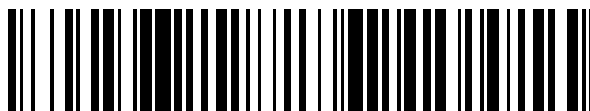


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 413**

51 Int. Cl.:

**C09B 45/22** (2006.01)

**C09B 45/18** (2006.01)

**C09B 67/04** (2006.01)

**C09B 67/48** (2006.01)

**C09B 67/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2017** **E 17159394 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 3222678**

54 Título: **Pigmentos azoicos metálicos**

30 Prioridad:

**23.03.2016 EP 16161846**

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

**25.03.2019**

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 2 705 413 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 tres 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 solicitud 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 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.

25 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.

30 Por el documento EP-A 2682434 se conocen igualmente pigmentos azoicos metálicos a base de ácido níquel- y cinc-azobarbitúrico y melamina, que pueden usarse como componente amarillo en filtros de color y disponen de propiedades colorísticas mejoradas.

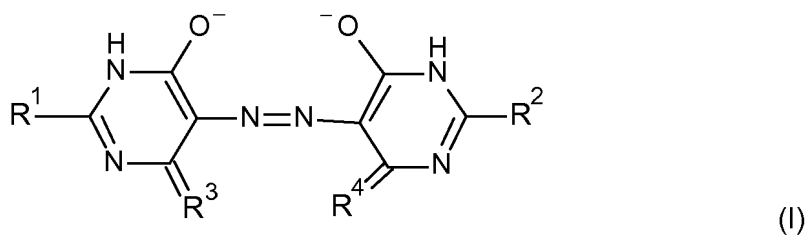
35 Sin embargo, los pigmentos azoicos metálicos conocidos por el estado de la técnica aún más requieren mejoras en cuanto a sus características de aplicación técnica.

40 Se encontró que pigmentos azoicos metálicos a base de ácido azobarbitúrico, sales de zinc y de níquel y melamina y/o derivados de melamina y al menos otra sal metálica distinta de sales de zinc y de níquel, presentan de manera sorprendente una intensidad de color mejorada. 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.

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

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

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



55 en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan OH, NH<sub>2</sub> o NHR<sup>5</sup>,

## ES 2 705 413 T3

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan =O o =NR<sup>5</sup>,

R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

5

- iones Ni<sup>2+</sup> o bien Zn<sup>2+</sup> y al menos otro ión metálico Me,

en los que

10

Me representa un ión metálico 2- o 3-valente seleccionado de la serie Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>, con la condición de que la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos asciende a del 70 % en mol a menos del 95 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me asciende a más del 5 % en mol al 30 % en mol, en cada caso con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,

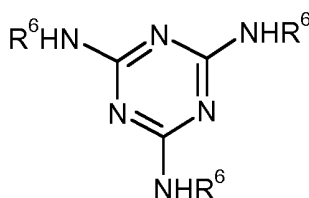
y

15

en los que la relación molar de iones Zn<sup>2+</sup> con respecto a Ni<sup>2+</sup> en el pigmento azoico metálico asciende a de 92:5 a 5:92, preferentemente a de 70:10 a 10:70 y de manera especialmente preferente a de 60:25 a 25:60,

y

b) al menos un compuesto de fórmula (II)



(II)

20

en la que

R<sup>6</sup> representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que eventualmente está mono- o polisustituido con OH.

25

Preferentemente, en la fórmula (I) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan OH, NH<sub>2</sub> o representan un resto NHR<sup>5</sup>, en el que R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Preferentemente, en la fórmula (I) R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan =O o =NR<sup>5</sup>, en la que R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30

De manera especialmente preferente, en la fórmula (I) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan OH y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan =O.

Preferentemente, en la fórmula (II) R<sup>6</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que eventualmente está mono- o polisustituido con OH. De manera especialmente preferente, en la fórmula (II) R<sup>6</sup> representa hidrógeno.

35

Con respecto a un mol de todos los iones metálicos existentes en el pigmento azoico metálico asciende la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos a del 70 % en mol a menos del 95 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a más del 5 % en mol al 30 % en mol, preferentemente asciende la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos a del 70 % al 94 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 6 % al 30 % en mol, de manera especialmente preferente asciende la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos a del 75 % al 90 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 10 % al 25 % en mol y en particular asciende la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos a del 80 % al 85 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 15 % al 20 % en mol.

40

La relación molar de iones Zn<sup>2+</sup> con respecto a Ni<sup>2+</sup> en el pigmento azoico metálico asciende en general a de 92:5 a 5:92, preferentemente a de 70:10 a 10:70 y de manera especialmente preferente a de 60:25 a 25:60.

45

Los sustituyentes en el significado de alquilo designan por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 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<sub>2</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

50

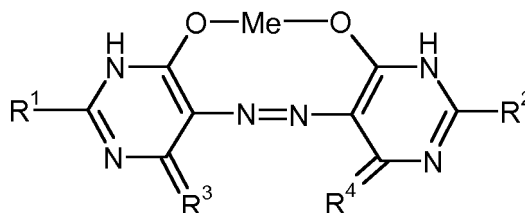
Los iones metálicos Me mencionados se encuentran preferentemente en sus estados de oxidación más estables.

