



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 831**

51 Int. Cl.:

C09B 5/62 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701347 .6**

96 Fecha de presentación : **04.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1716208**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2006**

54 Título: **Pigmentos de perileno negros.**

30 Prioridad: **11.02.2004 DE 10 2004 007 382**
30.11.2004 DE 10 2004 057 876

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.05.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Erk, Peter;**
Stohr, Andreas;
Böhm, Arno;
Kurtz, Walter;
Mizuguchi, Jin y
Sens, Benno

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

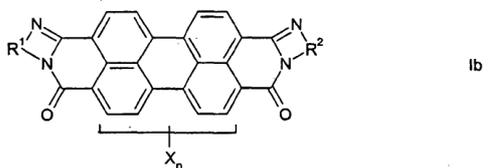
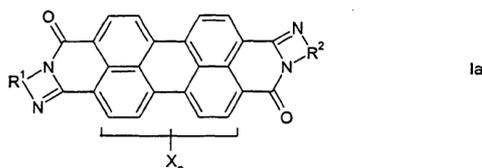
ES 2 359 831 T3

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 de perileno negros

5 La presente invención se refiere a pigmentos negros de perileno, que contienen uno de los isómeros de la fórmula la o lb



en las cuales las variables tienen el siguiente significado:

R¹, R² son independientemente uno de otro fenileno, naftileno o piridileno, el cual puede estar en cada caso sustituido una o varias veces por alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, hidroxilo, nitro y/o halógeno;

10 X es halógeno;

n es 0 a 4,

o contienen una mezcla de ambos isómeros y en un esmalte de secado al horno de alquid/melamina exhiben un valor negro ≥ 210.

15 Además, la invención se refiere a la producción de pigmentos de perileno y su empleo para el coloreado de materiales orgánicos e inorgánicos de alto peso molecular de origen natural o sintético, en particular de lacas, colores para impresión, tintas, tintas secas, polímeros, materiales de cobertura, artículos plásticos, vidrios, sistemas de placas de silicatos y compuestos orgánicos-inorgánicos, así como materiales de cuero y tipo cuero, como materiales generadores de carga para la electrofotografía y como componentes de la matriz negra en visualizadores de CL así como para la producción de preparaciones de pigmentos a base de agua, polímeros o ceras de polímero.

20 Finalmente, la invención se refiere a sinergistas de pigmentos de las fórmulas la' y/o lb'.

Para el coloreado de negro de lacas, colores de impresión, plásticos, vidrios, cuero o también otros materiales, se emplean comúnmente los pigmentos negros, hollín, negro anilina, negro de óxido de hierro, negro de óxido de cromo o mezclas colorantes tricrómicas.

25 Los colorantes pigmentarios antes mencionados absorben luz con longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano, por consiguiente también la radiación solar infrarroja y caliente. Por esto, los materiales que están coloreados con estos pigmentos negros se calientan muy fuertemente bajo la radiación solar directa. Si se emplean estos pigmentos negros convencionales como colorantes en revestimientos para componentes electrónicos como en la matriz negra en visualizadores de CL, obtiene por ello este revestimiento además una cierta conductividad eléctrica inherente, la cual influye negativamente en la capacidad funcional del componente electrónico.

30 Concretamente, las mezclas colorantes tricrómicas no exhiben ni la desfavorable absorción en el infrarrojo ni alta conductividad eléctrica, sin embargo como compuestos de bajo peso molecular bajan la migración en el medio de aplicación y muestran baja compatibilidad con muchos materiales de matriz (por ejemplo poliolefinas corrientes o lacas a base de agua), de modo que las posibilidades de empleo se ven fuertemente limitadas.

35 En los últimos años se ha elevado fuertemente la demanda de colorantes negros, en particular pigmentos negros, que para muchos campos de aplicación no exhiban las mencionadas propiedades desfavorables.

A modo de ejemplo se mencionan revestimientos negros con elevada resistencia eléctrica para componentes electrónicos, lacas y revestimientos negros para el campo de los automóviles y construcción, los cuales bajo la radiación solar no se calientan o lo hacen sólo levemente, películas protectoras del suelo y protectoras para la agricultura con bajo autocalentamiento, filtros ópticos y componentes activos transparentes al IR para la impresión de seguridad y sistemas de protección contra copia.

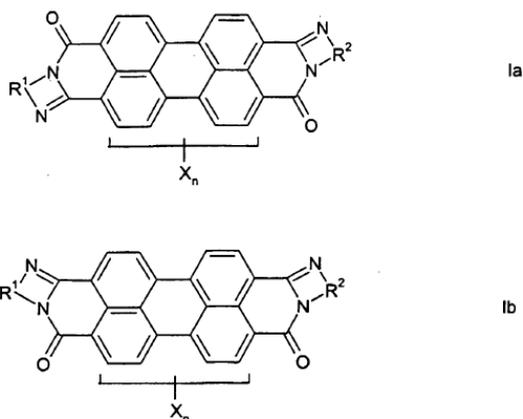
Otra aplicación interesante representa la soldadura por radiación láser de partes y láminas plásticas. Por esto las partes plásticas que son coloreadas con los pigmentos negros comunes en el mercado, no pueden ser empleadas puesto que la luz láser incidente, cuya longitud de onda está normalmente en el rango del infrarrojo cercano (por ejemplo a 808, 940 o 1064 nm), es absorbida completamente por estos pigmentos sobre la superficie de la pieza de trabajo que va a ser irradiada, no se alcanza la zona de unión ubicada profundamente sobre la pieza de trabajo que esta ubicada debajo y por consiguiente no se induce en esta zona el proceso de fundido necesario para la creación de una unión mecánicamente estable.

Entretanto son obtenibles los pigmentos negros a base de perileno (C.I. pigmento negro 31 y 32 (N,N'-difeniletilenperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida o bien N,N'-di(p-metoxitoluil)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida), las cuales concretamente son transparentes al infrarrojo cercano, sin embargo cuya banda de absorción está de aproximadamente 650 a 700 nm, de modo que ellas no absorben en la totalidad del rango espectral visible. De allí que estos pigmentos no parecen negro neutro, sino que en particular en la mezcla con blanco exhiben un indeseado tinte verde. Además, en muchos medios de aplicación muestran una elevada solubilidad y una insuficiente estabilidad a la temperatura, lo cual limita fuertemente sus posibilidades de empleo sobre todo en el coloreado de plástico.

En las WO-A-03/10241 y 03/10242 se describen pigmentos de perileno de la fórmula Ib definida al principio así como mezclas de pigmentos de las fórmulas Ia y Ib ($R^1, R^2 =$ fenileno; $n = 0$), los cuales sin embargo se diferencian en sus propiedades físicas de los pigmentos acordes con la invención. Así los pigmentos producidos mediante calcinación seca muestran sólo un valor negro insuficiente (es decir valores de negro ≤ 200), por lo que los **colores negros de tono puro** obtenidos con ellos muestran un claro tinte verde o marrón. Además estos pigmentos son muy difícilmente dispersables, es decir se pueden distribuir en el medio de empleo sólo bajo aplicación de energía y sólo de modo incompleto, lo cual influye negativamente en la transparencia y homogeneidad de los colorantes obtenidos.

De allí que la invención basó su objetivo en remediar las mencionadas desventajas y poner a disposición pigmentos negros de alto valor negro, transparentes al infrarrojo cercano, con ventajosas propiedades de aplicación.

