan o se desulfonan y según procedimientos conocidos se fraccionan, por ejemplo según el peso molecular o según el grado de sulfonación. También mezclas de ligninsulfonatos de sulfito y Kraft son muy eficaces. Especialmente son adecuados los ligninsulfonatos con un peso molecular promedio entre 1.000 y 100.000 g/mol, un contenido de ligninsulfonato activo de al menos el 80 % en peso y preferentemente con bajo contenido de cationes polivalentes. El grado de sulfonación puede variar en amplios intervalos.

Como agentes tensioactivos no iónicos se tienen en cuenta por ejemplo: productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos que pueden alquilarse, tal como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquilfenoles, arilalquilfenoles, tal como condensados de estireno-fenol, amidas de ácido carboxílico y ácidos resínicos. Según esto se trata por ejemplo de aductos de óxido de etileno de la clase de los productos de reacción de óxido de etileno con:

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

Como aductos de óxido de etileno se tienen en cuenta en particular los compuestos que pueden alquilarse mencionados en 1) a 5) con 5 a 120, en particular de 5 a 100, en particular de 5 a 60, de manera especialmente preferente de 5 a 30 mol de óxido de etileno.

Como agentes tensioactivos son adecuados igualmente los ésteres del producto de alcoxilación de fórmula (X), conocidos por el documento DE-A 19 712 486 o por el documento DE-A 19 535 246, que corresponden a la fórmula (XI) así como éstos eventualmente en mezcla con los compuestos subyacentes de fórmula (X). El producto de alcoxilación de un condensado de estireno-fenol de fórmula (X) es tal como se define a continuación:



en la que

R¹⁵ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R¹⁶ representa hidrógeno o CH₃,

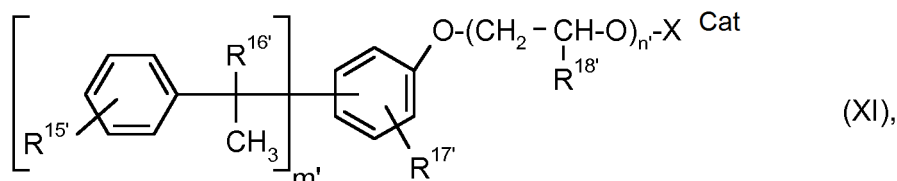
R¹⁷ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxycarbonilo C₁-C₄ o fenilo,

m significa un número de 1 a 4,

n significa un número de 6 a 120,

R¹⁸ para cada unidad indicada con n es igual o distinto y representa hidrógeno, CH₃ o fenilo, en el que en el caso de la presencia conjunta de CH₃ en los distintos grupos -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)- en del 0 % al 60 % del valor total de n R¹⁸ representa CH₃ y en del 100 % al 40 % del valor total de n R¹⁸ representa hidrógeno y en el que en el caso de la presencia conjunta de fenilo en los distintos grupos -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)- en del 0 al 40 % del valor total de n R¹⁸ representa fenilo y en del 100 % al 60 % del valor total de n R¹⁸ representa hidrógeno.

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



en la que

- 5 $\text{R}^{15'}$, $\text{R}^{16'}$, $\text{R}^{17'}$, $\text{R}^{18'}$, m' y n' adoptan el significado de R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m o bien n , sin embargo independientemente de esto,
- X significa el grupo $-\text{SO}_3$, $-\text{SO}_2$, $-\text{PO}_3$ o $-\text{CO}(\text{R}^{19})\text{-COO}$,
- 10 Cat es un catión del grupo de H, Li, Na, K, NH_4 o $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3$, encontrándose en el caso de $\text{X} = -\text{PO}_3$ dos Cat y
- R^{19} representa un resto divalente alifático o aromático, preferentemente representa alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular etileno, restos $\text{C}_2\text{-C}_4$ monoinsaturados, en particular acetileno o fenileno eventualmente sustituido, en particular orto-fenileno, teniéndose en cuenta como posibles sustituyentes preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxycarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o fenilo.
- 15

20 Como un agente tensioactivo preferente se usa el compuesto de fórmula (XI). Preferentemente un compuesto de fórmula (XI), en la que X significa un resto de fórmula $-\text{CO}(\text{R}^{19})\text{-COO-}$ y R^{19} tiene el significado anterior.

25 Preferentemente puede usarse igualmente como agente tensioactivo un compuesto de fórmula (XI) junto con un compuesto de fórmula (X). Preferentemente contiene el agente de superficie en este caso del 5 % al 99 % en peso del compuesto (XI) y del 1 % al 95 % en peso del compuesto (X).

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

30 Lógicamente puede contener la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención aún otros aditivos. Así pueden añadirse por ejemplo aditivos que reducen la viscosidad de una suspensión acuosa y/o elevan el contenido de sólidos, tal como por ejemplo amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico en una cantidad de hasta el 10 % en peso, con respecto a la preparación de pigmentos.

35 Otros aditivos son por ejemplo bases inorgánicas y orgánicas así como aditivos habituales para la preparación de pigmentos.

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

Como especialmente preferente pueden mencionarse metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, n-propanolamina, n-butanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metiletanolamina o dimetiletanolamina.

45 Como amidas de ácido carboxílico y de ácido sulfónico son adecuadas por ejemplo: urea y ureas sustituidas tal como fenilurea, dodecilurea y otros; heterociclos tal como ácido barbitúrico, benzoimidazolona, ácido benzoimidazol-5-sulfónico, 2,3-dihidroxiquinoxalina, ácido 2,3-dihidroxiquinoxalin-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.

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

Además, las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención pueden contener de manera condicionada con la fabricación aún sales inorgánicas y/u orgánicas.

55 Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención son preferentemente sólidas a temperatura ambiente. En particular se encuentran las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención como polvo o granulados.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuadas excelentemente para todos los fines de aplicación de pigmentos.

Otro objetivo de la presente invención es el uso al menos de un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención o de una preparación de pigmentos de acuerdo con la invención para la pigmentación de lacas de todo tipo para la preparación de tintas de impresión, pinturas al temple o pinturas de dispersión, para la coloración de masa de papel, para la coloración de masa de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas o naturales, tal como por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida, polietileno o polipropileno. Éstos pueden usarse también para la coloración en hilado de fibras naturales, regeneradas o sintéticas, tal 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 pueden prepararse pigmentaciones finamente divididas, estables, acuosas de pinturas y pinturas de dispersión, que pueden usarse para la coloración de papel, para la impresión de pigmentos de materiales textiles, para la impresión de laminado o para la coloración en hilado de viscosa, mediante molienda o amasado en presencia de tensioactivos no ionógenos, aniónicos o catiónicos.

Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención son adecuados además de manera excelente para aplicaciones de inyección de tinta y para filtros de color para pantallas de cristal líquido.

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

Los polímeros preferentes tienen tanto una parte de molécula hidrófila como también una parte de molécula hidrófoba preferentemente polimérica. Ejemplos de polímeros de este tipo son copolímeros estadísticos a base de ácidos grasos o hidrocarburos C₁₂-C₂₂ de cadena larga y polialquilenglicoles, en particular polietilenglicol. Además copolímeros de bloque a base de ácidos (poli)hidroxigrasos y polialquilenglicol, en particular polietilenglicol, así como copolímeros de injerto a base de poli(met)acrilato y polialquilenglicol, en particular polietilenglicol.

Como compuestos preferentes del grupo de los terpenos, terpenoides, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos se mencionan: ocimeno, mirceno, 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, tal como por ejemplo ácido oleico, ácido linoleico y ácido linoléico o mezclas de los mismos.

Como compuestos orgánicos del componente (d) se tienen en cuenta además también los agentes formadores de aductos mencionados anteriormente en tanto que éstos obedezcan a los criterios deseados para el compuesto del componente (d).

Las preparaciones de pigmentos especialmente preferentes contienen:

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

Eventualmente contiene la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención adicionalmente un agente tensioactivo (c).

De manera especialmente preferente, las preparaciones de acuerdo con la invención están constituidas en más del 90 % en peso, preferentemente más del 95 % en peso y en particular más del 97 % en peso por al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención, al menos de un compuesto orgánico del componente (d) y eventualmente al menos un agente tensioactivo del componente (c) y eventualmente al menos de una base.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención de esta composición son adecuadas en particular para la pigmentación de tintas para inyección de tinta y de filtros de color para pantallas de cristal líquido.

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención que está caracterizado por que se mezclan entre sí al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención y al menos un coadyuvante o aditivo, en particular al menos un compuesto orgánico del componente (d) y eventualmente al menos un agente tensioactivo del componente (c) y eventualmente al menos una base.

Igualmente, objetivo de la presente invención es el uso de los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención o de las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención para la preparación de filtros de color para pantallas de cristal líquido. A continuación se describe este uso en el ejemplo del procedimiento de dispersión de pigmento según el procedimiento de fotolaca.

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

Como procedimiento de trituración en húmedo se tienen en cuenta por ejemplo dispersión en agitador o dispositivo agitador, molienda por medio de molinos de perlas o de bolas agitadores, amasado, molino de cilindros, homogeneización a alta presión o dispersión en ultrasonido.

Durante el tratamiento de dispersión o a continuación de esto se realiza la adición de al menos un monómero que puede fotocurarse y un fotoiniciador. A continuación de la dispersión puede introducirse aún otra resina de aglutinante, disolvente o aditivos habituales para fotolacas, tal como es necesario para el ajuste de agentes de revestimiento fotosensibles deseados (fotolaca) para la preparación de los filtros de color. En el contexto de esta invención se entiende por fotolaca una preparación que contiene al menos un monómero que puede fotocurarse y un fotoiniciador.

El objetivo de la presente invención es también un procedimiento para la preparación de filtros de color para pantallas de cristal líquido, que está caracterizado por que se homogeneiza al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención o una preparación de pigmentos de acuerdo con la invención, eventualmente con una resina de aglutinante y un disolvente orgánico, eventualmente con adición de un agente dispersante, y a continuación se tritura en húmedo de manera continua o discontinua hasta obtener un tamaño de partícula según el número (determinación mediante microscopía electrónica) del 99,5 % <1000 nm, y durante el tratamiento de dispersión o a continuación de esto se añade un monómero que puede fotocurarse y un fotoiniciador.

Como posibles agentes dispersantes se tienen en consideración generalmente agentes dispersantes habituales en el comercio, adecuados para este fin de aplicación tal como por ejemplo agentes dispersantes poliméricos, ionógenos o no ionógenos por ejemplo a base de ácidos policarboxílicos o ácidos polisulfónicos, así como copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno).

Además pueden usarse también derivados de colorantes orgánicos como agentes dispersantes o agentes co-dispersantes.

Por tanto, en la preparación de los filtros de color se producen "preparaciones" que contienen con respecto a la preparación:

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

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

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

La aplicación por revestimiento de la fotolaca sobre una placa para la generación de los patrones de elementos de imagen coloreados puede realizarse o bien mediante descarga directa o indirecta. Como procedimientos de descarga se mencionan por ejemplo: revestimiento por rodillo, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión y revestimiento por cuchilla de aire.