En general, Me representa un ión metálico di o trivalente seleccionado de la serie de Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>.

55

Preferentemente, Me representa un ion metálico 2- o 3-valente seleccionado de la serie Cu y Al.

5 En el caso de que los 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 complejo, por ejemplo aquéllos de fórmula (Ia)



(Ia)

..

10 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.

15 La misma representación de acuerdo con la fórmula puede aplicarse a las unidades estructurales de fórmula (I) con los iones  $Zn^{2+}$  o bien con los iones  $Ni^{2+}$ . Esta representación sirve solo 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 preferentemente mediante una cantidad equivalente de unidades estructurales aniónicas de fórmula (I).

20 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  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y otros iones metálicos Me existentes en el pigmento azoico metálico.

25 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.

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

35 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.

45 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.

50 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.

55

Se prefieren pigmentos azoicos metálicos que contienen los aductos de

- 5 a) al menos tres 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 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan OH,  
y  
R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan =O  
e  
10 iones Ni<sup>2+</sup> o bien Zn<sup>2+</sup> y al menos otro ión metálico Me,  
en los que  
Me representa un ión metálico 2- o 3-valente seleccionado de la serie Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>, con la condición de que la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 70 % en mol a menos del 95 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a más del 5 % en mol al 30 % en mol, preferentemente la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 70 % al 94 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 6 % al 30 % en mol, de manera especialmente preferente la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 75 % al 90 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 10 % al 25 % en mol y en particular la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 80 % al 85 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 15 % al 20 % en mol, en cada caso con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,  
y  
20 en los que la relación molar de iones Zn<sup>2+</sup> con respecto a Ni<sup>2+</sup> en el pigmento azoico metálico asciende a de 92:5 a 5:92, preferentemente a de 70:10 a 10:70 y de manera especialmente preferente a de 60:25 a 25:60,  
y  
b) al menos un compuesto de la fórmula (II) indicada anteriormente  
en la que  
25 R<sup>6</sup> representa hidrógeno.

Se prefieren especialmente pigmentos azoicos metálicos que contienen los aductos de

- 30 a) al menos tres 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  
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan OH y  
R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan =O  
35 e  
iones Ni<sup>2+</sup> o bien Zn<sup>2+</sup> y al menos otro ion metálico Me,  
en los que  
Me representa un ión metálico 2- o 3-valente seleccionado de la serie Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>, con la condición de que la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 70 % en mol a menos del 95 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a más del 5 % en mol al 30 % en mol, preferentemente la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 70 % al 94 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 6 % al 30 % en mol, de manera especialmente preferente la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 75 % al 90 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 10 % al 25 % en mol y en particular la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos ascienda a del 80 % al 85 % en mol y la cantidad de iones metálicos Me a del 15 % al 20 % en mol, en cada caso con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,  
y  
40 en los que la relación molar de iones metálicos Zn<sup>2+</sup> con respecto a Ni<sup>2+</sup> en el pigmento azoico metálico asciende a de 92:5 a 15: 92, preferentemente a de 70:10 a 10:70 y de manera especialmente preferente a de 60:25 a 25:60,  
y  
50 b) al menos un compuesto de la fórmula (II) indicada anteriormente en la que  
R<sup>6</sup> representa hidrógeno.

- 55 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.

60 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).

65 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, NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> sustituido, CONH<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub> sustituido, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> sustituido, SO<sub>3</sub>H, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, -SO<sub>2</sub>-alquilo, -SO<sub>2</sub>-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 benzoimidazol-5-sulfónico, 2,3-dihidroxiinoxalina, ácido 2,3-dihidroxiinoxalin-6-sulfónico, carbazol, ácido carbazol-3,6-disulfónico, 2-hidroxiquinolina, 2,4-dihidroxiquinolina, caprolactama, melamina, 6-fenil-1,3,5-triazin-2,4-diamina, 6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diamina, ácido cianúrico.

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<sub>n</sub> 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<sup>2</sup>/g) de 50 a 200 m<sup>2</sup>/g, en particular de 80 a 160 m<sup>2</sup>/g, de manera muy especialmente preferente de 100 a 150 m<sup>2</sup>/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).

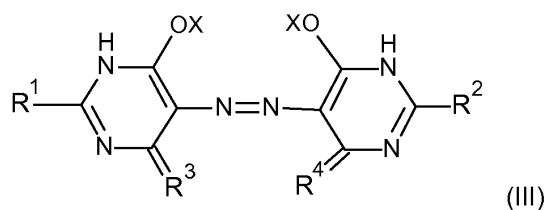
En el caso de los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención puede tratarse de mezclas físicas o de compuestos mixtos químicos.

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 Ni puro con b1) melamina y de los aductos de a2) el compuesto azoico de Zn 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<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> y eventualmente otro ión metálico Me están incorporados en una red cristalina común.