De acuerdo con ello se encontraron pigmentos negros de perileno, que contienen uno de los isómeros de la fórmula Ia o Ib



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

R^1, R^2 independientemente uno de otro 1,2-fenileno, 1,8-, 1,2 o 2,3-naftileno o 2,3- o 3,4-piridileno, el cual puede estar sustituido una o varias veces por alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , hidroxilo, nitro y/o halógeno, en particular ambos fenileno o naftileno, los cuales en cada caso preferiblemente no están sustituidos;

X halógeno, en particular cloro o bromo;

n 0 a 4,

o una mezcla de ambos isómeros y en un esmalte de secado al horno de alquid/melamina exhiben un valor negro \geq 210.

En ello, el concepto "mezcla" debería incluir mezclas físicas como también preferiblemente soluciones sólidas (cristales mixtos) de los compuestos la y lb.

- 5 Los radicales fenileno, naftileno y piridileno R^1 y R^2 en las fórmulas la y lb pueden estar sustituidos una o varias veces por alquilo C_1-C_{12} , en particular alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_6 , sobre todo alcoxi C_1-C_4 , hidroxí, nitro y/o halógeno, en particular cloro o bromo.

Sin embargo, preferiblemente los radicales fenileno, naftileno y piridileno son no sustituidos, donde se prefieren los radicales fenileno y naftileno y se prefieren particularmente los radicales naftileno.

- 10 Los pigmentos de perileno absorben en la totalidad del rango espectral visible y se distinguen con ello por su elevado valor negro, es decir en un esmalte de secado al horno alquid/melamina por un valor negro \geq 210, preferiblemente \geq 230. De modo correspondiente resultan colores neutros de tono puro de color negro profundo. En la mezcla con blanco se obtienen colores de matiz gris neutro (por ejemplo pigmentos de perileno la/lb con $R^1 = R^2 =$ naftileno) a colores ligeramente a notoriamente azulados (por ejemplo pigmentos de perileno la/lb con $R^1 = R^2 =$ fenileno). Evidentemente los colorantes pueden ser matizados de manera común mediante pequeñas cantidades de pigmentos orgánicos o inorgánicos, los cuales pueden ser añadidos durante la formación del pigmento, ya en la síntesis del pigmento o antes del formado del pigmento de perileno.

Los pigmentos de perileno acordes con la invención son transparentes en el rango del infrarrojo cercano, de modo correspondiente la transmitancia es en general $> 80\%$.

- 20 Por regla general ellos exhiben un tamaño primario de partícula ≤ 800 nm, preferible ≤ 500 nm, de modo particularmente preferido ≤ 200 nm y son fácilmente dispersados, es decir ellos exhiben por ejemplo en el coloreado de plásticos una dureza de dispersión $DH < 5$ según DINA 53775, hoja 7.

Ellos puede ser producidos de modo ventajoso según el método asimismo acorde con la invención, el cual se caracteriza porque el pigmento crudo obtenido durante la síntesis es sometido a

- 25 a) un desmenuzamiento y en caso de desearse a una cristalización en medio líquido o
b) un desmenuzamiento bajo simultánea recristalización.

La producción de los pigmentos crudos empleados en la producción de los pigmentos de perileno acordes con la invención puede ocurrir por métodos conocidos mediante condensación de dianhídrido de ácido perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico con la correspondiente diamina aromática a temperatura elevada (por ejemplo 150 a 250°C) en un solvente orgánico de alto punto de fusión, como nitrobenzenceno, tri- y diclorobenceno, α -cloronaftaleno, quinolina, tetralina, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, etilenglicol, ácido acético y derivados cíclicos de urea, o en agua (por ejemplo CH 373 844, GB 972 485, JP-A-07-157 681).

- 30 En ello, la reacción ocurre en dos etapas. En la primera etapa reacciona sólo uno de los dos grupos amino hasta dar la correspondiente diimida, el cierre del anillo ocurre en la segunda etapa de reacción después de largo calentamiento y puede ser acelerado por la adición de un catalizador, como cloruro de cinc, acetato del cinc, óxido de cinc, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido p-toluensulfónico o un amina, como por ejemplo piperazina.

- 40 De modo particularmente ventajoso en la formación del pigmento pueden emplearse los pigmentos crudos, los cuales son obtenidos según el método asimismo acorde con la invención mediante condensación de dianhídrido de ácido perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico con una orto o bien peri-diamina aromática, la cual exhibe un radical arileno R^1 o R^2 y en caso de desearse radicales X (por consiguiente por ejemplo 1,2-fenileno, 1,2-, 2,3- y 1,8-naftileno) y subsiguiente formación de ciclo, el cual se caracteriza porque la condensación y formación de ciclo son realizadas en fenol o compuesto heteroaromático no anillado que contiene nitrógeno, como medio de reacción.

- 45 Como compuestos heteroaromáticos, no anillados que contienen nitrógeno son también adecuados en particular aquellos compuestos heteroaromáticos que como heteroátomos solo contienen átomos de nitrógeno, sin embargo pueden emplearse también aquellos compuestos heteroaromáticos que, aparte de átomos de nitrógeno, contienen átomos de oxígeno o átomos de azufre, como oxazol, isoxazol, tiazol e isotiazol.

- 50 Son ejemplos de tales compuestos heteroaromáticos piridina, pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,4- y 1,2,3-triazol y tetrazol. En los compuestos heteroaromáticos que contienen más de un átomo de nitrógeno, puede reemplazarse el átomo de hidrógeno de la función N-H por ejemplo por un radical saturado o insaturado alifático o cicloalifático, sobre todo un radical alquilo C_1-C_6 . Además pueden también sustituirse los átomos de carbono presentes en los anillos por

estos radicales, átomos de halógeno o grupos nitro. Son ejemplos de tales compuestos adecuados 1-metil- y 1-etilimidazol.

Son compuestos heteroaromáticos particularmente preferidos imidazol y 1-metilimidazol.

5 Evidentemente pueden emplearse como medio de reacción también mezclas de los compuestos heteroaromáticos no anillados que contienen nitrógeno.

10 La condensación y sobre todo la formación de ciclo transcurren en estos medios de reacción esencialmente de modo más fácil que en los solventes empleados en los métodos conocidos, de modo que pueden elegirse temperaturas de reacción en el rango de 130 a 195°C, en particular 150 a 190°C, sin tener que aceptar prolongados tiempos de reacción. Así, los tiempos de reacción para el método acorde con la invención están en aproximadamente 3 a 8 h.

Por regla general se emplean 1,5 a 10 g, preferiblemente 2 a 5 g, de fenol o compuesto heteroaromático no anillado que contiene nitrógeno por cada g de pigmento de perileno.

La relación molar de los reactantes diamina aromática y anhídrido de ácido perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico está en general en 2 : 1 a 3:1, preferiblemente en 2,1 : 1 a 2,4 : 1.

15 En caso de desearse, durante la síntesis en fenol puede añadirse a la mezcla de reacción uno de los catalizadores arriba mencionados, donde se prefiere la piperazina. Comúnmente las cantidades empleadas ascienden entonces a 0,1 a 1,35 mol de catalizador por cada mol de producto. En la síntesis en un compuesto heteroaromático no anillado, que contiene nitrógeno puede omitirse ventajosamente la adición de un catalizador.

20 En el método acorde con la invención, en la técnica del método para la producción del pigmento crudo de perileno en fenol se procede como sigue:

25 Se coloca un fundido de fenol agitado de aproximadamente 50 a 70°C, se añade dianhídrido de ácido perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico, catalizador y diamina aromática y se mantiene la mezcla por 2 a 8 h a la temperatura deseada de reacción en el rango preferido de 140 a 190°C. Con esto se separa por destilación como azeótropo con fenol el agua de reacción formada. Para la dilución del producto se añade, después de enfriar a aproximadamente 60 a 130°C, un alcohol alifático pequeño, como metanol y se agita adicionalmente por aproximadamente 1 a 2 h a 40 a 65°C.