Como placas se tienen en cuenta dependiendo del uso por ejemplo: vidrio transparente tal como placa de vidrio blanca o azul, placa de vidrio azul revestida con silicato, placa o película de resina sintética a base de por ejemplo resina de poliéster, de policarbonato, acrílica o de cloruro de vinilo, además placas de metal a base de aluminio, cobre, níquel o acero así como placas de cerámica o placas semiconductoras con elementos de transferencia fotoeléctricos aplicados.

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

A continuación de la aplicación puede realizarse un secado térmico de la capa.

La iluminación se realiza preferentemente exponiéndose la capa fotosensible a un haz de luz activo preferentemente en forma de un patrón de imagen por medio de la fotomáscara. Mediante esto se cura la capa en los sitios iluminados. Las fuentes de luz adecuadas son por ejemplo: lámpara de vapor de mercurio a alta presión y a ultraalta presión, lámpara de xenón, de haluro metálico, de fluorescencia así como haz láser en la región visible.

Mediante el desarrollo a continuación de la iluminación se separa la parte no iluminada del revestimiento y se obtiene la forma de patrón de imagen deseada de los elementos de color. Los procedimientos de revelado habituales comprenden la pulverización con o inmersión en solución de revelador alcalina acuosa o en un disolvente orgánico que contiene álcali inorgánico tal como por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio, metasilicato de sodio o bases orgánicas tal como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, trietilamina o sus sales.

Tras el desarrollo se realiza por regla general un secado/curado posterior térmico de los patrones de imagen.

El uso de acuerdo con la invención de los pigmentos azoicos metálicos está caracterizado preferentemente por que éstos se usan solos o en mezcla con otros pigmentos habituales para la preparación de filtros de color en los filtros de color o bien las preparaciones de pigmentos o preparaciones para filtros de color.

Estos "otros pigmentos" pueden ser tanto otras sales metálicas de un compuesto azoico de fórmula (I) o preparaciones de pigmento a base de esto como también otros pigmentos inorgánicos u orgánicos.

En cuanto a la elección de otros pigmentos que van a usarse de manera conjunta eventualmente no existe de acuerdo con la invención ninguna limitación. Se tienen en cuenta tanto pigmentos inorgánicos como también orgánicos.

Los pigmentos orgánicos preferentes son por ejemplo aquéllos de la serie de monoazoicos, disazoicos, azoicos lacados, β-naftol, naftol AS, benzoimidazolona, condensación de disazoicos, complejos azometálicos, isoindolina e isoindolinona, además pigmentos policíclicos tal como por ejemplo de la serie de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antraquinona, dioxazina, quinoftalona y dicetopirrolpirrol. Además colorantes lacados tal como lacas de Ca, Mg y Al de colorantes que contienen ácido sulfónico o ácido carboxílico.

Ejemplos de otros pigmentos orgánicos que van a usarse de manera conjunta eventualmente son:

Colour Index Pigment Yellow 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

Colour Index Pigment Orange 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 71, 72, 73 o

Colour Index Pigment Red 9, 97, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 224, 254, 272, o

Colour Index Pigment Green 7, 10, 36, 37, 45, 58 o

Colour Index Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16 así como

Colour Index Pigment Violet 19, 23.

Además pueden usarse también colorantes orgánicos solubles en unión con los nuevos pigmentos de acuerdo con la invención.

Siempre que se usen "otros pigmentos" adicionalmente, la proporción de pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 1-99 % en peso, en particular a del 20-80 % en peso, con respecto a la cantidad total usada de todos los pigmentos. Se prefieren especialmente las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención así como preparaciones que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención y C.I. Pigment Green 36 y/o C.I. Pigment Green 58 en la relación del 20 % al 80 % en peso de pigmento azoico metálico con respecto a del 80 % al 20 % en peso de C.I. Pigment Green 36 y/o C.I. Pigment Green 58, preferentemente del 40 % al 60 % en peso con respecto a del 60 % al 40 % en peso.

En cuanto a las resinas de aglutinante que pueden usarse junto con el "pigmento" o preparaciones de pigmentos a base de éste en filtros de color o bien en las preparaciones para la preparación de filtros de color por ejemplo según el procedimiento de dispersión de pigmentos, no existe de acuerdo con la invención ninguna limitación especial, en particular se tienen en cuenta para la aplicación en filtros de color resinas formadoras de película en sí conocidas.

Por ejemplo se tienen en cuenta resinas de aglutinante del grupo de las resinas de celulosa tal como carboximetilhidroxietilcelulosa e hidroxietilcelulosa, resinas acrílicas, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas epoxídicas, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, poliamidas, poliamidaminas, poliimididas,

precursores de poliimida tal como aquéllos de fórmula (14), divulgados en el documento JP-A 11 217 514 y sus productos de esterificación.

Como tales pueden mencionarse por ejemplo productos de reacción de dianhídrido tetracarboxílico con diaminas.

Como resinas de aglutinante se tienen en cuenta también aquéllas que contienen enlaces insaturados que pueden fotopolimerizarse. Las resinas de aglutinante pueden estar constituidas por ejemplo por aquéllas del grupo de las resinas acrílicas. A este respecto pueden mencionarse en particular homo- y copolímeros de monómeros que pueden polimerizarse tal como por ejemplo éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico, éster propílico de ácido (met)acrílico, éster butílico de ácido (met)acrílico, estireno y derivados de estireno, además copolímeros entre monómeros polimerizables que llevan grupos carboxilo tal como ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, éster monoalquílico de ácido maleico, en particular con alquilo de 1 a 12 átomos de C, y monómeros que pueden polimerizarse tal como ácido (met)acrílico, estireno y derivados de estireno, tal como por ejemplo α -metilestireno, m- o p-metoxiestireno, p-hidroxiestireno. Como ejemplos se mencionan productos de reacción de compuestos poliméricos que contienen grupos carboxilo con compuestos que contienen en cada caso un anillo de oxirano y un compuesto etilénicamente insaturado tal como por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, acrilglicidiléter 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 compuesto etilénicamente insaturado (alcoholes insaturados) tal como alcohol alílico, 2-buten-4-ol, alcohol oleílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, N-metilolacrilamida etc.; además pueden contener las resinas de aglutinante de este tipo también compuestos insaturados que tienen grupos isocianato libres.

En general se encuentra la equivalencia de la insaturación (peso molar de resina de aglutinante por compuesto insaturado) de las resinas de aglutinante mencionadas en de 200 a 3.000, en particular de 230 a 1.000, para conseguir tanto una capacidad de fotopolimerización suficiente y dureza 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 en álcali suficiente tras la iluminación de la película.

El peso molar promedio de las resinas de aglutinante que van a usarse se encuentra entre 1.500 y 200.000, en particular de 10.000 a 50.000 g/mol.

Los disolventes orgánicos usados en el uso de acuerdo con la invención de las preparaciones de pigmentos para filtros de color son por ejemplo cetonas, alquilenglicoléter, alcoholes y compuestos aromáticos. Ejemplos de los grupos de las cetonas son: acetona, metiletilcetona, ciclohexanona etc.; del grupo de los alquilenglicoléteres: metilcelosolve (etilenglicolmonometiléter), butilcelosolve (etilenglicolmonobutiléter) acetato de metilcelosolve, acetato de etilcelosolve, acetato de butilcelosolve, etilenglicolmonopropiléter, etilenglicolmonohexiléter, etilenglicoldimetiléter, dietilenglicoletiléter, dietilenglicoldietiléter, propilenglicolmonometiléter, propilenglicolmonoetiléter, propilenglicolmonopropiléter, propilenglicolmonobutiléter, acetato de propilenglicolmonometiléter, acetato de dietilenglicolmetiléter, acetato de dietilenglicoletiléter, acetato de dietilenglicolpropiléter, acetato de dietilenglicolisopropiléter, acetato de dietilenglicolbutiléter, acetato de dietilenglicol-t-butiléter, acetato de trietilenglicolmetiléter, acetato de trietilenglicoletiléter, acetato de trietilenglicolpropiléter, acetato de trietilenglicolisopropiléter, acetato de trietilenglicolbutiléter, acetato de trietilenglicol-t-butiléter, etc.; del grupo de los alcoholes: alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, 3-metil-3-metoxibutanol, etc.; del grupo de los disolventes aromáticos benceno, tolueno, xileno, N-metil-2-pirrolidona, éster etílico de ácido N-hidroximetil-2-acético, etc.

Otros disolventes son diacetato de 1,2-propanodiol, acetato de 3-metil-3-metoxi-butilo, éster etílico de ácido acético, tetrahidrofurano, etc. Los disolventes pueden usarse individualmente o en mezclas entre sí.

La invención se refiere además a una fotolaca que contiene al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención o al menos una preparación de pigmentos de acuerdo con la invención y al menos un monómero que puede fotocurarse así como al menos un fotoiniciador.

Los monómeros que pueden fotocurarse contienen en la molécula al menos un doble enlace reactivo y eventualmente otros grupos reactivos.

Como monómeros que pueden fotocurarse se entiende en este contexto en particular disolventes reactivos o bien los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo del grupo de los acrilatos y metacrilatos mono-, di-, tri- y multifuncionales, viniléteres, así como glicidiléteres. Como grupos reactivos contenidos adicionalmente se tienen en cuenta grupos alilo, hidroxilo, fosfato, uretano, amina sec. y N-alcoximetilo.

Los monómeros de este tipo se conocen por el experto y por ejemplo están expuestos en [Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pág. 491/492].

La elección de los monómeros depende en particular del tipo y de la intensidad del tipo de radiación usada de la iluminación, de la reacción deseada con el fotoiniciador y las propiedades de la película. Pueden usarse también combinaciones de monómeros.

5 Como iniciadores de la fotorreacción o fotoiniciadores se entiende compuestos que a continuación de la absorción de radiación visible o ultravioleta forman productos intermedios reactivos que pueden desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo de los monómeros y/o resinas de aglutinante mencionados anteriormente. Los iniciadores de fotorreacción se conocen igualmente en general y pueden extraerse igualmente de [Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pág. 445/446].

10 De acuerdo con la invención no existe ninguna limitación en cuanto a los monómeros que pueden fotocurarse o fotoiniciadores que van a usarse.

15 La invención se refiere preferentemente a fotolacas que contienen

A) al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con la invención, en particular en mezcla con otros pigmentos, preferentemente C.I. Pigment Green 36 y/o Pigment Green 58 o una preparación de pigmentos de acuerdo con la invención que se basa en esto,

20 B1) al menos un monómero que puede fotocurarse,

B2) al menos un fotoiniciador,

C1) eventualmente un disolvente orgánico,

D) eventualmente un agente dispersante,

E) eventualmente una resina de aglutinante,

25 así como eventualmente otros aditivos.

De acuerdo con la invención tampoco existe ninguna limitación en cuanto a la tecnología para la generación de los patrones de elementos de imagen coloreados a base de los pigmentos que van a usarse de acuerdo con la invención o preparaciones de pigmentos sólidas. Además del procedimiento fotolitográfico descrito anteriormente son adecuados también otros procedimientos tal como impresión offset, corrosión química o impresión por inyección de tinta. La elección de las resinas de aglutinante y disolventes o bien medios de soporte de pigmentos adecuados así como otros aditivos puede adaptarse al respectivo procedimiento. En el procedimiento de inyección de tinta, por el que se entiende tanto la impresión por inyección de tinta térmica como también mecánica y piezo-mecánica, se tienen en cuenta además de medios de soporte puramente orgánicos también medios de soporte acuoso-orgánicos para los pigmentos y eventualmente resinas de aglutinante, prefiriéndose incluso medios de soporte acuoso-orgánicos.