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 níquel y de cinc y una o varias sales metálicas de la serie de las sales de hierro, cobalto, aluminio y cobre di o trivalente. 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 Ni<sup>2+</sup> y b1) compuestos de fórmula (II) con aductos de a2) compuestos azoicos metálicos que contienen unidades estructurales de fórmula (I) e iones Zn<sup>2+</sup> y b2) compuestos de fórmula (II) con aductos de a3) 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,



en la que

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

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan OH, NH<sub>2</sub> o NHR<sup>5</sup>,

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan =O o =NR<sup>5</sup>

y

10

R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

en presencia de al menos un compuesto de fórmula (II) simultáneamente o sucesivamente con al menos una sal de níquel y al menos una sal de cinc y con al menos otra sal metálica de la serie de las sales de Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>, usándose por mol de compuesto de fórmula (III) de 0,05 a 0,9 mol al menos de una sal de níquel, de 0,05 a 0,9 mol al menos de una sal de cinc y de 0,05 a 0,3 mol, preferentemente más de 0,05 mol a 0,3 mol, de manera especialmente preferente de 0,06 a 0,3 mol y de manera muy especialmente preferente de 0,1 a 0,3 mol al menos de otra sal metálica de la serie mencionada anteriormente de las sales metálicas, y ascendiendo la suma de las cantidades molares de todas las sales metálicas en total a un mol.

20

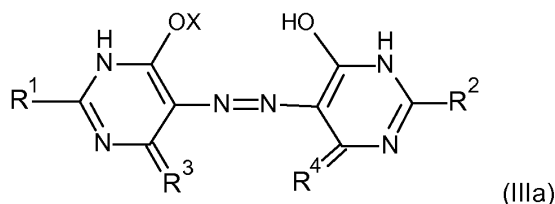
Preferentemente se usan por mol de compuesto de fórmula (III) de 0,1 a 0,8 mol al menos de una sal de níquel y de 0,1 a 0,8 mol al menos de una sal de cinc y de 0,1 a 0,25 mol al menos de otra sal metálica de la serie mencionada anteriormente.

25

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).

30

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,



35

en la que X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> 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 níquel y de cinc y las otras sales metálicas de la serie mencionada anteriormente así como de compuestos de fórmula (II) en estos casos a la suma de la cantidad molar de los compuestos (III) y (IIIa) usados.

40

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 níquel y de cinc que van a usarse de acuerdo con la invención y las otras sales metálicas de la serie mencionada anteriormente 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.

45

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, 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 níquel y al menos una sal de cinc y una o varias sales metálicas de la serie mencionada anteriormente, 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 adecuados 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.

50

55

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

60

Como otras sales metálicas de la serie de las sales de hierro, cobalto, aluminio y cobre di- o trivalente se tienen en cuenta preferentemente sus sales solubles en agua, en particular sus cloruros, bromuros, acetatos, nitratos y sulfatos, preferentemente sus cloruros.

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.

5 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.

10 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.

15 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

(i) al menos un aducto de

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

(ii) al menos un aducto de

35 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  
 40 iones  $Ni^{2+}$ ,  
 y

b2) al menos un compuesto de la fórmula (II) indicada anteriormente, en la que  $R^6$  tiene los significados generales y preferentes indicados anteriormente  
 45 y la cantidad de iones metálicos  $Ni^{2+}$  asciende al 100 % en mol, con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el aducto a2)/b2),  
 y

50 a3) 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,  
 y  
 55 al menos un ion metálico Me,  
 en el que  
 Me representa un ión metálico 2- o 3-valente seleccionado de la serie de  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Co^{3+}$ ,  
 y

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

65 en el que por mol de aducto a1)/b1) se usan de 0,05 a 19 mol de aducto a2)/b2) y se usan de 0,05 a 0,3 mol, preferentemente más de 0,05 mol a 0,3 mol, de manera especialmente preferente de 0,06 a 0,3 mol y de manera



muy especialmente preferente de 0,1 a 0,3 mol de aducto a3)/b3), con respecto a la suma de la cantidad molar de aducto a1)/b1) y a2)/b2).

5 Los pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con la invención se caracterizan por dispersabilidad especialmente buena y una alta intensidad de color. La cromía 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.

10 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.

15 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.

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

25 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  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,005 a 1  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,005 a 0,5  $\mu\text{m}$ . 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.

30 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.

35 Como alcoholes de ácido graso alcoxilados se entiende en particular aquellos alcoholes de ácido graso C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> 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,

40 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 en ligninsulfonato activo de al menos el 80 % en peso y preferentemente con bajo contenido en cationes polivalentes. El grado de sulfonación puede variar en amplios intervalos.