30 En la producción de los pigmentos crudos de perileno en los compuestos heteroaromáticos, se procede de modo conveniente en la técnica del método de modo que se colocan el dianhídrido de ácido perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico y la diamina aromática en el compuesto heteroaromático, se calienta a la temperatura de reacción deseada de 130 a 195°C y se elimina el agua de reacción formada por ejemplo mediante separación de la mezcla de reacción.

El aislamiento del pigmento crudo de perileno puede ocurrir a continuación en ambos casos como es común mediante separación por filtración, lavado y secado.

35 Los pigmentos crudos obtenidos en la síntesis acorde con la invención y también en los métodos conocidos de producción surgen en diferente forma dependiendo de los radicales R¹ y R² presentes y el solvente empleado.

De este modo, en la síntesis acorde con la invención en fenol o un compuesto heteroaromático no anillado que contiene nitrógeno, se obtienen pigmentos de perileno, en los cuales R¹ y R² significan fenileno y n = 0 por regla general en forma de cristales grandes, más que todo en forma muy heterogénea o también como polvo parcialmente amorfo.

40 Sin embargo ya en la síntesis acorde con la invención, por regla general se forman pigmentos de perileno en forma pigmentaria, en los cuales R¹ y R² significan naftileno y n = 0, por consiguiente en un tamaño de cristal de < 1 µm..

45 Una forma particularmente adecuada de operar para la variante a) del método acorde con la invención arriba mencionado, para la producción del pigmento de perileno acorde con la invención consiste en que primero que todo el pigmento crudo es sometido a una molienda en seco en ausencia o presencia de una sal como adyuvante de molienda y luego se somete a una recristalización en un solvente orgánico, en caso de desearse en mezcla con agua, en caliente.

Para la molienda en seco son adecuados por ejemplo los molinos de esferas, molinos oscilantes, molinos planetarios y molinos de bola agitada. Son cuerpos de molienda adecuados por ejemplo esferas de acero, perlas de

silicio/aluminio/zirconio, perlas de vidrio y esferas de ágata, las cuales exhiben comúnmente un diámetro en el rango de 0,1 a 5 cm.

5 Si durante la síntesis los pigmentos resultan en forma pigmentaria, mayormente basta una molienda enérgica en polvo, por ejemplo una molienda en un molino de chorro, para la transformación en una forma utilizable de aplicación técnica, y puede omitirse la subsiguiente etapa de recristalización.

Por motivos de seguridad puede ser ventajoso ejecutar la molienda bajo atmósfera de gas inerte.

10 Puede llevarse a cabo la molienda en seco también en forma de una molienda en sal. Como coadyuvantes de molienda se emplean en ello sales inorgánicas solubles en agua, que tienen una solubilidad en agua de por lo menos 10 g/100 ml. Son sales preferidas por ejemplo sulfato de aluminio, sulfato de sodio, carbonato de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio y cloruro de sodio, con o sin agua de cristalización donde se prefieren particularmente sulfato de sodio, cloruro de potasio y cloruro de sodio. Para la eliminación de la sal, se mezcla en agua el material que se va a moler, se separa por filtración y se lava.

En caso de desearse, el material obtenido durante la molienda con esferas de acero, puede ser sometido a un postratamiento con ácido clorhídrico para la eliminación de residuos eventualmente presentes de hierro.

15 Preferiblemente se muele por el tiempo necesario para que el material que va a ser molido exhiba un tamaño promedio de partícula primaria < 30 nm.

Como medio líquido para la subsiguiente recristalización puede emplearse una multiplicidad de solventes orgánicos.

20 Son solventes adecuados por ejemplo alcoholes, éteralcoholes, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas, ésteres, hidrocarburos así como los hidrocarburos heteroaromáticos no anillados que contienen nitrógeno empleados para la producción de pigmentos crudos en el método acorde con la invención. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de estos solventes.

Como ejemplos de solventes particularmente adecuados se mencionan en detalle, aparte de los compuestos heteroaromáticos no anillados que contienen nitrógeno arriba enumerados:

25 alcoholes alifáticos y aralifáticos, monovalente o polivalentes con hasta 10 átomos de C, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, tert.-butanol, amilalcohol, isoamilalcohol, hexanol, isohexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, ciclohexanol, metilciclohexanol, bencilalcohol y 2-feniletanol;

mono- y di-C₂-C₃-alquilenglicolmono-C₁-C₄-alquiléteres, como etilenglicolmonometil-, -etil- y -butiléter y dietilenglicolmonometil- y -etiléter;

30 éteres alifáticos acíclicos y cíclicos con hasta 10 átomos de C, como dipropiléter, diisopropiléter, dibutiléter, diisobutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, dietilenglicoldimetil- y -dietiléter;

cetonas cíclicas y acíclicas alifáticas y aralifáticas con hasta 10 átomos de C, como acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilbutilcetona, dietilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, ciclopentanona, ciclohexanona, metilciclohexanona, acetofenona y propiofenona;

35 ácidos carboxílicos alifáticos con hasta 4 átomos de C, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico;

amidas y alquilamidas C₁-C₄ de ácidos carboxílicos alifáticos con hasta 4 átomos de C, como formamida, N,N-dimetil y N,N-dietilformamida, N,N-dimetil- y N,N-dietilacetamida, N,N-dimetil- y N,N-dietilpropionamida y N-metilpirrolidona;

40 ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos con en total hasta 12 átomos de C, como dimetilester de ácido ftálico y dietilester de ácido ftálico;

45 hidrocarburos alicíclicos y aromáticos, como ciclohexano, benceno, tolueno, xileno (todos los isómeros), mesitileno (todos los isómeros), etilbenceno, clorobenceno, o-diclorobenceno, triclorobenceno, nitrobenceno, fenol, naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno y quinolina.

Para recristalización se emplean preferiblemente los solventes que se dejan eliminar fácilmente durante la elaboración, por ejemplo mediante lavado con agua, dado el caso mediante adición de ácido, destilación del azeótropo con agua, destilación con vapor de agua o mediante secado del producto total (por ejemplo mediante separación por destilación del solvente).

- 5 De modo particularmente preferido se emplean aquellos solventes que tienen un punto de ebullición de $\leq 150^{\circ}\text{C}$ y que se evaporan sin descomponerse y sin dejar residuo, como por ejemplo alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_5$, cetonas, como metilacetona, éteres, como tetrahidrofurano y dioxano, e hidrocarburos, como ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y clorobenceno, y sus mezclas, donde se prefieren de modo muy particular xileno y tolueno.

- 10 Otros ejemplos particularmente preferidos de los solventes de recristalización son los compuestos heteroaromáticos no anillados, que contienen nitrógeno, empleados para la síntesis de los pigmentos.

En ello son particularmente preferidas las mezclas de solventes orgánicos y agua.

En general la cantidad de solvente no es crítica y puede variar entre amplios límites. Por regla general se emplean 3 a 20 g, preferiblemente 4 a 15 g de solvente por cada g de material que va a ser molido.

Comúnmente se hace la recristalización a una temperatura de 25 a 260°C , en particular 60 a 180°C .

- 15 La recristalización puede ocurrir bajo dispersión del material que va a ser molido en el solvente o también mediante simple permanencia en el solvente del material que va a ser molido. Preferiblemente se agita la mezcla de material que se va a moler y solvente.

La duración de la recristalización depende de la temperatura y del solvente. Por regla general está terminada en 1 a 24 h.

- 20 Una forma de operar particularmente adecuada de la variante b) del método de producción acorde con la invención arriba mencionado, consiste en que se somete a un amasado en caliente el pigmento crudo en presencia de un solvente orgánico que tiene acción de recristalización y una sal inorgánica.