Los ejemplos siguientes explicarán la presente invención, sin embargo sin limitar ésta a éstos.

40 **Ejemplos**

Preparación del precursor ácido azobarbitúrico (instrucciones 1)

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

Ejemplo 1: preparación del pigmento A

50 Un ácido azobarbitúrico preparado según las instrucciones 1 se mezcló a 82 °C con 1500 g de agua destilada. Después se introdujeron 75,7 g de melamina. A continuación se añadieron gota a gota 0,3 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cobre(II). Tras 3 horas a 82 °C se ajustó con KOH hasta un obtener un valor de pH de aprox. 5,5. Después se diluyó a 90 °C con aprox. 300 g de agua destilada. A continuación se añadieron gota a gota 34 g de ácido clorhídrico al 30 % y se calentó durante 12 horas a 90 °C. Después se ajustó con solución acuosa de hidróxido de potasio un valor de pH de aprox. 5. A continuación se aisló el pigmento en un embudo Büchner, se lavó y se secó a 80 °C en un armario de secado a vacío y se molió en un molino de laboratorio habitual durante aprox. 2 minutos. (= pigmento A)

Ejemplo 2: preparación del pigmento B

60 Un ácido azobarbitúrico preparado según las instrucciones 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 %. Después se introdujeron 79,4 g de melamina. A continuación se añadieron gota a gota 0,3 mol de una solución a aprox. el 25 % de cloruro de cinc. Tras 3 horas a 82 °C se ajustó con KOH hasta un obtener un valor de pH de aprox. 5,5. Después se diluyó a 90 °C con aprox. 100 g de agua destilada. A continuación se añadieron gota a gota 21 g de ácido clorhídrico al 30 % y se calentó durante 12 horas a 90 °C. Después se ajustó con solución acuosa de hidróxido de potasio un valor de pH de

aprox. 5. A continuación se aisló el pigmento en un embudo Büchner, se lavó y se secó a 80 °C en un armario de secado a vacío y se molió en un molino de laboratorio habitual durante aprox. 2 minutos. (= pigmento B)

Ejemplos 3 a 15: preparación de los pigmentos C a O

5 Los siguientes ejemplos 3 a 15 de acuerdo con la invención se prepararon de manera análoga al ejemplo 2. A este respecto se sustituyó la solución de cloruro de cinc en cada caso por una solución de mezcla de cloruro de cinc y cloruro de cobre(II) tal como se indica.

- 10 **Ejemplo 3:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,282 mol de Zn + 0,0015 mol de Cu (= pigmento C)
Ejemplo 4: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,282 mol de Zn + 0,006 mol de Cu (= pigmento D)
Ejemplo 5: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,282 mol de Zn + 0,018 mol de Cu (= pigmento E)
Ejemplo 6: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,270 mol de Zn + 0,030 mol de Cu (= pigmento F)
Ejemplo 7: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,240 mol de Zn + 0,060 mol de Cu (= pigmento G)
15 **Ejemplo 8:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,210 mol de Zn + 0,090 mol de Cu (= pigmento H)
Ejemplo 9: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,180 mol de Zn + 0,120 mol de Cu (= pigmento I)
Ejemplo 10: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,150 mol de Zn + 0,150 mol de Cu (= pigmento J)
Ejemplo 11: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,120 mol de Zn + 0,120 mol de Cu (= pigmento K)
Ejemplo 12: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,090 mol de Zn + 0,210 mol de Cu (= pigmento L)
20 **Ejemplo 13:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,060 mol de Zn + 0,240 mol de Cu (= pigmento M)
Ejemplo 14: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,030 mol de Zn + 0,270 mol de Cu (= pigmento N)
Ejemplo 15: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,018 mol de Zn + 0,282 mol de Cu (= pigmento O)
Ejemplo 16: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,270 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,015 mol de Ni (= pigmento AA)
Ejemplo 17: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,270 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,015 mol de Cd (= pigmento AB)
25 **Ejemplo 18:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,270 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,0075 mol de Fe + 0,0075 mol de Pb (= pigmento AC)
Ejemplo 19: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,270 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,006 mol de Ni + 0,004 mol de Cr + 0,003 mol de Fe (= pigmento AD)
Ejemplo 20: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,150 mol de Zn + 0,135 mol de Cu + 0,015 mol de Cd (= pigmento AE)
30 **Ejemplo 21:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,150 mol de Zn + 0,135 mol de Cu + 0,010 mol de Cr (= pigmento AF)
Ejemplo 22: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,150 mol de Zn + 0,135 mol de Cu + 0,0075 mol de Co + 0,0075 mol de Pb (= pigmento AG)
Ejemplo 23: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,150 mol de Zn + 0,135 mol de Cu + 0,006 mol de Ni + 0,006 mol de Pb + 0,003 mol de Cd (= pigmento AH)
35 **Ejemplo 24:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,015 mol de Zn + 0,270 mol de Cu + 0,015 mol de Fe (= pigmento AI)
Ejemplo 25: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,015 mol de Zn + 0,270 mol de Cu + 0,015 mol de Cd (= pigmento AJ)
Ejemplo 26: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,015 mol de Zn + 0,270 mol de Cu + 0,0075 mol de Ni + 0,0075 mol de Co (= pigmento AK)
Ejemplo 27: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,015 mol de Zn + 0,270 mol de Cu + 0,004 mol de Cr + 0,006 mol de Pb + 0,003 mol de Ni (= pigmento AL)
40 **Ejemplo 28:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,273 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,012 mol de Ni (= pigmento AM)
Ejemplo 29: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,273 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,012 mol de Co (= pigmento AN)
Ejemplo 30: 0,3 mol de Zn sustituido por 0,273 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,004 mol de Cr + 0,006 mol de Cd (= pigmento AO)
45 **Ejemplo 30:** 0,3 mol de Zn sustituido por 0,273 mol de Zn + 0,015 mol de Cu + 0,0045 mol de Cd + 0,0045 mol de Pb + 0,003 mol de Fe (= pigmento AP)

De los pigmentos preparados según los ejemplos de síntesis 1 a 30 se prepararon las siguientes muestras de acuerdo la tabla 1.

50

Tabla 1

			Relación molar Cu / Zn / Me
Muestra 1:	10 g de pigmento A		100 / 0 / 0
Muestra 2:	10 g de pigmento B		0 / 100 / 0
Muestra 3:	10 g de pigmento C		0,5 / 99,5 / 0
Muestra 4:	10 g de pigmento D		2 / 98 / 0
Muestra 5:	10 g de pigmento E		6 / 94 / 0
Muestra 6:	10 g de pigmento F		10 / 90 / 0
Muestra 7:	10 g de pigmento G		20 / 80 / 0
Muestra 8:	10 g de pigmento H		30 / 70 / 0
Muestra 9:	10 g de pigmento I		40 / 60 / 0
Muestra 10:	10 g de pigmento J		50 / 50 / 0
Muestra 11:	10 g de pigmento K		60 / 40 / 0
Muestra 12:	10 g de pigmento L		70 / 30 / 0
Muestra 13:	10 g de pigmento M		80 / 20 / 0

Muestra 14:	10 g de pigmento N		90 / 10 / 0
Muestra 15:	10 g de pigmento O		94 / 6 / 0
Muestra 16:	0,05 g de pigmento A	9,95 g de pigmento B	0,5 / 99,5 / 0
Muestra 17:	0,2 g de pigmento A	9,80 g de pigmento B	2 / 98 / 0
Muestra 18:	0,6 g de pigmento A	9,40 g de pigmento B	6 / 94 / 0
Muestra 19:	1,00 g de pigmento A	9,00 g de pigmento B	10 / 90 / 0
Muestra 20:	2,00 g de pigmento A	8,00 g de pigmento B	20 / 80 / 0
Muestra 21:	3,00 g de pigmento A	7,00 g de pigmento B	30 / 70 / 0
Muestra 22:	4,00 g de pigmento A	6,00 g de pigmento B	40 / 60 / 0
Muestra 23:	5,00 g de pigmento A	5,00 g de pigmento B	50 / 50 / 0
Muestra 24:	6,00 g de pigmento A	4,00 g de pigmento B	60 / 40 / 0
Muestra 25:	7,00 g de pigmento A	3,00 g de pigmento B	70 / 30 / 0
Muestra 26:	8,00 g de pigmento A	2,00 g de pigmento B	80 / 20 / 0
Muestra 27:	9,00 g de pigmento A	1,00 g de pigmento B	90 / 10 / 0
Muestra 28:	9,40 g de pigmento A	0,06 g de pigmento B	94 / 6 / 0
Muestra 29:	10 g de pigmento AA		5 / 90 / 5 de Ni
Muestra 30:	10 g de pigmento AB		5 / 90 / 5 de Cd
Muestra 31:	10 g de pigmento AC		5 / 90 / 2,5 de Fe / 2,5 de Pb
Muestra 32:	10 g de pigmento AD		5 / 90 / 2 de Ni / 2 de Cr / 1 de Fe
Muestra 33:	10 g de pigmento AE		45 / 50 / 5 de Cd
Muestra 34:	10 g de pigmento AF		45 / 50 / 5 de Cr
Muestra 35:	10 g de pigmento AG		45 / 50 / 2,5 de Co / 2,5 de Pb
Muestra 36:	10 g de pigmento AH		45 / 50 / 2 de Ni / 2 de Fe / 1 de Cd
Muestra 37:	10 g de pigmento AI		90 / 5 / 5 de Fe
Muestra 38:	10 g de pigmento AJ		90 / 5 / 5 de Cd
Muestra 39:	10 g de pigmento AK		90 / 5 / 2,5 de Ni / 2,5 de Co
Muestra 40:	10 g de pigmento AL		90 / 5 / 2 de Cr / 2 de Pb / 1 de Ni
Muestra 41:	10 g de pigmento AM		5 / 91 / 4 de Ni
Muestra 42:	10 g de pigmento AN		5 / 91 / 4 de Co
Muestra 43:	10 g de pigmento AO		5 / 91 / 2 de Cr / 2 de Cd
Muestra 44:	10 g de pigmento AP		5 / 91 / 1,5 de Cd / 1,5 de Pb / 1 de Fe

Las muestras 1 a 44 se sometieron en cada caso a una determinación de la dureza de dispersión así como a una determinación de la intensidad de color según los procedimientos descritos a continuación. Los resultados están expuestos en la tabla 2.

5

Determinación de la dureza de dispersión

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

10

Determinación de la intensidad de color en PVC

Como medio de prueba se preparó un material compuesto de PVC blando mediante homogeneización del 67,5 % de Vestolit® E7004 (Vestolit GmbH), el 29,0 % de Hexamoll® Dinch (BASF), el 2,25 % de Baerostab UBZ 770 (Baerlocher GmbH) y el 1,25 % de pasta de pigmento blanca Isocolor (ISL-Chemie) con un dispositivo agitador de laboratorio.