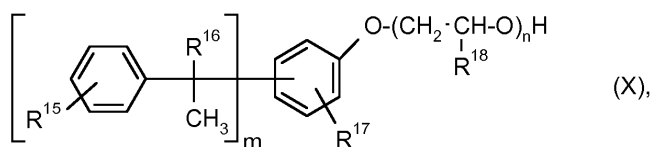
45 Como agentes tensioactivos no iónicos se tienen en cuenta por ejemplo: productos de reacción de óxidos de alquileo con compuestos que pueden alquilarse, tal como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquilfenoles, arilalquilfenoles, tal como condensados de estireno-fenol, 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:

- 50
- 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
  - 55 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
  - 60 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.

65 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:



5

en la que

R<sup>15</sup> significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

10 R<sup>16</sup> representa hidrógeno o CH<sub>3</sub>,

R<sup>17</sup> significa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxycarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo,

m significa un número de 1 a 4,

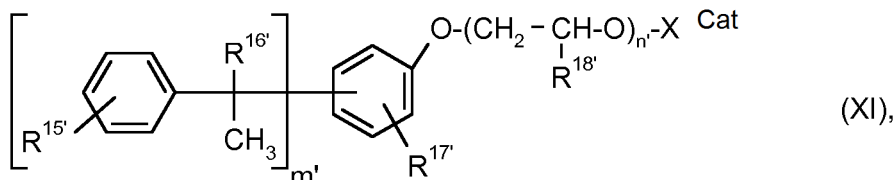
15

n significa un número de 6 a 120,

R<sup>18</sup> para cada unidad indicada con n es igual o distinto y representa hidrógeno, CH<sub>3</sub> o fenilo, en el que en el caso de la presencia conjunta de CH<sub>3</sub> en los distintos grupos  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{18})-\text{O})-$  en del 0 % al 60 % del valor total de n R<sup>18</sup> representa CH<sub>3</sub> y en del 100 % al 40 % del valor total de n R<sup>18</sup> representa hidrógeno y en el que en el caso de la presencia conjunta de fenilo en los distintos grupos  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{18})-\text{O})-$  en del 0 al 40 % del valor total de n R<sup>18</sup> representa fenilo y en del 100 % al 60 % del valor total de n R<sup>18</sup> representa hidrógeno.

20

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



en la que

30

R<sup>15'</sup>, R<sup>16'</sup>, R<sup>17'</sup>, R<sup>18'</sup>, m' y n' adoptan el significado de R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, m o bien n, sin embargo independientemente de esto,

X significa el grupo -SO<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>, -PO<sub>3</sub> o -CO-(R<sup>19</sup>)-COO,

35

Cat es un catión del grupo de H, Li, Na, K, NH<sub>4</sub> o HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>, encontrándose en el caso de X = -PO<sub>3</sub> dos Cat y

R<sup>19</sup> representa un resto divalente alifático o aromático, preferentemente representa alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular etileno, restos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> monoinsaturados, en particular acetileno o fenileno eventualmente sustituido, en particular orto-fenileno, teniéndose en cuenta como posibles sustituyentes preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxycarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo.

40

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 -CO-(R<sup>19</sup>)-COO- y R<sup>19</sup> tiene el significado anterior.

45

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).

50

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.

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 en 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.

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

10 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.

15 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-dihidroxiquinolina, ácido 2,3-dihidroxiquinolin-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.

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

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

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.

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

Otro objeto 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.

45 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.

50 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.

55 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 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> 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.

60 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.

65

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).

5 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)

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

15 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.

20 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.

25 Otro objeto 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.

30 Igualmente, objeto 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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 El objeto 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.

60 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.

65 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,
- 5 - 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

15 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.

20 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.

25 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.

30 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

35 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.

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

45 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.

50 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.

55 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 dicetopirrolopirrol. Además colorantes lacados tal como lacas de Ca, Mg y Al de colorantes que contienen ácido sulfónico o ácido carboxílico.

60 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

65 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  $\alpha$ -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, dietilenglicoléter, dietilenglicoldietiléter, propilenglicolmonometiléter, propilenglicolmonoetiléter,

5 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 alcohóles: 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.

10 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.

15 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.

20 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.

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

30 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.

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

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

La invención se refiere preferentemente a fotolacas que contienen

- 45 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,
- B1) al menos un monómero que puede fotocurarse,
- B2) al menos un fotoiniciador,
- C1) eventualmente un disolvente orgánico,
- D) eventualmente un agente dispersante,
- 50 E) eventualmente una resina de aglutinante,

así como eventualmente otros aditivos.

55 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

60 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.