- 25 El amasado es ejecutado preferiblemente en amasadores comunes de doble huso, sin embargo pueden emplearse también amasadores de un huso, mezcladores o extrusores. Asimismo es posible también la combinación intensiva y posterior lavado.

Como sales inorgánicas son adecuadas en ello las sales solubles en agua previamente mencionadas para la molienda seca con sal, en particular por ejemplo cloruro de sodio y sulfato de sodio.

- 30 Comúnmente se emplean sales técnicas con o sin micronización previa. Preferiblemente las sales tienen un tamaño promedio de partícula de 5 a $200\ \mu\text{m}$, particularmente preferido de 10 a $50\ \mu\text{m}$. Además de modo conveniente tienen ellas una solubilidad en el solvente orgánico de tan sólo $\leq 100\ \text{mg/l}$, en particular $\leq 10\ \text{mg/l}$ (en cada caso a 20°C), preferiblemente ellas son allí prácticamente insolubles.

- 35 También el solvente orgánico empleado en el amasado exhibe preferiblemente una solubilidad en agua de por lo menos $10\ \text{g}/100\ \text{ml}$ y puede ser neutro aunque también ácido o básico. Aparte de las categorías de solventes enumerados para la recristalización en la primera variante del método, son adecuados como solventes para el amasado también sulfonas y sulfóxidos. Evidentemente también es posible el empleo de mezclas de solventes.

Como ejemplos de solventes particularmente adecuados se mencionan en detalle:

Etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicolmonobutiléter, metilacetona, ciclohexanona, diacetonalcohol, dimetilformamida, dimetilacetamida, n-metilpirrolidona, acetato de butilo, triacetato de glicerina, sulfolano y dimetilsulfóxido.

- 40 Por regla general, la masa de amasado contiene por cada g de pigmento crudo 0,5 a 2 g, preferiblemente 0,6 a 1 g de solvente orgánico y 1 a 10 g, en particular 3 a 8 g de sal inorgánica.

La temperatura de amasado es en general de 20 a 180°C , preferiblemente 80 a 150°C .

Se elige convenientemente la velocidad del giro de modo que la masa de amasado se mueve de modo homogéneo y bajo corte uniforme.

- 45 La duración del amasado esta comúnmente en 0,5 a 24 h, sobre todo 1 a 8 h.

La sal inorgánica y el solvente orgánico pueden ser lavados con agua después del amasado.

Otra forma de operar para la variante b) del método de producción acorde con la invención arriba mencionado consiste en que el pigmento crudo es sometido a una molienda en húmedo en presencia de un solvente orgánico que tiene acción de recristalización, en caso de desearse en mezcla con agua.

5 De modo ventajoso, la molienda en húmedo puede hacerse en un molino de esferas de agitación.

Como solvente orgánico para la variante a) son adecuados en principio los solventes mencionados, donde se prefieren solventes solubles en agua.

10 Preferiblemente se ejecuta la molienda en húmedo en medios acuosos. En ello, se eligen ventajosamente las cantidades de agua y solvente de modo que el contenido de pigmento de la pasta de molienda está en 20 a 50 % en peso. En ello la fracción de solvente es comúnmente de 1 a 50 % en peso, referido al pigmento crudo.

La temperatura de molienda es en general de 5 a 100°C, preferiblemente 10 a 85°C.

Los pigmentos de perileno acordes con la invención pueden ser producidos también de modo ventajoso según el otro método acorde con la invención, el cual se caracteriza porque el pigmento crudo obtenido en la síntesis es sometido, en caso de desearse después de un desmenuzamiento, a un hinchado en un ácido concentrado.

15 Para esto se agita el pigmento crudo comúnmente por un determinado tiempo en ácido concentrado a una temperatura determinada. El producto es a continuación adicionado sobre agua, después el pigmento precipitado es separado por filtración, lavado, secado y pulverizado.

Aparte de los ácidos orgánicos, como ácido trifluoroacético, son ejemplos de ácidos adecuados en particular los ácidos inorgánicos concentrados, como ácido polifosfórico y sobre todo ácido sulfúrico.

20 Los ácidos empleados exhiben en general una concentración de 50 a 90 % en peso, preferiblemente de 70 a 85 % en peso.

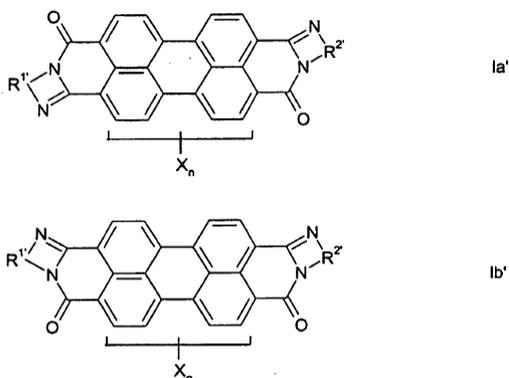
Comúnmente se emplea tanto ácido, que la concentración de pigmento está en 5 a 20 % en peso, en particular en 7 a 15 % en peso.

25 Por regla general se lleva a cabo el hinchamiento a 20 a 100°C, preferiblemente a 30 a 60°C, y se termina en general en 1 a 24 h, sobre todo en 4 a 12 h.

30 Para controlar el tamaño del cristal puede ser ventajoso ejecutar la formación del pigmento, es decir la transformación de pigmento crudo en el pigmento de perileno acorde con la invención, en presencia de sinergistas de pigmento, donde se emplea comúnmente aproximadamente 0,01 a 0,1 g de sinergista por cada g de pigmento. Los sinergistas de pigmento pueden ser adicionados ya en la etapa de desmenuzamiento previo, pero también antes en la etapa de recristalización. Pueden añadirse los sinergistas de pigmentos también ya en la síntesis del pigmento, de modo que aquí ya se influye en la forma de la partícula. Finalmente pueden mezclarse los pigmentos de perileno también antes del empleo con los sinergistas de pigmento.

35 Los sinergistas de pigmentos son compuestos que contienen en su estructura molecular total o parcialmente el cromóforo de pigmento y preferiblemente exhiben grupos ácidos o básicos. En ello la estructura del sinergista de pigmento no tiene que coincidir con la estructura del pigmento en cuya cristalización debería influir. De este modo en el presente caso podrían emplearse no sólo sinergistas de pigmento a base de la estructura de perileno, sino por ejemplo también los mismos a base de la estructura de ftalocianina de cobre.

Los sinergistas de pigmentos particularmente adecuados y así mismo acordes con la invención pueden basarse en uno o ambos isómeros de la fórmula Ia' o Ib'



en la cual las variables en el siguiente significado:

- 5 $R^1, R^2,$ independientemente uno de otro fenileno, naftileno o piridileno, los cuales están sustituidos una o varias veces por $-COO^- M^+$, $-COOR^3$, $-CONR^3R^4$, $-COO^- N^+R^3R^4R^5R^6$, $-SO_2NR^3R^4$, $-CH_2NR^3R^4$, $-CH_2N^+R^3R^4R^5R^6$, R^3-COO^- y/o $-CH_2R^7$ y adicionalmente pueden estar sustituidos una o varias veces por alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , hidroxilo, nitro y/o halógeno;
- 10 R^3, R^4, R^5, R^6 independientemente uno de otro hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} o alquenilo C_2-C_{12} , cuyas cadenas de carbono en cada caso pueden estar interrumpidas por uno o varios grupos $-O-$, $-S-$, $-NR^8-$, $-CO-$ o $-SO_2-$ y/o que pueden estar sustituidos una o varias veces por hidroxilo, halógeno, arilo, alcoxi C_1-C_4 y/o acetilo; cicloalquilo C_3-C_8 cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos $-O-$, $-S-$, $-NR^8-$ o $-CO-$ y/o puede estar sustituida por acetilo;
- 15 R^7 ftalimidilo;
- R^8 hidrógeno o alquilo C_1-C_8 ;
- M^+ hidrógeno o un catión metálico, en particular un catión metálico alcalino, sobre todo sodio o potasio;
- X halógeno, en particular cloro o bromo;
- n 0 a 4.