15

En una laminadora de laboratorio se añadieron 100 g del material compuesto de PVC a 150 °C en dos rodillos que giran con 20 min⁻¹ y 18 min⁻¹ de 150 mm de diámetro. Junto con 0,10 g de pigmento se condujo la hoja de caucho homogeneizado producida ocho veces por una abertura entre rodillos de 0,10 mm. Entonces se extrajo la hoja de caucho homogeneizado coloreada de manera uniforme en una abertura entre rodillos de 0,8 mm y se depositó de manera lisa sobre una superficie metálica. La hoja de caucho homogeneizado enfriada se añadió entonces sobre dos rodillos no calentados que giran con 26 min⁻¹ y 24 min⁻¹ de 110 mm de diámetro ocho veces por una abertura entre rodillos de 0,2 mm. Para el alisado de la superficie se añadió esta hoja de caucho homogeneizado otra vez sobre los rodillos de 150 °C, se extrajo en 0,8 mm y se dejó enfriar sobre superficie lisa. Las muestras de estas hojas sirvieron para la determinación de la intensidad de color relativa.

20

25

El cálculo de la intensidad de color relativa se realizó según la medición de remisión de la muestra delante de un fondo blanco por medio de espectrofotómetro con geometría de medición d/8 bajo tipo de luz normalizada D65 y 10 ° de observador según la norma DIN 55986 usando la suma de los valores K/S a través del espectro visible (400 nm-700 nm).

30

Tabla 2:

	Estado	Dureza de dispersión	Intensidad de color %
Muestra 1:	no de acuerdo con la invención	350	80
Muestra 2:	no de acuerdo con la invención	450	30
Muestra 3:	de acuerdo con la invención	140	100
Muestra 4:	de acuerdo con la invención	135	102
Muestra 5:	de acuerdo con la invención	110	103
Muestra 6:	de acuerdo con la invención	105	105
Muestra 7:	de acuerdo con la invención	100	107
Muestra 8:	de acuerdo con la invención	110	110
Muestra 9:	de acuerdo con la invención	95	112
Muestra 10:	de acuerdo con la invención	90	113
Muestra 11:	de acuerdo con la invención	95	110
Muestra 12:	de acuerdo con la invención	90	115
Muestra 13:	de acuerdo con la invención	85	114
Muestra 14:	de acuerdo con la invención	80	119
Muestra 15:	de acuerdo con la invención	80	120
Muestra 16:	de acuerdo con la invención	160	98
Muestra 17:	de acuerdo con la invención	140	100
Muestra 18:	de acuerdo con la invención	115	103
Muestra 19:	de acuerdo con la invención	110	103
Muestra 20:	de acuerdo con la invención	105	105
Muestra 21:	de acuerdo con la invención	115	106
Muestra 22:	de acuerdo con la invención	100	105
Muestra 23:	de acuerdo con la invención	95	109
Muestra 24:	de acuerdo con la invención	100	109
Muestra 25:	de acuerdo con la invención	95	111
Muestra 26:	de acuerdo con la invención	90	112
Muestra 27:	de acuerdo con la invención	90	114
Muestra 28:	de acuerdo con la invención	85	115
Muestra 29:	de acuerdo con la invención	115	107
Muestra 30:	de acuerdo con la invención	120	109
Muestra 31:	de acuerdo con la invención	110	108
Muestra 32:	de acuerdo con la invención	112	110
Muestra 33:	de acuerdo con la invención	90	112
Muestra 34:	de acuerdo con la invención	95	115
Muestra 35:	de acuerdo con la invención	95	114
Muestra 36:	de acuerdo con la invención	90	115
Muestra 37:	de acuerdo con la invención	75	118
Muestra 38:	de acuerdo con la invención	80	119
Muestra 39:	de acuerdo con la invención	85	116
Muestra 40:	de acuerdo con la invención	75	120
Muestra 41:	de acuerdo con la invención	115	107
Muestra 42:	de acuerdo con la invención	110	108
Muestra 43:	de acuerdo con la invención	120	106
Muestra 44:	de acuerdo con la invención	115	109

Conclusión: De la tabla 2 es evidente que las muestras no de acuerdo con la invención presentan todas una dureza de dispersión por encima de 100 y con ello se encuentran claramente más altas que las muestras de acuerdo con la invención. De esto resulta que las muestras no de acuerdo con la invención puedan dispersarse con más dificultad y puedan procesarse peor que las muestras de acuerdo con la invención.

Además presentan todas las muestras de acuerdo con la invención intensidades de color elevadas. Esto significa que estas muestras consiguen, con respecto a peso inicial igual, densidades ópticas más altas que las muestras no de acuerdo con la invención.

Estudio mediante difracción de rayos X

Las mediciones mediante difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de reflexión Theta/Theta del tipo PANalytical EMPYREAN con detector PIXcel, que es adecuado para la identificación de fases cristalinas.

Ajustes de aparato:

Sistema de difractor	EMPYREAN
Programa de medición	Scan 5-40 Standard_Reflexion VB, 17 mm de longitud irradiada, 15 mm de máscara
Posición inicial [°2Th.]	5
Posición final [°2Th.]	40
Ancho de paso [°2Th.]	0,0130
Tiempo de paso [s]	48,2
Modo de escaneo	continuo
Tipo de funcionamiento OED	barrido
Longitud OED [°2Th.]	3,35
Tipo de diafragma divergente	automático
Longitud irradiada [mm]	17,00
Longitud de muestra [mm]	10,00
Material de ánodo	Cu
K-alfa1 [Å]	1,54060
K-alfa2 [Å]	1,54443
K-beta [Å]	1,39225
Relación K-A2 / K-A1	0,50000
Filtro	níquel
Ajuste de generador	40 mA, 40 kV
Radio goniométrico [mm]	240,00
Distancia de foco-diafragma divergente [mm]	100,00
Monocromador de haz primario	ninguno
Giro de muestras	sí

Realización:

- 5 Las muestras de los ejemplos 1 a 28 tal como se han descrito en la tabla 1 se sometieron a estudio tal como sigue: Para las mediciones de Theta/Theta se incorporó en cada caso una cantidad de la muestra que va a someterse a prueba en la cavidad del soporte de muestra. La superficie de la muestra se alisó por medio de una rasqueta.
- 10 Entonces se colocó el soporte de muestra en el cambiador de muestras del difractor y se realizó la medición. Los valores de Theta de las muestras medidas se determinaron de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. De esta manera se realizaron mediciones de las muestras 1 a 28. Los valores de reflexión determinados a este respecto tras la corrección de fondo se han reproducido en las tablas 3 a 30.
- 15 En las tablas 3 a 30 se enumeraron en cada caso en la primera columna la reflexión medida. En la columna 2 se realizó la indicación de la posición de la reflexión medida como valores 2Theta, en la columna 3 se transformaron los valores 2Theta determinados por medio de la ecuación de Bragg en valores d para las distancias entre los planos de red. En la cuarta y quinta columna se encuentran los valores de las intensidades medidas (altura de pico de la reflexión sobre el fondo) por un lado como valores absolutos en la unidad "counts" [cts] así como en su
- 20 intensidad relativa en porcentaje.

Tabla 3: muestra 1: 10 g de pigmento A (100 % en moles de cobre) no de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,2094	3642,74	12,26193	43,46
2	8,3268	792,63	10,61882	9,46
3	10,6297	757,72	8,32286	9,04
4	11,8561	722,75	7,46459	8,62
5	13,7967	1062,35	6,41869	12,67
6	16,6521	679,59	5,32392	8,11
7	17,2085	1839,19	5,15302	21,94
8	17,7183	2228,24	5,00588	26,58
9	18,2155	2078,06	4,87036	24,79
10	19,7576	421,01	4,49356	5,02
11	20,4804	541,97	4,33658	6,47
12	22,0776	351,15	4,02633	4,19
13	24,1154	1923,01	3,69053	22,94
14	25,9870	5003,44	3,42881	59,69
15	27,0359	4009,69	3,29812	47,84
16	27,9041	8382,32	3,19745	100,00
17	28,4884	5869,51	3,13318	70,02
18	30,3188	738,91	2,94808	8,82
19	31,3875	930,10	2,85009	11,10

ES 2 690 762 T3

20	34,6582	1242,15	2,58825	14,82
21	36,2222	427,46	2,48001	5,10
22	38,4520	582,54	2,34118	6,95

Tabla 4: muestra 2: 10 g de pigmento B (100 % en moles de cinc) no de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3948	2945,75	13,82199	25,63
2	6,8383	1840,02	12,92653	16,01
3	9,9386	1432,02	8,90002	12,46
4	10,4376	2712,14	8,47563	23,60
5	11,1586	735,76	7,92954	6,40
6	13,0241	449,58	6,79767	3,91
7	14,7483	528,28	6,00661	4,60
8	16,4912	1407,22	5,37551	12,24
9	17,3233	746,17	5,11914	6,49
10	18,1902	196,22	4,87708	1,71
11	18,6971	189,98	4,74598	1,65
12	20,0597	711,80	4,42658	6,19
13	20,8417	1635,72	4,26222	14,23
14	21,1580	1939,66	4,19920	16,87
15	24,3012	102,47	3,66272	0,89
16	25,3774	1833,55	3,50978	15,95
17	26,6634	10032,41	3,34335	87,28
18	27,0385	11494,33	3,29781	100,00
19	27,8974	3209,82	3,19821	27,93
20	28,4615	2477,15	3,13609	21,55
21	28,9166	1876,82	3,08776	16,33
22	31,3971	789,23	2,84924	6,87
23	32,0566	1166,28	2,79212	10,15
24	34,0531	162,92	2,63285	1,42
25	35,1166	463,91	2,55551	4,04
26	36,0936	422,32	2,48855	3,67
27	37,0065	493,27	2,42923	4,29

Tabla 5: muestra 3: 10 g de pigmento C (0,5 % en moles de cobre / 99,5 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,4662	1350,32	13,65813	31,79
2	6,4823	675,16	13,65813	15,90
3	6,8350	2063,52	12,92195	48,58
4	6,8521	1031,76	12,92195	24,29
5	8,5403	153,75	10,34525	3,62
6	8,5616	76,88	10,34525	1,81
7	9,5163	113,98	9,28635	2,68
8	9,5400	56,99	9,28635	1,34
9	10,3920	1669,72	8,50568	39,31
10	10,4179	834,86	8,50568	19,66
11	11,1560	261,56	7,92481	6,16
12	11,1838	130,78	7,92481	3,08
13	12,9936	486,54	6,80789	11,46
14	13,0261	243,27	6,80789	5,73
15	14,1901	220,21	6,23645	5,18
16	14,2255	110,11	6,23645	2,59
17	14,7178	536,78	6,01402	12,64
18	14,7545	268,39	6,01402	6,32
19	15,6351	520,98	5,66317	12,27
20	15,6742	260,49	5,66317	6,13
21	16,5766	710,08	5,34359	16,72
22	16,6180	355,04	5,34359	8,36
23	16,6389	0,00	5,32372	0,00
24	16,6805	0,00	5,32372	0,00
25	17,2557	1245,16	5,13479	29,32
26	17,2989	622,58	5,13479	14,66
27	18,6134	477,17	4,76320	11,23
28	18,6600	238,58	4,76320	5,62