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

**Ejemplos****Preparación del precursor ácido azobarbitúrico (instrucciones 1)**

- 5 En 3600 g de agua destilada de 85 °C se introdujeron 154,1 g de ácido diazobarbitúrico y 128,1 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 1**

- 10 Un ácido azobarbitúrico preparado según las instrucciones 1 se mezcló a 82 °C con 5000 g de agua destilada. Después se introdujeron 252,2 g de melamina. A continuación se añadió gota a gota una mezcla de 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto (II). Tras 3 horas a 82 °C se ajustó con KOH hasta obtener un valor de pH de aprox. 5,5. Después se diluyó a 90 °C con aprox. 1000 g de agua destilada. A continuación se añadieron gota a gota 113 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 1)

**Ejemplos 2 a 100**

- 25 Para la preparación de los pigmentos 2 a 40, 45-48 de acuerdo con la invención así como de los pigmentos 41-44, 49 a 100 no de acuerdo con la invención se procedió en cada caso de manera análoga al ejemplo 1. Se mezcló en cada caso un ácido azobarbitúrico preparado según las instrucciones 1 a 82 °C con 5000 g de agua destilada y después se introdujeron 252,2 g de melamina. A continuación se añadió gota a gota en lugar de la mezcla de solución de cloruro de níquel(II) y solución de cloruro de cinc(II) del ejemplo 1 en cada caso una solución de sal metálica tal como se indica en los siguientes ejemplos. El procesamiento y el aislamiento, el secado y la molienda del respectivo pigmento se realizó en todos los ejemplos de manera análoga a las instrucciones indicadas en el ejemplo 1.

**Ejemplo 2: Preparación de pigmento 2**

- 35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,50 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 3: Preparación de pigmento 3**

- 40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II). Tras 3 horas a 82 °C se ajustó con KOH hasta un valor de pH de aprox. 5,5. (= pigmento 3)

**Ejemplo 4: Preparación de pigmento 4**

- 45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II). Tras 3 horas a 82 °C se ajustó con KOH hasta un valor de pH de aprox. 5,5.

**Ejemplo 5: Preparación de pigmento 5**

- 50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

55



**Ejemplo 6: Preparación de pigmento 6**

5 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,50 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 7: Preparación de pigmento 7**

10 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 8: Preparación de pigmento 8**

15 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 9: Preparación de pigmento 9**

20 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,166 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 10: Preparación de pigmento 10**

25 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,50 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,166 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

30

**Ejemplo 11: Preparación de pigmento 11**

35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,166 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 12: Preparación de pigmento 12**

40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,166 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 13: Preparación de pigmento 13**

45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 14: Preparación de pigmento 14**

50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,50 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 15: Preparación de pigmento 15**

55 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

60

**Ejemplo 16: Preparación de pigmento 16**

65 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,70 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,250 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 17: Preparación de pigmento 17**

5 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 18: Preparación de pigmento 18**

10 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 19: Preparación de pigmento 19**

15 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,55 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,15 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 20: Preparación de pigmento 20**

20 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 21: Preparación de pigmento 21**

25 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 22: Preparación de pigmento 22**

30 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 23: Preparación de pigmento 23**

35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,55 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,15 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 24: Preparación de pigmento 24**

40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 25: Preparación de pigmento 25**

45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,10 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 26: Preparación de pigmento 26**

50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,10 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 27: Preparación de pigmento 27**

55 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,55 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,10 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

60

65

**Ejemplo 28: Preparación de pigmento 28**

5 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,10 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 29: Preparación de pigmento 29**

10 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 30: Preparación de pigmento 30**

15 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 31: Preparación de pigmento 31**

20 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,30 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,55 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,15 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 32: Preparación de pigmento 32**

25 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,80 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,150 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

30

**Ejemplo 33: Preparación de pigmento 33**

35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 34: Preparación de pigmento 34**

40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 35: Preparación de pigmento 35**

45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 36: Preparación de pigmento 36**

50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 37: Preparación de pigmento 37**

55 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

60

**Ejemplo 38: Preparación de pigmento 38**

65 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 39: Preparación de pigmento 39**

5 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 40: Preparación de pigmento 40**

10 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 41: Preparación de pigmento 41 (no de acuerdo con la invención)**

15 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,047 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 42: Preparación de pigmento 42 (no de acuerdo con la invención)**

20 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,047 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 43: Preparación de pigmento 43 (no de acuerdo con la invención)**

25 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,047 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

30

**Ejemplo 44: Preparación de pigmento 44 (no de acuerdo con la invención)**

35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,047 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 45: Preparación de pigmento 45**

40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 46: Preparación de pigmento 46**

45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 47: Preparación de pigmento 47**

50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,45 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 48: Preparación de pigmento 48**

55 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,88 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,07 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

60

**Ejemplo 49: Preparación de pigmento 49**

65 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 50: Preparación de pigmento 50**

5 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 51: Preparación de pigmento 51**

10 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,49 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 52: Preparación de pigmento 52**

15 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 53: Preparación de pigmento 53**

20 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 54: Preparación de pigmento 54**

25 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

30

**Ejemplo 55: Preparación de pigmento 55**

35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,49 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 56: Preparación de pigmento 56**

40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 57: Preparación de pigmento 57**

45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,02 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 58: Preparación de pigmento 58**

50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,02 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 59: Preparación de pigmento 59**

55 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,49 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,02 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

60

**Ejemplo 60: Preparación de pigmento 60**

65 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,02 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 61: Preparación de pigmento 61**

5 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 62: Preparación de pigmento 62**

10 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,65 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,28 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 63: Preparación de pigmento 63**

15 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,49 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,48 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 64: Preparación de pigmento 64**

20 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,92 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,03 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobre(II).