20 Además, como sinergistas de pigmentos son adecuados los compuestos de la fórmula 1a' y/o 1b' que están sustituidos en los radicales R^1 y R^2 por grupos ácido sulfónico, los cuales pueden estar presentes como sal. En la US-A-2004/0215015 se describe el empleo de estos compuestos para sistemas cristalinos líquidos.

25 La presencia de sinergistas de pigmentos repercute frecuentemente también de modo positivo en la capacidad para dispersarse en el medio de aplicación de los pigmentos de perileno acordes con la invención y en la estabilidad del flóculo y con ello también en la reología del medio de aplicación, por ejemplo de un sistema de laca.

30 La capacidad para dispersarse de los pigmentos de perileno acordes con la invención puede además ser mejorada frecuentemente poniendo en contacto los pigmentos con aditivos corrientes, los cuales pueden estar para uso para los sinergistas de pigmento en las mencionadas posiciones del proceso total de producción o pueden estar para uso antes de la aplicación del pigmento de perileno. Aparte de los aditivos a base de derivados de colofonia, para el coloreado de plásticos son adecuados en particular aditivos a base de ceras naturales y sintéticas. Como ejemplos se mencionan las ceras a base de polietileno y de polipropileno, las cuales también pueden estar oxidadas, de óxido de polietileno, de alcoholes grasos etoxilados, de copolimerizados de bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno, de ésteres de ácidos grasos (por ejemplo ceras Montana), de amidas de ácidos grasos y de copolimerizados de etileno/acetato de vinilo.

35 Los pigmentos de perileno acordes con la invención son adecuados de modo sobresaliente para el coloreado de materiales orgánicos e inorgánicos de alto peso molecular, de origen natural y sintético.

Como ejemplos de materiales orgánicos sintéticos de alto peso molecular se mencionan:

5 Poliolefinas, como polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno y poli-4-metil-1-penteno, copolímeros de poliolefina, como Luflexen® (Basell), Nordel® (Dow) y Engage® (DuPont), copolímeros de cicloolefina, como Topas® (Celanese), politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de etileno/tetrafluoroetileno (ETFE), difluoruro de polivinilideno (PVDF), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno, polivinilalcoholes, ésteres de polivinilo, como acetato de polivinilo, copolímeros de viniléster, como copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), polivinilalcanales, como polivinilacetato y polivinilbutiral, (PVB), polivinilcetales, poliamidas, como Nylon® [6], Nylon [12] y Nylon [6,6] (DuPont), poliimidas, policarbonato, copolímeros de policarbonato y mezclas físicas de policarbonatos con copolímeros de acrilobutadieno-estireno, copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilester, polimetilmetacrilatos, polibutilacrilatos, polibutilmetacrilatos, polibutilentereftalatos y polietilentereftalatos, poliésteres como polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT) y polietilennaftalato (PEN), copolimerizados, productos de transesterificación y mezclas físicas (*blends*) de los antes mencionados polialquilentereftalatos, poli(met)acrilatos, poli(acril)amidas, poli(acril)onitrilo, mezclas de poli(met)acrilato/fluoruro de polivinilideno, poliuretanos, poliestireno, copolímeros de estireno, como copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de estireno /acrilonitrilo (SAN), copolímeros de estireno/metacrilato de etilo, copolímeros de estireno/butadieno/acrilato de etilo, copolímeros de estireno/acrilonitrilo/metacrilato, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) y copolímeros de metacrilato/butadieno/estireno (MBS), poliéteres como óxido de polifenileno, poliétercetonas, polisulfonas, poliétersulfonas, poliglicoles como polioximetileno (POM), poliarilos como polifenileno, poliarilenvinileno, siliconas, ionómeros, poliuretanos termoplásticos y duroplásticos así como sus mezclas.

20 Como materiales orgánicos de alto peso molecular que pueden ser coloreados se entienden en ello no sólo los polímeros en sí mismos ("plásticos"), que pueden estar presentes como polvo, masas plásticas, fundidos o en forma de soluciones de hilar, sino también las lacas, colorantes de impresión y pinturas que contienen estos materiales en forma disuelta o dispersa.

25 La incorporación de los pigmentos de perileno acordes con la invención en los plásticos puede ocurrir según todos los métodos conocidos, por ejemplo mediante extrusión común (preferiblemente con un extrusor de uno o dos tornillos), enrollado, amasado, comprimido o molido, donde los plásticos pueden ser transformados hasta cuerpos moldeados de plástico, perfiles sinfin, placas, láminas, fibras, películas y revestimientos.

Como ejemplos de materiales inorgánicos sintéticos de alto peso molecular se enumeran:

30 Fritas de vidrio-borosilicato de bajo punto de fusión, dado el caso soles y geles de silicato orgánicos modificados, fabricados en un proceso sol-gel, revestimientos de silicato, aluminato, circonato y aluminosilicato, dado el caso dotados, y silicatos de placa.

Como ejemplos de materiales naturales que pueden colorearse con los pigmentos de perileno acordes con la invención se mencionan cuero, por ejemplo cuero para zapatos, cuero para vestuario y cuero para acolchar. Evidentemente pueden también colorearse materiales tipo cuero de origen sintético.

35 A modo de ejemplo se mencionan en lo que sigue algunos campos de aplicación elegidos y particularmente interesantes para los pigmentos de perileno acordes con la invención.

Un campo interesante representa el uso en colores de impresión de seguridad, por ejemplo producción e impresión de billetes de banco, acciones, formularios de cheques, tarjetas de crédito, estampillas, billetes de lotería y empaques a prueba de falseamiento por ejemplo para productos farmacéuticos y artículos de marca de alto valor.

40 Para ello son particularmente adecuados los pigmentos de perileno acordes con la invención de las fórmulas Ia y/o Ib, en las cuales R^1 y R^2 son fenileno y $n = 0$, pigmentos exhiben una marcada absorción en el rango visible de 400 a 800 nm y son transparentes en el rango del infrarrojo cercano (límite de banda aproximadamente 750 nm). Así mismo son bien adecuados los pigmentos de perileno acordes con la invención de las fórmulas Ia y/o Ib, en las cuales R^1 y R^2 son naftileno y $n = 0$, los cuales asimismo absorben fuertemente en el rango visible y son transparentes en el rango del infrarrojo cercano (límite de banda aproximadamente 950 nm).

45 Bajo observación en la luz del infrarrojo cercano, las impresiones negras producidas con estos pigmentos son transparentes, es decir son invisibles. Por consiguiente se puede por ejemplo sobreimprimir un motivo impreso con la tinta de imprenta transparente al infrarrojo, con un pigmento común de humo. Por observación en la luz en el infrarrojo cercano se hace visible nuevamente el motivo original.

50 [0097] La incorporación de los pigmentos de perileno acordes con la invención en el sistema de agente ligante de estas tintas de impresión de seguridad como también de cada tinta puede ocurrir con agregados dispersantes comunes, por ejemplo molinos con agitación por esferas o molinos de cilindros. También pueden emplearse todos los métodos de impresión conocidos, por ejemplo impresión *offset*, rotograbado, alta presión, impresión profunda, serigrafía e impresión por tampón.