ES 2 690 762 T3

29	20,2603	686,20	4,37958	16,16
30	20,3111	343,10	4,37958	8,08
31	20,7787	2208,21	4,27147	51,99
32	20,8309	1104,10	4,27147	25,99
33	23,9341	318,53	3,71499	7,50
34	23,9944	159,26	3,71499	3,75
35	24,4209	325,56	3,64202	7,66
36	24,4825	162,78	3,64202	3,83
37	25,4307	417,95	3,49966	9,84
38	25,4949	208,97	3,49966	4,92
39	25,8758	1083,40	3,44045	25,51
40	25,9412	541,70	3,44045	12,75
41	26,5698	4247,40	3,35214	100,00
42	26,6370	2123,70	3,35214	50,00
43	27,0363	3857,50	3,29534	90,82
44	27,1048	1928,75	3,29534	45,41
45	27,8647	1630,72	3,19923	38,39
46	27,9354	815,36	3,19923	19,20
47	28,3962	1211,30	3,14055	28,52
48	28,4683	605,65	3,14055	14,26
49	28,8588	74,89	3,09126	1,76
50	28,9320	37,45	3,09126	0,88
51	29,1134	722,19	3,06479	17,00
52	29,1873	361,09	3,06479	8,50
53	31,3759	618,69	2,84876	14,57
54	31,4558	309,34	2,84876	7,28
55	31,7678	645,30	2,81451	15,19
56	31,8488	322,65	2,81451	7,60
57	34,8929	679,56	2,56926	16,00
58	34,9824	339,78	2,56926	8,00
59	35,0000	1023,02	2,56164	24,09
60	35,0897	511,51	2,56164	12,04
61	37,7869	504,11	2,37887	11,87
62	37,8844	252,06	2,37887	5,93

Tabla 6: muestra 4: 10 g de pigmento D (2 % en moles de cobre / 98 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,4865	1495,79	13,61539	35,60
2	6,5027	747,89	13,61539	17,80
3	6,8367	1749,31	12,91876	41,64
4	6,8537	874,66	12,91876	20,82
5	9,7368	131,47	9,07648	3,13
6	9,7611	65,73	9,07648	1,56
7	10,3801	2138,01	8,51542	50,89
8	10,4059	1069,00	8,51542	25,44
9	11,1018	206,48	7,96339	4,91
10	11,1295	103,24	7,96339	2,46
11	13,0214	463,12	6,79342	11,02
12	13,0539	231,56	6,79342	5,51
13	14,8461	404,89	5,96232	9,64
14	14,8832	202,45	5,96232	4,82
15	15,6258	490,08	5,66652	11,67
16	15,6649	245,04	5,66653	5,83
17	16,5332	542,85	5,35749	12,92
18	16,5746	271,43	5,35749	6,46
19	17,3550	1050,37	5,10563	25,00
20	17,3984	525,19	5,10564	12,50
21	18,7393	375,76	4,73148	8,94
22	18,7863	187,88	4,73148	4,47
23	20,1724	603,85	4,39845	14,37
24	20,2231	301,93	4,39845	7,19
25	20,8650	2390,83	4,25399	56,91
26	20,9174	1195,41	4,25399	28,45
27	23,8615	183,54	3,72612	4,37

ES 2 690 762 T3

28	23,9217	91,77	3,72612	2,18
29	24,4978	191,49	3,63076	4,56
30	24,5596	95,75	3,63076	2,28
31	25,8984	804,22	3,43749	19,14
32	25,9639	402,11	3,43749	9,57
33	26,5935	4201,25	3,34921	100,00
34	26,6608	2100,63	3,34921	50,00
35	27,0564	3938,87	3,29294	93,75
36	27,1250	1969,43	3,29294	46,88
37	27,9205	1166,82	3,19297	27,77
38	27,9913	583,41	3,19297	13,89
39	28,4203	1077,49	3,13794	25,65
40	28,4924	538,74	3,13794	12,82
41	29,1652	739,15	3,05946	17,59
42	29,2393	369,58	3,05946	8,80
43	31,4118	853,63	2,84559	20,32
44	31,4919	426,82	2,84559	10,16
45	31,7296	675,78	2,81781	16,09
46	31,8105	337,89	2,81781	8,04
47	35,1799	829,77	2,54895	19,75
48	35,2702	414,88	2,54895	9,88
49	35,9647	140,19	2,49511	3,34
50	36,0571	70,09	2,49511	1,67
51	37,0041	100,87	2,42738	2,40
52	37,0993	50,44	2,42738	1,20
53	37,7306	432,35	2,38229	10,29
54	37,8279	216,17	2,38229	5,15

Tabla 7: muestra 5: 10 g de pigmento E (6 % en moles de cobre / 94 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,4993	1834,79	13,59991	17,37
2	6,8254	1592,10	12,95096	15,07
3	10,4043	2436,67	8,50265	23,06
4	13,1235	365,13	6,74640	3,46
5	14,7362	253,54	6,01152	2,40
6	15,5446	226,46	5,70064	2,14
7	16,5915	749,08	5,34324	7,09
8	17,3267	585,29	5,11813	5,54
9	18,1634	326,29	4,88421	3,09
10	19,7732	456,42	4,49005	4,32
11	20,9688	2019,92	4,23666	19,12
12	22,0563	226,76	4,03018	2,15
13	23,8948	188,55	3,72409	1,78
14	25,4209	1540,54	3,50387	14,58
15	26,6719	9407,25	3,34231	89,04
16	27,1015	10564,86	3,29030	100,00
17	27,9074	4536,37	3,19708	42,94
18	28,4833	3030,81	3,13373	28,69
19	29,1504	1491,87	3,06352	14,12
20	31,6564	933,77	2,82649	8,84
21	35,0880	208,81	2,55753	1,98
22	37,2241	184,47	2,41553	1,75

5 **Tabla 8:** muestra 6: 10 g de pigmento F (10 % en moles de cobre / 90 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
6,4530	2622,68	13,69736	26,66
6,9252	923,02	12,75391	9,38
9,4842	470,19	9,31772	4,78
9,9075	1481,10	8,92785	15,06
10,4742	3311,65	8,44607	33,66
10,9939	806,81	8,04129	8,20
13,0372	548,01	6,79086	5,57
14,6644	325,48	6,04077	3,31

ES 2 690 762 T3

15,6750	478,95	5,65353	4,87
16,4722	1333,03	5,38166	13,55
17,1866	455,57	5,15528	4,63
18,5264	172,38	4,78931	1,75
19,9554	756,14	4,44946	7,69
20,2573	652,14	4,38021	6,63
21,0952	2542,88	4,21156	25,85
25,3243	1101,67	3,51702	11,20
25,8102	1889,92	3,44905	19,21
26,5879	8340,52	3,35267	84,78
26,7826	7526,02	3,32599	76,50
27,1079	8450,38	3,28681	85,90
27,2413	9837,37	3,27373	100,00
29,1201	1437,84	3,06664	14,62
31,4399	924,04	2,84311	9,39
32,1768	1530,64	2,78196	15,56
36,1483	429,90	2,48285	4,37
37,2487	297,40	2,41199	3,02

Tabla 9: muestra 7: 10 g de pigmento G (20 % en moles de cobre / 80 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,4318	1809,15	13,74256	27,25
2	7,1979	2460,62	12,28143	37,06
3	8,3278	372,59	10,61750	5,61
4	10,4132	2613,35	8,49547	39,36
5	13,0196	357,04	6,80002	5,38
6	13,8445	472,40	6,39665	7,12
7	14,6446	149,01	6,04891	2,24
8	15,5987	246,85	5,68101	3,72
9	16,7429	1026,28	5,29527	15,46
10	17,2542	1497,08	5,13948	22,55
11	17,7630	1019,68	4,99338	15,36
12	18,1909	1412,90	4,87690	21,28
13	19,7787	442,60	4,48881	6,67
14	20,9339	2287,15	4,24366	34,45
15	22,0941	262,75	4,02336	3,96
16	24,1541	1015,45	3,68470	15,29
17	25,8350	3085,77	3,44864	46,48
18	26,5067	6088,86	3,36276	91,71
19	27,2009	6639,46	3,27849	100,00
20	27,9145	5011,17	3,19629	75,48
21	28,4668	2595,33	3,13551	39,09
22	29,0268	1474,82	3,07629	22,21
23	30,2379	340,55	2,95577	5,13
24	34,6973	732,61	2,58543	11,03
25	36,1426	418,39	2,48529	6,30
26	37,3016	204,46	2,41069	3,08

5 **Tabla 10:** muestra 8: 10 g de pigmento H (30 % en moles de cobre / 70 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,2465	839,77	12,19923	10,39
2	10,4024	2009,53	8,50424	24,85
3	12,9987	211,27	6,81088	2,61
4	17,2743	689,77	5,13355	8,53
5	18,2038	640,10	4,87345	7,92
6	19,7769	361,32	4,48923	4,47
7	21,1550	1480,58	4,19979	18,31
8	22,0575	412,22	4,02996	5,10
9	23,9960	367,27	3,70861	4,54
10	26,7289	8085,33	3,33531	100,00
11	27,8892	5468,39	3,19913	67,63
12	28,4829	4107,54	3,13378	50,80
13	31,7750	629,00	2,81622	7,78

Tabla 11: muestra 9: 10 g de pigmento I (40 % en moles de cobre / 60 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,2160	2505,24	12,25076	35,61
2	8,3038	423,45	10,64821	6,02
3	10,3767	1319,28	8,52523	18,75
4	11,7975	363,79	7,50153	5,17
5	13,7891	530,80	6,42222	7,54
6	17,1853	1499,95	5,15993	21,32
7	17,7002	1495,99	5,01096	21,26
8	18,2223	1616,47	4,86856	22,97
9	19,7580	368,15	4,49348	5,23
10	21,0471	940,23	4,22108	13,36
11	24,0658	1160,97	3,69802	16,50
12	25,9115	4513,48	3,43864	64,15
13	26,6663	5932,97	3,34300	84,32
14	27,1478	6640,73	3,28479	94,38
15	27,9400	7036,01	3,19343	100,00
16	28,4768	3829,50	3,13444	54,43
17	30,3014	314,02	2,94972	4,46
18	31,4059	471,53	2,84847	6,70
19	34,5304	868,64	2,59754	12,35
20	36,2126	371,59	2,48064	5,28
21	38,5100	369,75	2,33778	5,26

5 **Tabla 12:** muestra 10: 10 g de pigmento J (50 % en moles de cobre / 50 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	Separación d [Å]	Altura int. [cts]	Int. rel. [%]
1	6,2732	14,08953	804,83	11,00
2	7,1870	12,30003	2194,78	29,99
3	8,3666	10,56840	363,82	4,97
4	10,4807	8,44086	1304,23	17,82
5	11,8041	7,49734	261,50	3,57
6	13,7999	6,41720	531,71	7,27
7	16,7948	5,27463	683,70	9,34
8	17,2367	5,14467	1404,77	19,19
9	17,7103	5,00813	1454,34	19,87
10	18,2340	4,86545	1290,74	17,64
11	19,6835	4,50658	356,50	4,87
12	20,5450	4,31951	376,83	5,15
13	21,0971	4,21120	798,88	10,92
14	23,7630	3,74134	686,55	9,38
15	24,1251	3,68906	1055,22	14,42
16	25,9349	3,43559	4319,19	59,02
17	26,6771	3,33890	4975,72	67,99
18	27,1252	3,28748	7318,60	100,00
19	27,8720	3,20106	6576,43	89,86
20	29,0601	3,07030	919,93	12,57
21	30,3544	2,94470	271,94	3,72
22	31,2666	2,86083	327,73	4,48
23	32,2201	2,77832	260,10	3,55
24	34,6795	2,58671	835,41	11,41
25	36,2522	2,47803	322,18	4,40
26	38,5761	2,33393	287,14	3,92
27	39,3726	2,28664	576,73	7,88