**Ejemplo 65: Preparación de pigmento 65**

25 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

30

**Ejemplo 66: Preparación de pigmento 66**

35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 67: Preparación de pigmento 67**

40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 68: Preparación de pigmento 68**

45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 69: Preparación de pigmento 69**

50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 70: Preparación de pigmento 70**

55 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

60

**Ejemplo 71: Preparación de pigmento 71**

65 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 72: Preparación de pigmento 72**

5 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de hierro(II).

**Ejemplo 73: Preparación de pigmento 73**

10 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,23 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 74: Preparación de pigmento 74**

15 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,23 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 75: Preparación de pigmento 75**

20 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,23 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 76: Preparación de pigmento 76**

25 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,23 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de aluminio(III).

**Ejemplo 77: Preparación de pigmento 77**

30 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 78: Preparación de pigmento 78**

35 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 79: Preparación de pigmento 79**

40 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,25 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,40 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 80: Preparación de pigmento 80**

45 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,05 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II), 0,60 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II) y 0,35 mol de una solución a aprox. el 20 % de cloruro de cobalto(II).

**Ejemplo 81: Preparación de pigmento 81**

50 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,933 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,067 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

**Ejemplo 82: Preparación de pigmento 82**

55 Se añadió gota a gota una mezcla de 0,667 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,333 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

60

**Ejemplo 83: Preparación de pigmento 83**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,400 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,600 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

5

**Ejemplo 84: Preparación de pigmento 84**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,067 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,933 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

10

**Ejemplo 85: Preparación de pigmento 85**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,941 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,059 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

15

**Ejemplo 86: Preparación de pigmento 86**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,706 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,294 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

20

**Ejemplo 87: Preparación de pigmento 87**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,353 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,647 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

25

**Ejemplo 88: Preparación de pigmento 88**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,059 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,941 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

30

**Ejemplo 89: Preparación de pigmento 89**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,946 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,054 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

35

**Ejemplo 90: Preparación de pigmento 90**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,699 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,301 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

40

**Ejemplo 91: Preparación de pigmento 91**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,481 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,516 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

45

**Ejemplo 92: Preparación de pigmento 92**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,054 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,946 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

50

**Ejemplo 93: Preparación de pigmento 93**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,948 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,052 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

55

**Ejemplo 94: Preparación de pigmento 94**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,699 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,301 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

60

**Ejemplo 95: Preparación de pigmento 95**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,505 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,495 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

65



**Ejemplo 96: Preparación de pigmento 96**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,052 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,948 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

**Ejemplo 97: Preparación de pigmento 97**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,923 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,077 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

**Ejemplo 98: Preparación de pigmento 98**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,615 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,385 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

**Ejemplo 99: Preparación de pigmento 99**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,385 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,615 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

**Ejemplo 100: Preparación de pigmento 100**

Se añadió gota a gota una mezcla de 0,077 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de níquel(II) y 0,923 mol de una solución a aprox. el 30 % de cloruro de cinc(II).

**Determinación de la intensidad de color en PVC**

Los pigmentos 1 a 100 preparados según los ejemplos 1 a 100 se sometieron en cada caso a una determinación de la intensidad de color según los siguientes procedimientos. Los resultados están expuestos en la tabla 1.

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.

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<sup>-1</sup> y 18 min<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> y 24 min<sup>-1</sup> 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.

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).

Tabla 1: (los pigmentos 41-44 son no de acuerdo con la invención)

	Estado	Relación molar de Ni/Zn	% de intensidad de color
<b>Pigmento 1:</b>	de acuerdo con la invención	<b>14,0:1</b>	<b>121</b>
<b>Pigmento 2:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,0:1</b>	<b>124</b>
<b>Pigmento 3:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,667:1</b>	<b>123</b>
<b>Pigmento 4:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,071:1</b>	<b>122</b>
<b>Pigmento 5:</b>	de acuerdo con la invención	<b>14,0:1</b>	<b>125</b>
<b>Pigmento 6:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,0:1</b>	<b>124</b>
<b>Pigmento 7:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,667:1</b>	<b>123</b>
<b>Pigmento 8:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,071:1</b>	<b>126</b>
<b>Pigmento 9:</b>	de acuerdo con la invención	<b>14,0:1</b>	<b>125</b>
<b>Pigmento 10:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,0:1</b>	<b>126</b>
<b>Pigmento 11:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,667:1</b>	<b>127</b>
<b>Pigmento 12:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,071:1</b>	<b>125</b>
<b>Pigmento 13:</b>	de acuerdo con la invención	<b>14,0:1</b>	<b>124</b>