Además, los pigmentos de perileno acordes con la invención pueden ser empleados también ventajosamente en lacas y laminados, para alcanzar una mejor protección ante el calor en lacados o revestimientos negros y grises de láminas así como en lacados o revestimientos de láminas, que contienen pigmentos negros como un componente de la mezcla de colorantes. En ello es de asegurar que la radiación infrarroja bien sea de la capa de laca o bien de la película laminada sea reflejada de sí misma o de su subsuperficie, lo cual puede alcanzarse mediante el empleo de partículas extrañas que dispersan fuertemente en el rango infrarrojo, como pigmentos de dióxido de titanio y pigmentos inorgánicos de fase mixta (por ejemplo pigmentos Sicotan®, BASF) o partículas extrañas que reflejan fuertemente en el rango infrarrojo, como hojuelas de aluminio y pigmentos perlinos, por ejemplo aquellos a base de plaquetas revestidas de aluminio, hacia la laca o bien hacia la película laminada o puede alcanzarse mediante un empleo de subsuperficies blancas metálicas o de dispersión difusa.

Además, los pigmentos de perileno acordes con la invención, en particular los pigmentos de perileno preferidos (R^1 , R^2 : fenileno o naftileno), debido a su muy baja conductividad eléctrica, pueden ser empleados ventajosamente como componentes de la matriz negra en visualizadores de CL. En estos filtros de color se separan los campos rojos, verdes y azules con una rejilla negra, la denominada matriz negra. Para ello con los pigmentos de perileno acordes con la invención se producen tintas con resistencia, las cuales después de la aplicación y curado con luz generan una rejilla de matriz negra con el deseado alto valor de resistencia de $> 10^{13} \Omega$ y elevada densidad óptica con bajos espesores de capa.

Los pigmentos de perileno acordes con la invención pueden ser empleados también de modo ventajoso en el campo de la electrofotografía, por ejemplo como pigmentos negros para tinta seca o como materiales generadores de carga.

Finalmente, debido a su transparencia al infrarrojo cercano, los pigmentos de perileno acordes con la invención también son empleados de modo sobresaliente para el coloreado de negro de plásticos que deberían soldarse según el método de irradiación con láser. Con esto ellos se distinguen en particular por su alta estabilidad a la temperatura y rapidez de migración frente a las mezclas colorantes de tricromo comúnmente empleadas. Los pigmentos de perileno de las fórmulas la y/o lb, en las cuales R^1 y R^2 significan fenileno, pueden ser empleados ventajosamente en combinación con todos los láser corrientes (diodos de láser: emisión a 808 o 940 nm y láser de cuerpo sólido: emisión a 1064 nm), mientras que los pigmentos de perileno de las fórmulas la y/o lb, en las cuales R^1 y R^2 son naftileno, son utilizables debido a su transparencia en el infrarrojo cercano desplazado a ondas largas, en particular en combinación con láser de cuerpo sólido.

Para muchas aplicaciones puede ser ventajoso producir primero que todo preparaciones líquidas a base de agua de los pigmentos de perileno acordes con la invención, las cuales contienen como fase líquida agua o mezclas de agua y solventes orgánicos.

Así mismo es ventajoso un empleo de preparaciones de pigmento producidas previamente por separado, a base de un polímero o una mezcla de polímeros, una o varias ceras de poliolefina o de mezclas de ellas, para lograr coloreados más fuertes y homogéneos en polímeros de bajo punto de fusión (por ejemplo la mayoría de las poliolefinas corrientes) o los mismos con baja viscosidad en fundido (por ejemplo PVC y PVB suavizados así como PET que puede ser soplado). Mientras que el polímero de soporte empleado en las preparaciones de pigmento a base de polímeros (*blend*) es idéntico en general con el material orgánico sintético de alto peso molecular que va a ser coloreado, encuentran aplicación como material de soporte para la producción de preparaciones de pigmento a base de ceras de poliolefina, en particular homo y copolímeros de cera de PE y PP como Luwax® A (homopolimerizado de etileno; BASF), Luwax EVA (copolimerizado de etileno-acetato de vinilo; BASF) o Licowax® PP 230 (homopolimerizado de propileno; Clariant).

Ejemplos

Producción y evaluación de pigmentos de perileno acordes con la invención

A) Producción

Ejemplo 1

Pigmento de perileno II: mezclas de isómeros cis/trans de la fórmula la/lb ($R^1 = R^2 = 1,2$ -fenileno; $n = 0$)

a) Producción de pigmento crudo

En fundido agitado a 70°C de 318 g de fenol se alimentaron 78,4 g de anhídrido de ácido perilen-3,4:9,1 0-tetracarboxílico, 16,3 g de piperazina y 51,9 g de o-fenilendiamina. Después de calentar la mezcla a 180°C se agitó por 8 h a esta temperatura. El agua de reacción informada se separó por destilación como azeótropo con fenol.

Después de enfriar a 130°C, añadir lentamente gota a gota 350 g de metanol y agitar adicionalmente por una hora a 60°C se separó por filtración el producto de reacción, se lavó con metanol, hasta que se obtuvo un filtrado claro, se secó al vacío a 100°C y después se pulverizó.

5 Se obtuvieron 106 g de un polvo negro que estaba presente como cristales en forma de aguja de un tamaño de hasta más de 10 µm, lo cual corresponde a un rendimiento de 99%.

b) Formación del pigmento

Se molieron por 10 horas 50 g del polvo negro obtenido en la etapa a) en un molino oscilante de 1,3 litros llenado con 2,6 kg de esferas de acero (diámetro de 25 mm).

10 Después de la separación de las esferas de acero, el material de molienda fue entonces agitado en una mezcla de 250 g de tolueno y 250 g de agua en un autoclave por 5 h a 150°C. Después de la separación por destilación del azeótropo del tolueno se separó por filtración el producto, se lavó con agua y se secó en el armario de secado con aire circulante a 100°C y después se pulverizó.

El pigmento de perileno negro cristalino obtenido II exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 40 a 300 nm.

15 **Ejemplo 2**

Pigmento de perileno III: mezcla de isómeros cis/trans de la fórmula Ia/Ib ($R^1 = R^2 = 1,8$ -naftileno; $n = 0$)

a) Producción de pigmento crudo

20 En un fundido agitado de 265 g de fenol a 70°C se cargaron 78,4 g de dianhídrido de ácido perilen-3,4:9,10-carboxílico, 16,3 g de piperazina y 75,9 g de 1,8-diaminonaftaleno. Después de calentar la mezcla a 180°C se agitó por 8 h a esta temperatura. Se separó por destilación el agua de reacción formada como azeótropo con fenol.

Después de enfriar a 130°C, añadir lentamente gota a gota 350 g de metanol y agitar posteriormente por una hora a 60°C, se separó por filtración el producto de reacción, se lavó con metanol hasta obtener un filtrado claro, se secó al vacío a 100°C y después se pulverizó.

25 Se obtuvieron 125 g de un polvo negro como cristales en forma de aguja de un tamaño de 90 a 300 nm, lo cual corresponde a un rendimiento de 98%.

b) Formación del pigmento

En un molino oscilante de 1.3 litros llenado con 2.6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron por 10 horas, 50 g del polvo negro obtenido en la etapa a).

30 Después de la separación de las esferas de acero, el material de molienda fue entonces agitado en 700 g de xileno en un autoclave por 5 horas a 180°C. Después de separar por destilación al vacío el xileno, se secó el producto en el armario de secado con aire circulante a 100°C y después se pulverizó.

El pigmento de perileno cristalino negro III exhibió un tamaño primario de partícula en el rango de 30 a 150 nm.