Tabla 13: muestra 11: 10 g de pigmento K (60 % en moles de cobre / 40 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,1942	4334,39	12,28776	49,32
2	8,3526	913,07	10,58612	10,39
3	10,5617	1111,77	8,37634	12,65
4	11,8238	646,03	7,48490	7,35
5	13,8690	1215,75	6,38537	13,83

ES 2 690 762 T3

6	16,7383	839,74	5,29670	9,56
7	17,2791	2258,55	5,13212	25,70
8	17,7572	2404,86	4,99502	27,37
9	18,2569	2554,71	4,85941	29,07
10	19,7734	455,44	4,49000	5,18
11	20,5717	677,23	4,31755	7,71
12	21,3784	577,84	4,15642	6,58
13	24,1487	2200,73	3,68550	25,04
14	25,8557	5113,57	3,44593	58,19
15	26,9017	5336,03	3,31427	60,72
16	27,9201	8787,95	3,19566	100,00
17	28,4870	3457,22	3,13334	39,34
18	29,0902	1258,48	3,06973	14,32
19	30,1296	653,52	2,96615	7,44
20	31,3075	842,18	2,85719	9,58
21	34,6400	1515,97	2,58957	17,25
22	36,2508	625,85	2,47812	7,12
23	38,5389	606,78	2,33610	6,90
24	39,3680	685,76	2,28879	7,80

Tabla 14: muestra 12: 10 g de pigmento L (70 % en moles de cobre / 30 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

N.º	Pos. [°2Th.]	Separación d [Å]	Altura int. [cts]	Int. rel. [%]
1	7,2381	12,21334	3538,10	36,16
2	8,2945	10,66011	948,31	9,69
3	10,4759	8,44468	818,21	8,36
4	11,7706	7,51862	605,31	6,19
5	13,8323	6,40226	1253,65	12,81
6	16,7286	5,29975	755,47	7,72
7	17,2389	5,14401	2067,38	21,13
8	17,7581	4,99475	2419,24	24,73
9	18,2050	4,87314	2271,13	23,21
10	19,6982	4,50698	225,66	2,31
11	20,5009	4,33230	502,05	5,13
12	21,1611	4,19861	450,80	4,61
13	23,7124	3,74921	972,47	9,94
14	24,1520	3,68501	1989,55	20,34
15	25,8012	3,45308	5571,69	56,95
16	26,8777	3,31718	5658,41	57,84
17	27,3613	3,25694	5394,11	55,13
18	27,9211	3,19554	9783,61	100,00
19	28,0976	3,17588	8985,70	91,84
20	29,0108	3,07795	1495,48	15,29
21	30,1968	2,95971	660,86	6,75
22	31,2275	2,86433	960,62	9,82
23	34,6924	2,58578	1562,70	15,97
24	36,1986	2,48157	639,50	6,54
25	38,5428	2,33586	774,06	7,91
26	39,3966	2,28719	847,60	8,66

5 **Tabla 15:** muestra 13: 10 g de pigmento M (80 % en moles de cobre / 20 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,2452	5584,85	12,20138	47,31
2	8,3279	1422,27	10,61745	12,05
3	10,4539	410,84	8,46248	3,48
4	11,8250	1014,45	7,48413	8,59
5	13,8696	1679,44	6,38513	14,23
6	15,1190	444,66	5,86014	3,77
7	16,7733	916,00	5,28574	7,76
8	17,3050	2941,68	5,12449	24,92
9	17,8126	2939,18	4,97961	24,90
10	18,2778	3241,31	4,85391	27,46
11	19,7499	368,02	4,49529	3,12
12	20,5220	518,33	4,32788	4,39

ES 2 690 762 T3

13	24,1354	3005,62	3,68750	25,46
14	25,8077	6285,92	3,45224	53,25
15	27,9581	11804,72	3,19140	100,00
16	28,9844	1423,98	3,08069	12,06
17	30,2000	1337,63	2,95940	11,33
18	31,2509	1650,82	2,86224	13,98
19	34,6827	2123,10	2,58649	17,99
20	36,2115	967,86	2,48072	8,20
21	38,5854	1070,24	2,33339	9,07
22	39,4198	1271,87	2,28590	10,77

Tabla 16: muestra 14: 10 g de pigmento N (90 % en moles de cobre / 10 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [2θ]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,2063	3726,37	12,26723	47,84
2	8,3093	813,32	10,64118	10,44
3	10,6160	865,28	8,33359	11,11
4	11,8913	640,74	7,44258	8,23
5	13,8368	1010,08	6,40016	12,97
6	17,2470	1987,98	5,14162	25,52
7	17,7113	2302,02	5,00785	29,55
8	18,2312	2162,71	4,86620	27,76
9	19,7865	406,44	4,48708	5,22
10	20,5328	641,20	4,32564	8,23
11	22,0205	326,95	4,03664	4,20
12	24,0045	1930,67	3,70732	24,78
13	25,9058	4685,83	3,43938	60,15
14	26,8813	3889,93	3,31674	49,94
15	27,9278	7789,96	3,19480	100,00
16	28,2064	7141,40	3,16387	91,67
17	28,4922	5608,59	3,13278	72,00
18	30,4860	593,22	2,93228	7,62
19	31,4790	814,43	2,84202	10,45
20	34,5788	1228,47	2,59402	15,77
21	36,1001	299,45	2,48812	3,84
22	38,4758	549,23	2,33978	7,05

5 **Tabla 17:** muestra 15: 10 g de pigmento O (94 % en moles de cobre / 6 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [2θ]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,1967	5435,33	12,28359	53,30
2	8,3413	1366,32	10,60033	13,40
3	10,5711	668,43	8,36887	6,55
4	11,8382	872,14	7,47584	8,55
5	13,8740	1491,54	6,38309	14,63
6	16,7811	865,60	5,28329	8,49
7	17,2674	2706,97	5,13557	26,54
8	17,7593	3074,07	4,99443	30,14
9	18,2613	2969,43	4,85826	29,12
10	19,7707	582,04	4,49062	5,71
11	20,5533	515,91	4,32136	5,06
12	21,9760	262,96	4,04471	2,58
13	24,1576	2687,10	3,68417	26,35
14	25,8206	5230,21	3,45053	51,28
15	26,8646	3746,17	3,31876	36,73
16	27,9186	10198,52	3,19583	100,00
17	28,5034	4939,11	3,13157 4	8,43
18	30,2582	1050,35	2,95384	10,30
19	31,3156	1348,81	2,85648	13,23
20	34,6446	1643,91	2,58924	16,12
21	36,1779	678,78	2,48294	6,66
22	38,5718	770,05	2,33418	7,55
23	39,4562	866,78	2,28387	8,50

ES 2 690 762 T3

Tabla 18: muestra 16: 0,05 g de pigmento A y 9,95 g de pigmento B (mezcla física del 0,5 % en moles de cobre y el 99,5 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	5,0066	374,72	17,63641	6,06
2	5,0190	187,36	17,63641	3,03
3	6,4673	673,11	13,65597	10,88
4	6,4833	336,55	13,65597	5,44
5	10,3592	869,13	8,53252	14,04
6	10,3850	434,57	8,53252	7,02
7	12,5982	67,62	7,02066	1,09
8	12,6296	33,81	7,02066	0,55
9	15,2012	785,61	5,82381	12,69
10	15,2392	392,80	5,82381	6,35
11	16,8993	528,20	5,24226	8,54
12	16,9416	264,10	5,24226	4,27
13	18,7815	180,54	4,72093	2,92
14	18,8286	90,27	4,72093	1,46
15	20,8140	743,54	4,26429	12,02
16	20,8663	371,77	4,26429	6,01
17	25,6520	729,96	3,46996	11,80
18	25,7168	364,98	3,46996	5,90
19	27,2340	6188,34	3,27187	100,00
20	27,3030	3094,17	3,27187	50,00
21	27,8257	2248,19	3,20363	36,33
22	27,8963	1124,10	3,20363	18,16
23	31,4610	186,15	2,84125	3,01
24	31,5412	93,07	2,84125	1,50
25	34,9445	428,56	2,56558	6,93
26	35,0341	214,28	2,56558	3,46
27	36,0103	529,81	2,49205	8,56
28	36,1028	264,90	2,49205	4,28

Tabla 19: muestra 17: 0,2 g de pigmento A y 9,8 g de pigmento B (mezcla física del 2 % en moles de cobre y el 98 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	5,4731	0,00	16,13407	0,00
2	5,4867	0,00	16,13407	0,00
3	6,4249	626,16	13,74600	8,59
4	6,4408	313,08	13,74600	4,30
5	10,3096	841,56	8,57346	11,55
6	10,3353	420,78	8,57346	5,77
7	15,1837	732,31	5,83051	10,05
8	15,2216	366,16	5,83051	5,02
9	16,9792	476,51	5,21776	6,54
10	17,0217	238,26	5,21776	3,27
11	18,7871	158,94	4,71953	2,18
12	18,8343	79,47	4,71953	1,09
13	20,4050	386,58	4,34883	5,30
14	20,4563	193,29	4,34883	2,65
15	20,8641	565,41	4,25416	7,76
16	20,9165	282,70	4,25416	3,88
17	23,8660	77,00	3,72544	1,06
18	23,9261	38,50	3,72544	0,53
19	25,8584	1070,60	3,44272	14,69
20	25,9238	535,30	3,44272	7,34
21	27,2348	7288,96	3,27178	100,00
22	27,3038	3644,48	3,27178	50,00
23	28,1653	1934,59	3,16577	26,54
24	28,2368	967,30	3,16577	13,27
25	31,4736	179,11	2,84014	2,46
26	31,5539	89,55	2,84014	1,23
27	34,6548	328,27	2,58636	4,50
28	34,7436	164,13	2,58636	2,25
29	36,0524	448,34	2,48924	6,15
30	36,1451	224,17	2,48924	3,08