<b>Pigmento 14:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,0:1</b>	<b>126</b>
<b>Pigmento 15:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,667:1</b>	<b>125</b>
<b>Pigmento 16:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,071:1</b>	<b>126</b>
<b>Pigmento 17:</b>	de acuerdo con la invención	<b>16,0:1</b>	<b>116</b>
<b>Pigmento 18:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,4:1</b>	<b>116</b>
<b>Pigmento 19:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,545:1</b>	<b>114</b>
<b>Pigmento 20:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,063:1</b>	<b>116</b>
<b>Pigmento 21:</b>	de acuerdo con la invención	<b>16,0:1</b>	<b>115</b>
<b>Pigmento 22:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,4:1</b>	<b>115</b>
<b>Pigmento 23:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,545:1</b>	<b>119</b>
<b>Pigmento 24:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,063:1</b>	<b>118</b>
<b>Pigmento 25:</b>	de acuerdo con la invención	<b>16,0:1</b>	<b>115</b>
<b>Pigmento 26:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,4:1</b>	<b>116</b>
<b>Pigmento 27:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,545:1</b>	<b>117</b>
<b>Pigmento 28:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,063:1</b>	<b>118</b>
<b>Pigmento 29:</b>	de acuerdo con la invención	<b>16,0:1</b>	<b>117</b>
<b>Pigmento 30:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,4:1</b>	<b>116</b>
<b>Pigmento 31:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,545:1</b>	<b>115</b>
<b>Pigmento 32:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,063:1</b>	<b>116</b>
<b>Pigmento 33:</b>	de acuerdo con la invención	<b>17,6:1</b>	<b>111</b>
<b>Pigmento 34:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>110</b>
<b>Pigmento 35:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,938:1</b>	<b>109</b>
<b>Pigmento 36:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,057:1</b>	<b>111</b>
<b>Pigmento 37:</b>	de acuerdo con la invención	<b>17,6:1</b>	<b>110</b>
<b>Pigmento 38:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>111</b>
<b>Pigmento 39:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,938:1</b>	<b>109</b>
<b>Pigmento 40:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,057:1</b>	<b>111</b>
<b>Pigmento 41:</b>		<b>17,6:1</b>	<b>111</b>
<b>Pigmento 42:</b>		<b>2,321:1</b>	<b>112</b>
<b>Pigmento 43:</b>		<b>0,938:1</b>	<b>113</b>
<b>Pigmento 44:</b>		<b>0,057:1</b>	<b>111</b>
<b>Pigmento 45:</b>	de acuerdo con la invención	<b>17,6:1</b>	<b>109</b>
<b>Pigmento 46:</b>	de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>112</b>
<b>Pigmento 47:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,938:1</b>	<b>112</b>
<b>Pigmento 48:</b>	de acuerdo con la invención	<b>0,057:1</b>	<b>107</b>
<b>Pigmento 49:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>18,4:1</b>	<b>97</b>
<b>Pigmento 50:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>99</b>
<b>Pigmento 51:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,021:1</b>	<b>98</b>
<b>Pigmento 52:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,054:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 53:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>18,4:1</b>	<b>98</b>
<b>Pigmento 54:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>99</b>
<b>Pigmento 55:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,021:1</b>	<b>98</b>
<b>Pigmento 56:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,054:1</b>	<b>99</b>
<b>Pigmento 57:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>18,4:1</b>	<b>95</b>
<b>Pigmento 58:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 59:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,021:1</b>	<b>99</b>
<b>Pigmento 60:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,054:1</b>	<b>99</b>
<b>Pigmento 61:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>18,4:1</b>	<b>95</b>
<b>Pigmento 62:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 63:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,021:1</b>	<b>97</b>
<b>Pigmento 64:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,054:1</b>	<b>95</b>
<b>Pigmento 65:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>12,0:1</b>	<b>94</b>
<b>Pigmento 66:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,6:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 67:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,625:1</b>	<b>93</b>
<b>Pigmento 68:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,083:1</b>	<b>95</b>
<b>Pigmento 69:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>12,0:1</b>	<b>94</b>
<b>Pigmento 70:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,6:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 71:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,625:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 72:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,083:1</b>	<b>93</b>
<b>Pigmento 73:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>12,0:1</b>	<b>95</b>
<b>Pigmento 74:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,6:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 75:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,625:1</b>	<b>93</b>
<b>Pigmento 76:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,083:1</b>	<b>95</b>

<b>Pigmento 77:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>12,0:1</b>	<b>96</b>
<b>Pigmento 78:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,6:1</b>	<b>95</b>
<b>Pigmento 79:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,625:1</b>	<b>93</b>
<b>Pigmento 80:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,083:1</b>	<b>95</b>
<b>Pigmento 81:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>14,0:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 82:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,0:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 83:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,667:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 84:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,071:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 85:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>16,0:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 86:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,4:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 87:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,545:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 88:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,063:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 89:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>17,6:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 90:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 91:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,938:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 92:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,057:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 93:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>18,4:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 94:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>2,321:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 95:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,021:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 96:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,054:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 97:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>12,0:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 98:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>1,6:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 99:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,625:1</b>	<b>100</b>
<b>Pigmento 100:</b>	no de acuerdo con la invención	<b>0,083:1</b>	<b>100</b>