Ejemplo 3

Pigmento de perileno III

35 a) Producción de pigmento crudo

La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 2a).

b) Formación del pigmento

En un molino oscilante de 1.3 litros llenado con 2.6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron por 10 horas, 50 g del polvo negro obtenido en la etapa a)

Después de la separación de las esferas de la molienda, el material de molienda fue entonces agitado en 200 g de fenol por 8 h a 180°C. Después de enfriar a 120°C, añadir gota a gota 450 ml de metanol y agitar adicionalmente por dos horas a 60°C se separó el producto por filtración, se lavó con 300 ml de metanol, se secó en armario de secado por aire circulante a 100°C y después se pulverizó.

- 5 El pigmento de perileno III obtenido en forma de cristales homogéneos exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 20 a 80 nm.

Ejemplo 4

Pigmento de perileno II

a) producción del pigmento crudo

- 10 La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 1a).

b) formación del pigmento

En un molino oscilante de 1.3 litros llenado con 2.6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron 12 g del polvo negro obtenido en la etapa a) con 90 g de cloruro de sodio por 24 horas a temperatura ambiente.

- 15 Después de la separación de las esferas de acero, se añadió al material de molienda en porciones a una mezcla de 1000 g de agua y 200 g de ácido clorhídrico concentrado y se agitó por 1 hora a temperatura ambiente. Después se separó por filtración el polvo negro y se lavó con agua hasta total eliminación de la sal.

Se ejecutaron varias pruebas y después se mezcló.

- 20 Se agitaron en un autoclave por cinco horas a 150 °C, 172 g de la torta de prensa húmeda con agua así obtenida (contenido seco 29%) en una mezcla de 250 g de tolueno y 128 g de agua. Después de separación por destilación del azeótropo del tolueno, se separa por filtración el producto, se lavó con agua, se secó en armario de secado con aire circulante a 100°C y después se pulverizó.

El pigmento de perileno II negro cristalino obtenido exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 40 a 300 nm.

Ejemplo 5

- 25 **Pigmento de perileno III**

a) Producción del pigmento crudo

La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 2a).

b) Formación del pigmento

- 30 En un molino oscilante de 1.3 litros llenado con 2.6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron 50 g del polvo negro obtenido en la etapa a), por 10 horas.

Después de la separación de las esferas de acero, se añadieron rápidamente 40 g del material de molienda a 420 g de ácido sulfúrico al 85 % y se agitó por 24 h a 25°C. A continuación se precipitó la mezcla en 1700 ml de agua. Se separó por filtración el producto y se suspendió en 1000 ml de agua.

- 35 Después se ajustó el pH de la suspensión a 9,8 con 5,9 g de soda cáustica al 10 %. Después de agitación por 15 minutos, adición de 40 g de una solución al 10 % de una resina de colofonia polimerizada (Dertopol®, Willers, Engel & Co.) en soda cáustica al 1,5 % en peso y ulterior agitación por 15 minutos, se ajustó el valor de pH a 2,9 con ácido clorhídrico al 10 % en peso. Después se separó por filtración el producto, se lavó con agua hasta que ésta estuviera libre de sal, se secó en armario de secado con circulación de aire a 55°C y entonces se pulverizó.

- 40 El pigmento de perileno III negro presente en forma de cristales heterogéneos exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 50 a 600 nm.

Ejemplo 6

Pigmento de perileno II

a) Producción del pigmento crudo

La producción ocurrió como se describen el ejemplo 1a).

b) Formación del pigmento

- 5 Se amasaron por 4 h a 100°C 35 g del polvo negro obtenido en la etapa a) con 210 g de cloruro de sodio y 40 g de dipropilenglicol en un amasador de doble huso (Duplex, compañía IKA) con un volumen de amasado de 0,3 litros.

Se añadió la masa amasada a 10 litros de agua y se agitó por 30 minutos. Se separó entonces el producto por filtración, se lavó hasta que el filtrado estaba libre de sal, se secó en armario de secado por circulación de aire a 100°C y después se pulverizó.

- 10 El pigmento de perileno II negro presente en forma de cristales homogéneos exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 30 a 150 nm.

Ejemplo 7

Pigmento de perileno III

a) Producción del pigmento crudo

- 15 La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 2a).

b) Formación del pigmento

Se amasaron por 4 h a 100°C 35 g del polvo negro obtenido en la etapa a) con 210 g de cloruro de sodio y 40 g de dipropilenglicol en un amasador de doble huso (Duplex, compañía IKA) con un volumen de amasado de 0,3 litros.

- 20 La masa de amasado fue añadida a 10 litros de agua y se agitó por 30 minutos. Después del ajuste a un valor de pH de 11,2 con soda cáustica al 10% en peso, se añadieron a la suspensión 35 g de una solución al 10 % de una resina polimerizada a base de colofonia (Dertopol, Willers, Engel & Co.) en soda cáustica al 1,5 % en peso y después de un tiempo de agitación posterior de 15 minutos se ajustó el valor de pH a 2,5 con ácido clorhídrico al 10 % en peso. Después de otros 20 minutos de agitación posterior, se separó por filtración el producto, se lavó con agua hasta que estaba libre de sal, se secó en armario de secado con circulación de aire a 100°C y después se pulverizó.

- 25 El pigmento de perileno III negro presente en forma de cristales homogéneos exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 30 a 100 nm.

Ejemplo 8

Pigmento de perileno II

a) Producción del pigmento crudo

- 30 La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 1a).

b) Formación del pigmento

En un molino oscilante de 1,3 litros llenado con 2.6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron por 24 horas 50 g del polvo negro obtenido en la etapa a).

- 35 Después de la separación de las esferas de acero, se añadieron rápidamente 40 g del material material de molienda a 400 g de ácido sulfúrico al 80 % en peso y se agitó por 24 h a 50°C. A continuación se precipitó la mezcla en 2 litros de agua. Se separó por filtración el producto, se lavó con agua hasta dar neutralidad y después se redispersó en 1 litro de agua.

- 40 Después del ajuste del pH de la suspensión a un valor de 9,8 con soda cáustica al 10 % en peso, se añadieron a la suspensión 40 g de una solución al 10 % en peso de una resina copolimerizada a base de colofonia (Dertopol, Willers, Engel & Co) en soda cáustica al 1,5 % en peso y después de un tiempo de agitación adicional de 15 minutos

se ajustó el valor de pH a 2,5 con ácido clorhídrico al 10 % en peso. Después de otros 20 minutos de agitación adicional se separó por filtración el producto, se lavó con agua hasta que diera libre de sal, se secó en armario de secado por circulación de aire a 100°C y después se pulverizó.

5 El pigmento de perileno II negro presente en forma de cristales heterogéneos exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 30 a 150 nm.

Ejemplo 9

Pigmento de perileno III

a) Producción del pigmento crudo de perileno

La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 2a).

10 b) formación del pigmento

En un molino oscilante de 1,3 litros llenado con 2,6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron por 10 horas 50 g del polvo negro obtenido en la etapa a).

15 Después de la separación de las esferas de acero, se agitaron 40 g del material material de molienda en 240 g de quinolina por 5 horas a 240°C. Después de enfriar a 130°C se diluyó la masa mediante cuidadosa adición por goteo de 250 g de metanol. Después de agitación adicional de 30 minutos separó el producto por filtración, se lavó con 1000 ml de metanol, se secó en armario de secado al vacío y después se pulverizó.

El pigmento de perileno III negro cristalino obtenido exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 50 a 200 nm.