5

Tabla 20: muestra 18: 0,6 g de pigmento A y 9,4 g de pigmento B (mezcla física del 6 % en moles de cobre y el 94 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3313	2281,58	13,96036	16,53
2	10,3842	2417,90	8,51912	17,51
3	11,1569	648,44	7,93074	4,70
4	12,9719	359,22	6,82490	2,60
5	14,8173	410,12	5,97881	2,97
6	15,4724	257,94	5,72709	1,87
7	16,4361	1033,65	5,39342	7,49
8	17,3462	558,26	5,11243	4,04
9	18,1871	266,28	4,87790	1,93
10	20,0569	704,88	4,42719	5,11
11	20,8790	1920,46	4,25468	13,91
12	22,0595	317,86	4,02960	2,30
13	24,0310	157,82	3,70330	1,14
14	25,3343	1757,45	3,51566	12,73
15	26,5444	10318,39	3,35807	74,75
16	27,0838	13804,76	3,29240	100,00
17	27,8872	3794,16	3,19935	27,48
18	28,4839	2779,37	3,13367	20,13
19	28,9531	1950,87	3,08394	14,13
20	31,4723	876,32	2,84260	6,35
21	32,0291	1042,57	2,79445	7,55
22	35,0939	349,26	2,55711	2,53
23	36,0890	318,86	2,48885	2,31
24	37,0793	361,23	2,42463	2,62

Tabla 21: muestra 19: 1,0 g de pigmento A y 9,0 g de pigmento B (mezcla física del 10 % en moles de cobre y el 90 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

5

Número de pico	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3918	2474,85	13,82851	20,74
2	6,9854	1321,60	12,65458	11,07
3	10,4135	2440,69	8,49518	20,45
4	11,1861	664,52	7,91014	5,57
5	12,9088	274,63	6,85814	2,30
6	14,6503	348,64	6,04658	2,92
7	15,4626	282,44	5,73072	2,37
8	16,4162	1059,97	5,39990	8,88
9	17,3533	635,30	5,11036	5,32
10	18,1701	334,49	4,88242	2,80
11	20,0092	660,46	4,43762	5,53
12	20,8438	1830,25	4,26180	15,34
13	21,2291	1419,21	4,18530	11,89
14	22,0699	204,97	4,02772	1,72
15	23,9551	190,05	3,71485	1,59
16	25,3712	1823,51	3,51062	15,28
17	26,4857	8910,41	3,36538	74,67
18	27,2073	11933,22	3,27773	100,00
19	27,8934	3988,06	3,19866	33,42
20	28,4803	2990,24	3,13406	25,06
21	29,0148	1880,99	3,07753	15,76
22	31,4455	796,83	2,84496	6,68
23	32,0576	1010,25	2,79203	8,47
24	35,1343	254,22	2,55426	2,13
25	36,0968	295,22	2,48834	2,47
26	37,0593	249,71	2,42589	2,09

ES 2 690 762 T3

Tabla 22: muestra 20: 2,0 g de pigmento A y 8,0 g de pigmento B (mezcla física del 20 % en moles de cobre y el 80 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3455	2165,11	13,92925	18,32
2	7,2136	1173,73	12,25482	9,93
3	8,2939	118,81	10,66086	1,01
4	10,5679	2040,81	8,37140	17,27
5	12,8576	222,61	6,88533	1,88
6	14,7343	359,54	6,01228	3,04
7	15,4652	314,43	5,72975	2,66
8	16,4152	977,72	5,40022	8,27
9	17,2837	818,65	5,13078	6,93
10	18,1656	424,24	4,88362	3,59
11	20,0170	621,01	4,43591	5,25
12	20,9157	1734,87	4,24730	14,68
13	24,0644	454,26	3,69822	3,84
14	26,5944	9461,71	3,35187	80,06
15	27,0564	11818,96	3,29568	100,00
16	27,2638	9590,21	3,27107	81,14
17	27,8687	4611,58	3,20144	39,02
18	28,5040	3147,95	3,13151	26,63
19	28,9624	1854,81	3,08298	15,69
20	30,1756	231,46	2,96174	1,96
21	31,4362	783,69	2,84579	6,63
22	32,0438	861,63	2,79320	7,29
23	36,0798	175,14	2,48947	1,48
24	37,2340	196,04	2,41491	1,66

Tabla 23: muestra 21: 3,0 g de pigmento A y 7,0 g de pigmento B (mezcla física del 30 % en moles de cobre y el 70 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

5

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3250	1818,51	13,97425	17,95
2	7,2050	1458,99	12,26935	14,40
3	8,2931	184,80	10,66187	1,82
4	10,4644	1952,88	8,45397	19,28
5	11,1671	523,75	7,92353	5,17
6	12,9654	181,88	6,82830	1,80
7	13,8842	237,61	6,37843	2,35
8	14,6810	200,05	6,03400	1,97
9	15,5460	171,22	5,70015	1,69
10	16,4167	736,95	5,39975	7,27
11	17,2909	815,92	5,12865	8,05
12	18,2217	618,48	4,86871	6,10
13	19,8884	444,39	4,46430	4,39
14	20,8561	1513,35	4,25931	14,94
15	21,1659	1323,04	4,19765	13,06
16	22,0775	316,14	4,02636	3,12
17	24,0645	626,53	3,69820	6,18
18	25,8317	3633,82	3,44908	35,87
19	26,6610	9483,99	3,34365	93,61
20	27,2262	10131,38	3,27551	100,00
21	27,9040	5236,33	3,19747	51,68
22	28,5297	3349,69	3,12874	33,06
23	29,0755	1635,13	3,07125	16,14
24	30,2617	165,40	2,95350	1,63
25	31,4905	777,58	2,84100	7,67
26	32,0845	736,64	2,78975	7,27
27	34,7143	163,32	2,58420	1,61
28	36,2290	190,10	2,47956	1,88

Tabla 24: muestra 22: 4,0 g de pigmento A y 6,0 g de pigmento B (mezcla física del 40 % en moles de cobre y el 60 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3250	1508,06	13,97441	14,99
2	7,1844	1743,33	12,30455	17,33
3	8,2928	250,38	10,66232	2,49
4	10,4673	1742,73	8,45165	17,32
5	11,8397	185,62	7,47485	1,84
6	13,8264	422,22	6,40497	4,20
7	14,8186	174,77	5,97829	1,74
8	16,4236	688,34	5,39748	6,84
9	17,2602	1019,38	5,13770	10,13
10	18,1871	875,43	4,87790	8,70
11	19,8064	500,74	4,48261	4,98
12	20,9140	1432,78	4,24764	14,24
13	22,0695	361,20	4,02780	3,59
14	24,1232	758,91	3,68934	7,54
15	25,9586	4206,87	3,43250	41,81
16	26,5856	8118,70	3,35295	80,69
17	27,1130	10061,49	3,28892	100,00
18	27,9092	5977,85	3,19688	59,41
19	28,4844	4292,48	3,13362	42,66
20	30,2620	163,71	2,95347	1,63
21	31,4295	701,52	2,84638	6,97
22	34,6677	370,54	2,58757	3,68
23	36,1038	224,89	2,48787	2,24

Tabla 25: muestra 23: 5,0 g de pigmento A y 5,0 g de pigmento B (mezcla física del 50 % en moles de cobre y el 50 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

5

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3742	1355,88	13,86652	15,72
2	7,1873	2059,97	12,29963	23,88
3	8,2935	353,91	10,66134	4,10
4	10,4341	1571,82	8,47845	18,22
5	11,8007	244,96	7,49951	2,84
6	13,8218	528,23	6,40707	6,12
7	15,1311	44,49	5,85550	0,52
8	16,4619	633,01	5,38499	7,34
9	17,2531	1243,56	5,13981	14,41
10	17,6754	1052,68	5,01794	12,20
11	18,1849	1171,93	4,87847	13,58
12	19,7557	469,43	4,49399	5,44
13	20,9425	1159,52	4,24192	13,44
14	22,0609	358,15	4,02934	4,15
15	24,0658	1053,46	3,69801	12,21
16	25,8945	4308,45	3,44085	49,94
17	26,6391	7590,42	3,34634	87,98
18	27,1420	8627,25	3,28548	100,00
19	27,8921	6462,61	3,19880	74,91
20	28,4615	4575,92	3,13609	53,04
21	30,2165	268,95	2,95782	3,12
22	31,3439	653,41	2,85396	7,57
23	34,6228	599,36	2,59082	6,95
24	36,1290	249,92	2,48619	2,90

Tabla 26: muestra 24: 6,0 g de pigmento A y 4,0 g de pigmento B (mezcla física del 60 % en moles de cobre y el 40 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,3520	1229,59	13,91507	16,30
2	7,1968	2358,90	12,28342	31,26
3	8,3004	395,71	10,65251	5,24
4	10,5076	1355,50	8,41928	17,97
5	11,8277	292,39	7,48241	3,88
6	13,8333	549,29	6,40178	7,28
7	16,6425	718,48	5,32698	9,52

ES 2 690 762 T3

8	17,2620	1298,64	5,13718	17,21
9	17,7257	1352,88	5,00383	17,93
10	18,2151	1304,32	4,87047	17,29
11	21,0892	942,04	4,21275	12,49
12	22,0678	408,59	4,02809	5,42
13	24,0734	1163,83	3,69686	15,42
14	25,8980	4266,75	3,44040	56,55
15	26,6216	6502,72	3,34851	86,18
16	27,1347	7545,20	3,28634	100,00
17	27,9116	6734,56	3,19661	89,26
18	28,5050	4578,78	3,13140	60,68
19	30,2617	317,49	2,95350	4,21
20	31,4265	724,66	2,84664	9,60
21	34,5843	600,53	2,59362	7,96
22	36,2006	226,31	2,48144	3,00
23	38,5550	208,29	2,33516	2,76

Tabla 27: muestra 25: 7,0 g de pigmento A y 3,0 g de pigmento B (mezcla física del 70 % en moles de cobre y el 30 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [^o 2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	6,4118	1153,78	13,78546	15,65
2	7,2045	2669,82	12,27027	36,22
3	8,3000	509,00	10,65306	6,90
4	10,4359	1190,82	8,47703	16,15
5	11,8520	371,87	7,46714	5,04
6	13,8217	694,22	6,40715	9,42
7	17,2822	1499,61	5,13122	20,34
8	17,7154	1596,29	5,00670	21,65
9	18,2123	1429,06	4,87119	19,38
10	19,8170	418,33	4,48024	5,67
11	20,7214	792,59	4,28669	10,75
12	22,0866	369,69	4,02471	5,01
13	24,1146	1329,30	3,69064	18,03
14	25,8688	4264,46	3,44421	57,85
15	26,6693	5999,24	3,34262	81,38
16	27,0538	6814,95	3,29598	92,44
17	27,9203	7372,03	3,19563	100,00
18	28,5016	4982,85	3,13177	67,59
19	30,2431	349,05	2,95528	4,73
20	31,4582	713,16	2,84385	9,67
21	34,6608	718,96	2,58807	9,75
22	36,1947	381,69	2,48183	5,18
23	38,5652	323,59	2,33456	4,39
24	39,3002	474,31	2,29258	6,43

5 **Tabla 28:** muestra 26: 8,0 g de pigmento A y 2,0 g de pigmento B (mezcla física del 80 % en moles de cobre y el 20 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [^o 2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,1736	3055,44	12,32300	39,07
2	8,3027	693,01	10,64961	8,86
3	10,3681	966,90	8,53229	12,36
4	11,8485	464,33	7,46933	5,94
5	13,8476	797,50	6,39523	10,20
6	17,2646	1588,75	5,13639	20,31
7	17,7574	1695,70	4,99496	21,68
8	18,2119	1660,18	4,87130	21,23
9	19,7901	464,73	4,48626	5,94
10	20,6311	632,64	4,30524	8,09
11	24,1009	1677,70	3,69271	21,45
12	25,9128	4767,88	3,43847	60,96
13	26,7783	5681,88	3,32927	72,65
14	27,0252	5907,92	3,29941	75,54
15	27,9301	7821,25	3,19453	100,00
16	28,4851	5438,38	3,13354	69,53
17	30,2360	445,73	2,95596	5,70