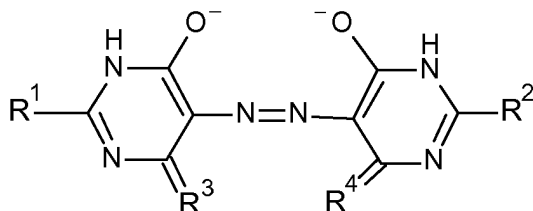
Conclusión: Tal como es evidente a partir de la tabla 1, todos los pigmentos de acuerdo con la invención presentan intensidades de color elevadas. Esto significa que estos pigmentos con respecto a pesos iguales consiguen densidades ópticas más altas que los pigmentos no de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

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

5 a) al menos tres 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)

en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan OH, NH<sub>2</sub> o NHR<sup>5</sup>,

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan =O o =NR<sup>5</sup>,

15 R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, e

- iones Ni<sup>2+</sup> o bien Zn<sup>2+</sup> y al menos otro ión metálico Me,

en donde

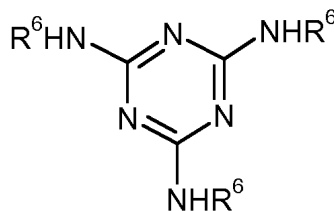
Me representa un ión metálico 2- o 3-valente seleccionado de la serie Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>,

20 con la condición de que la cantidad de iones Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> juntos asciende a del 70 % en moles a menos del 95 % en moles y la cantidad de iones metálicos Me a más del 5 % en moles al 30 % en moles,, en cada caso con respecto a un mol de todos los iones metálicos en el pigmento azoico metálico,

y

25 en donde la relación molar de iones Zn<sup>2+</sup> con respecto a Ni<sup>2+</sup> en el pigmento azoico metálico asciende a de 92:5 a 5:92, preferentemente a de 70:10 a 10:70 y de manera especialmente preferente a de 60:25 a 25:60, y

b) al menos un compuesto de fórmula (II)



(II)

30 en la que

R<sup>6</sup> representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que está eventualmente mono- o polisustituido con OH.

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

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

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan OH,

40 y

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan =O,

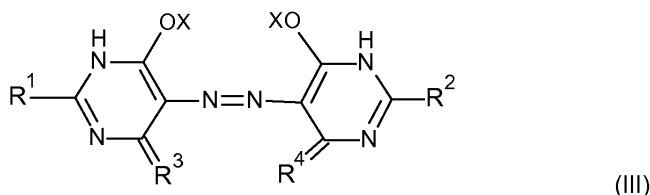
y en la fórmula (II)

R<sup>6</sup> representa hidrógeno.

45 4. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **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).

5. Pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** tienen una superficie específica de 50 a 200 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 80 a 160 m<sup>2</sup>/g y de manera muy especialmente preferente de 100 a 150 m<sup>2</sup>/g.

5 6. Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos metálicos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** un compuesto de fórmula (III), o sus tautómeros,



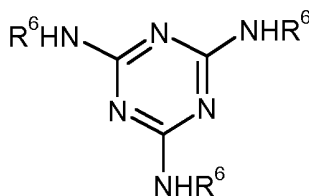
10 en la que

X representa un ión de metal alcalino, preferentemente representa un ión sodio o potasio,  
 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan OH, NH<sub>2</sub> o NHR<sup>5</sup>,  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan =O o =NR<sup>5</sup>,

15 y

R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

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



(II)

25 en la que R<sup>6</sup> representa hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que eventualmente está mono- o polisustituido con OH,

se hace reaccionar simultáneamente o sucesivamente con al menos una sal de níquel y al menos una sal de cinc y con al menos otra sal metálica de la serie de las sales de Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>, en donde por mol de compuesto de fórmula (III) se usan de 0,05 a 0,9 moles al menos de una sal de níquel, de 0,05 a 0,9 moles al menos de una sal de cinc y más de 0,05 moles a 0,3 moles al menos de una sal metálica de la serie mencionada anteriormente, y la suma de la cantidad molar de todas las sales metálicas usadas asciende al 100 % en moles.

35 7. Preparaciones de pigmentos que contienen al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 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.

8. Preparación de pigmentos de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada por que** contiene como pigmento adicional C.I. Pigmento Green 36 y/o C.I. Pigmento Green 58.

40 9. Procedimiento para la preparación de una preparación de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizado por que** al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 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.

45 10. Uso de un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 para la preparación de preparaciones de pigmentos.

50 11. Uso de un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o de una preparación de pigmentos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 7 a 8 para la coloración de tintas para inyección de tinta, filtros de color para pantallas de cristal líquido, tintas de impresión, pinturas al temple o

5 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.

10 12. Filtro de color, fotolaca, tinta de impresión o pantalla de cristal líquido que contiene al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o una preparación de pigmentos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 7 a 8.

15 13. Fotolaca que contiene al menos un pigmento azoico metálico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, o una preparación de pigmentos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 7 a 8, 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.

14. 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 13 sobre un sustrato, b) iluminar por medio de fotomáscara, c) curar y d) desarrollar para la obtención de filtros de color coloreados acabados.