ES 2 690 762 T3

18	31,4464	790,60	2,84489	10,11
19	34,7089	846,92	2,58459	10,83
20	36,1959	393,37	2,48175	5,03
21	38,5885	301,64	2,33321	3,86

Tabla 29: muestra 27: 9,0 g de pigmento A y 1,0 g de pigmento B (mezcla física del 90 % en moles de cobre y el 10 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,2438	2978,94	12,20375	35,85
2	8,2997	597,29	10,65348	7,19
3	10,4138	818,06	8,49493	9,84
4	11,8301	483,66	7,48094	5,82
5	13,7954	1003,71	6,41927	12,08
6	16,7081	634,36	5,30622	7,63
7	17,2669	1677,71	5,13572	20,19
8	17,7104	1929,85	5,00809	23,22
9	18,2360	1876,79	4,86494	22,58
10	19,7670	367,37	4,49145	4,42
11	20,5166	633,88	4,32902	7,63
12	22,0739	502,46	4,02701	6,05
13	24,0786	1759,72	3,69608	21,17
14	25,9734	5031,03	3,43058	60,54
15	26,9899	5288,86	3,30364	63,64
16	27,9149	8310,34	3,19624	100,00
17	28,4936	5610,10	3,13263	67,51
18	30,2853	534,17	2,95126	6,43
19	31,4675	834,42	2,84303	10,04
20	34,6489	988,00	2,58893	11,89
21	36,2166	342,02	2,48038	4,12
22	38,4879	412,43	2,33907	4,96

5 **Tabla 30:** muestra 28: 9,4 g de pigmento A y 0,6 g de pigmento B (mezcla física del 94 % en moles de cobre y el 6 % en moles de cinc) de acuerdo con la invención

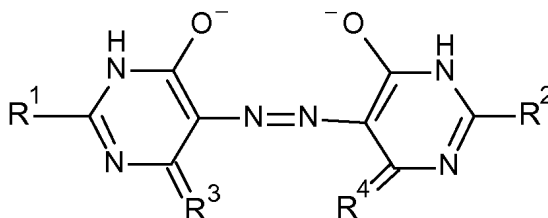
Número de pico	Pos. [°2Th.]	Altura [cts]	Separación d [Å]	Int. rel. [%]
1	7,1753	3350,61	12,32014	38,97
2	8,2817	668,11	10,67651	7,77
3	10,5265	806,23	8,40426	9,38
4	11,8039	604,03	7,49745	7,02
5	13,6935	880,36	6,46684	10,24
6	16,6458	592,72	5,32592	6,89
7	17,2455	1742,37	5,14204	20,26
8	17,7072	1926,66	5,00899	22,41
9	18,2064	1871,84	4,87277	21,77
10	19,7574	423,71	4,49362	4,93
11	20,5220	596,50	4,32789	6,94
12	22,0690	489,01	4,02788	5,69
13	24,0892	1772,40	3,69447	20,61
14	25,8122	4513,94	3,45164	52,50
15	25,9620	5143,24	3,43207	59,81
16	26,8991	4855,01	3,31459	56,46
17	27,8947	8598,58	3,19850	100,00
18	28,4773	5937,78	3,13438	69,06
19	30,2362	496,99	2,95594	5,78
20	31,4281	914,98	2,84651	10,64
21	32,7448	198,80	2,73499	2,31
22	34,6599	1045,66	2,58813	12,16
23	36,2789	294,79	2,47626	3,43
24	38,5696	462,48	2,33431	5,38
25	39,5361	747,29	2,27944	8,69

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos azoicos metálicos, **caracterizados por que** contienen los componentes

5 a) al menos dos compuestos azoicos metálicos que se diferencian uno de otro al menos en el tipo del metal y que contienen en cada caso

- unidades estructurales de fórmula (I), o sus formas tautoméricas,



(I)

10

en la que

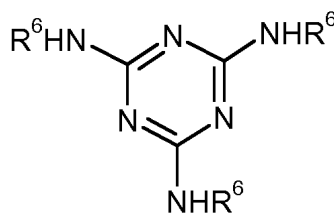
15 R^1 y R^2 independientemente entre sí representan OH, NH_2 o NHR^5 ,
 R^3 y R^4 independientemente entre sí representan =O o $=NR^5$,
 R^5 representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C_1-C_4 ,
 e

20 • iones metálicos Zn^{2+} o bien Cu^{2+} y eventualmente al menos otro ión metálico Me, en donde Me representa un ión metálico 2- o 3-valente, distinto de Zn^{2+} y Cu^{2+} , con la condición de que la cantidad de iones metálicos Zn^{2+} y Cu^{2+} juntos asciende a del 95 % al 100 % en moles y la cantidad de iones metálicos 2- o 3-valentes, distintos de Zn^{2+} y Cu^{2+} asciende a del 0 % al 5 % en moles, en cada caso con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,

25 y en donde la relación molar de iones metálicos Zn^{2+} con respecto a Cu^{2+} en el pigmento azoico metálico asciende a de 199 : 1 a 1 : 15, preferentemente a de 19 : 1 a 1 : 1 y de manera especialmente preferente a de 9 : 1 a 2 : 1,

y

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



(II)

35 en la que R^6 representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C_1-C_4 que está eventualmente mono- o polisustituido con OH.

2. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los componentes a) y los componentes b) se encuentran entre sí en forma de aductos.

40 3. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** en la fórmula (I)

R^1 y R^2 representan OH,
 y
 R^3 y R^4 representan =O,
 45 y en la fórmula (II)

R⁶ representa hidrógeno.

4. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** Me representa un ión metálico de la serie de Ni²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd²⁺, Nd³⁺, Sm²⁺, Sm³⁺, Eu²⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb²⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Ti²⁺, Ti³⁺, Nb³⁺, Mo²⁺, Mo³⁺, V²⁺, V³⁺, Zr²⁺, Zr³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, de manera especialmente preferente de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, de manera muy especialmente preferente de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Sr²⁺ y en particular de la serie de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ y Co³⁺.

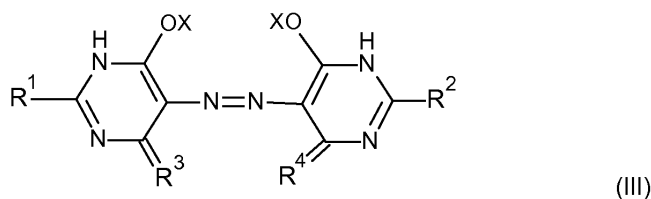
5. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** la cantidad de iones metálicos de Cu²⁺ y Zn²⁺ juntos asciende al 100 % en moles, con respecto a un mol de todos los iones metálicos.

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

20. 7. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por que** tienen una superficie específica de 20 a 200 m²/g, preferentemente de 60 a 160 m²/g y de manera muy especialmente preferente de 90 a 150 m²/g.

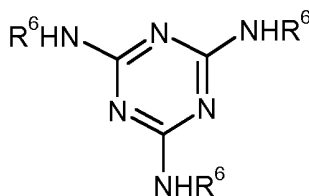
25. 8. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados por que** presentan en el difractograma de rayos X entre las distancias entre los planos de red de d = 14,7 (± 0,3) Å y d = 11,8 (± 0,3) Å al menos una señal S con la intensidad I que supera al valor de fondo en tres veces la raíz cuadrada de este valor.

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



en la que

35. X representa un ión de metal alcalino, preferentemente representa un ión sodio o potasio, R¹ y R² independientemente entre sí representan OH, NH₂ o NHR⁵, R³ y R⁴ independientemente entre sí representan =O o =NR⁵, y R⁵ representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄, en presencia de al menos un compuesto de fórmula (II)



(II)

en la que

45. R⁶ representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄ que eventualmente está mono- o polisustituido con OH, se hace reaccionar simultáneamente o sucesivamente con al menos una sal de cinc y al menos una sal de cobre y eventualmente con al menos otra sal metálica de un metal 2- o 3-valente, distinto de cinc y cobre, preferentemente de la serie de las sales de Ni²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd²⁺, Nd³⁺, Sm²⁺,

50.

- 5 Sm³⁺, Eu²⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb²⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Ti²⁺, Ti³⁺, Nb³⁺, Mo²⁺, Mo³⁺, V²⁺, V³⁺, Zr²⁺, Zr³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺ y Ba²⁺, de manera especialmente preferente de la serie de sales de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺ y Y³⁺, de manera muy especialmente preferente de la serie de sales de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺ y Sr²⁺ y en particular de la serie de sales de Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ y Co³⁺, en donde por mol de compuesto de fórmula (III) se usan de 0,06 a 0,995 moles al menos de una sal de cinc, de 0,005 a 0,94 moles al menos de una sal de cobre y de 0,05 a 0 moles al menos de otra sal metálica, y en donde la suma de las cantidades molares de estas sales metálicas asciende en total a un mol.
- 10 10. Preparaciones de pigmentos que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 y al menos un coadyuvante y/o un aditivo, preferentemente de la serie de los agentes tensioactivos, de los agentes de revestimiento de superficie, de las bases y de los disolventes y eventualmente al menos un pigmento adicional.
- 15 11. Preparación de pigmentos de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** contiene como pigmento adicional C.I. Pigment Green 36 y/o C.I. Pigment Green 58.
- 20 12. Procedimiento para la preparación de una preparación de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 10 a 11, **caracterizado por que** al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 se mezcla o se muele con al menos un coadyuvante y/o un aditivo, preferentemente de la serie de los agentes tensioactivos, de los agentes de revestimiento de superficie, de las bases y de los disolventes y eventualmente con al menos otro pigmento.
- 25 13. Uso de un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 para la preparación de preparaciones de pigmentos.
- 30 14. Uso de un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o de una preparación de pigmentos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11 para la coloración de tintas para inyección de tinta, filtros de color para pantallas de cristal líquido, tintas de impresión, pinturas al temple o pinturas de dispersión, para la coloración de masa de sustancias macromoleculares sintéticas, semisintéticas o naturales, en particular poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida, polietileno o polipropileno, así como para la coloración en hilado de fibras naturales, regeneradas o sintéticas, tal 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.
- 35 15. Filtro de color, fotolaca, tinta de impresión o pantalla de cristal líquido que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o una preparación de pigmentos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11.
- 40 16. Fotolaca que contiene al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, o una preparación de pigmentos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 11, y uno o varios monómeros que pueden fotocurarse y uno o varios iniciadores de la fotorreacción y eventualmente uno o varios aglutinantes o agentes de dispersión y/o disolventes.
- 45 17. Procedimiento para la preparación de filtros de color para pantallas de cristal líquido, que comprende las etapas a) aplicar una fotolaca de acuerdo con la reivindicación 16 sobre un sustrato, b) iluminar por medio de fotomáscara, c) curar y d) desarrollar para la obtención de filtros de color coloreados acabados.