Ejemplo 10

20 **Pigmento de perileno III**

a) Producción del pigmento crudo de perileno

La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 2a).

b) Formación del pigmento

25 En un molino oscilante de 1,3 litros llenado con 2,6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron por 10 horas 50 g del polvo negro obtenido en la etapa a).

Después de la separación de las esferas de molienda, se agitaron 40 g del material material de molienda en 220 g de dimetilnaftaleno por 8 horas a 240°C. Después de enfriar a 130°C se diluyó la masa mediante cuidadosa adición por goteo de 200 g de metanol. Después de 30 minutos de agitación adicional se separó por filtración el producto, se lavó con 1000 ml de metanol y entonces se suspendió a 60°C en 300 ml de agua.

30 Se ajustó entonces el pH de la suspensión a un valor de 10,1 con 0,5 g de soda cáustica al 10 % en peso. Después de agitación por 5 minutos, adición de 40 g de una solución al 10 % en peso de una resina polimerizada de colofonia (Dertopol, Willers, Engel & Co.) en soda cáustica al 1,5 % en peso y agitación adicional por otros 15 minutos, se ajustó el valor de pH a 3,2 con ácido clorhídrico 10 al % en peso. Después se separó por filtración el producto, se lavó con agua hasta que dio libre de sal, se secó en armario de secado por circulación de aire a 55°C y entonces se pulverizó.

35

El pigmento de perileno III cristalino negro obtenido exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 50 a 200 nm.

Ejemplo 11

Pigmento de perileno III

40 a) Producción del pigmento crudo de perileno

La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 2a).

b) formación del pigmento

El pigmento crudo de perileno fue molido en un molino de chorro de laboratorio con un flujo de 8 kg/h y una carga de molienda de 8 bar a una presión de inyección de 9 bar.

- 5 El pigmento de perileno III negro obtenido en forma de cristales heterogéneos exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 80 a 250 nm.

Ejemplo 12

Pigmento de perileno II en mezcla con pigmento amarillo C.I. 185

a) Producción del pigmento crudo de perileno

- 10 La producción ocurrió como se describe en el ejemplo 1a).

b) formación del pigmento

En un molino oscilante de 1,3 litros llenado con 2,6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molió una mezcla de 41,7 g del polvo negro obtenido en la etapa a) y 8,3 g de pigmento amarillo C.I. 185, por 20 h.

- 15 Después de la separación de las esferas de molido, se calentaron 40 g del material de molienda obtenido en 240 g de xileno bajo agitación por 3 horas y reflujo. Después de la separación por destilación del azeótropo de xileno, se secó el producto al vacío a 100°C y después se pulverizó. El polvo negro obtenido estaba presente y predominantemente en forma de cristales con un tamaño primario de partícula de 40 a 400 nm.

Ejemplo 13

Pigmento de perileno II

- 20 a) producción del pigmento crudo de perileno

Se calentaron a 180 °C bajo agitación una mezcla de 78,4 g de dianhídrido de ácido perileno-3,4:9,10- tetra carboxílico y 45,4 g de o-fenilendiamina en 350 g N-metilimidazol y se agitaron por 6 horas a esta temperatura. En ello, se empleó la separación por destilación del agua de reacción, hasta alcanzar una temperatura interior de aproximadamente 170°C.

- 25 Después de enfriar hasta 130°C, añadir lentamente por goteo 350 g de metanol y agitar posteriormente por una hora a 65°C, se separó por filtración el producto de reacción, se lavó primero con 800 g de metanol, después con 500 ml de ácido acético al 5 % en peso y a continuación con 1,5 litros de agua, se secó en armario de secado por circulación de aire a 100°C y después se pulverizó.

- 30 Se obtuvieron 106,5 g de un polvo negro cuyos cristales primarios exhibían un tamaño de varios µm, lo cual corresponde a un rendimiento de 99,4%.

b) formación del pigmento

En un molino oscilante de 1,3 litros llenado con 2,6 kg de esferas de acero (diámetro 25 mm) se molieron 50 g de polvo negro obtenido en la etapa a), por 10 horas.

- 35 Después de la separación de las esferas de molienda se calentaron 40 g del material de molienda en 200 g de N-metilimidazol por 5 h a 180°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se separó por filtración el producto y primero se lavó con 1000 ml de ácido acético al 5 % en peso y después con agua hasta dar reacción neutra, se secó en armario de secado por circulación de aire a 100°C y después se pulverizó.

El pigmento de perileno II negro cristalino exhibía un tamaño primario de partícula en el rango de 50 a 200 nm.

Ejemplo 14

- 40 **Pigmento de perileno II**

Producción del pigmento crudo

Se procedió de modo análogo al ejemplo 13a) aunque en lugar de N-metilimidazol se emplearon 300 g de imidazol.

Se obtuvieron 105 g de un polvo negro cuyo cristal primario exhibía un tamaño de varios µm, lo cual corresponde a un rendimiento de 98%.

5 **Ejemplo 15**

Pigmento de perileno III

Se procedió de modo análogo al ejemplo 13a) aunque se emplearon 66,4 g de 1,8-diaminonaftaleno y 450 g de N-metilimidazol, y para diluir se añadieron por goteo 450 g de metanol.

10 Se obtuvieron 123,4 g de un polvo negro, lo cual corresponde a un rendimiento de 97%. Los cristales primarios eran de dimensión pigmentaria y exhibían un tamaño en el rango de 50 a 200 nm.

B) Evaluación

B1) Determinación del valor negro

15 Para la determinación de la **colorística** de tono puro se agitaron en un agregado de dispersión Skandex una mezcla de en cada caso 1,0 g de respectivo pigmento y 9,0 g de un esmalte secado al horno de alquid/melamina (contenido de agente ligante que 43 % en peso, ajustado al 35 % con xileno) con 10 ml de perlas de vidrio (diámetro 3 mm) en un frasco de vidrio de 30 ml por 60 minutos. A continuación la pasta obtenida se aplicó como una capa de 150 µm sobre un cartón, se aplicó un chorro de aire y se quemó por 30 minutos a 130°C.

De acuerdo con la valoración colorimétrica con un fotómetro espectral Spectraflash SF 600 plus (compañía Datacolor) se calculó el valor negro según la siguiente fórmula a partir del valor estándar de color Y:

20
$$\text{Valor negro} = 100 \times \log(100/Y)$$

Los números negros determinados se compilan en la tabla 1. Para la comparación se presentan los números negros determinados de modo análogo para un pigmento de hollín (Monarch 1400, compañía Cabot) (V1) así como para la mezcla de isómeros (V2) producida de modo análogo al ejemplo 2 de la WO-A-03/10241.

Tabla 1

Pigmento de	Valor negro
Ejemplo 1	215
Ejemplo 2	246
Ejemplo 3	268
Ejemplo 4	218
Ejemplo 5	232
Ejemplo 6	250
Ejemplo 7	254
Ejemplo 8	232
Ejemplo 9	285
Ejemplo 10	243

Pigmento de	Valor negro
Ejemplo 11	240
Ejemplo 12	230
Ejemplo 13	223
Ejemplo de comparación 1	268
Ejemplo de comparación 2	198

B2) prueba del desarrollo de calor

5 Para simular el calentamiento interno de un espacio bajo radiación solar, que es causado a través de láminas (estructura estándar: capa más relleno estándar lacado), las cuales están revestidas con lacas negras pigmentadas, se colocaron las láminas lacadas (pastas de colores de modo análogo a B1), aunque pigmentadas sólo al 5%; calibre de película sólo 30 µm) como tapa con el lado lacado hacia arriba sobre una caja Styropor y se irradiaron según el método descrito en la EP-A-1 219 684 con una lámpara halógena a una distancia de 40 cm con un poder de 750 W. Se midió entonces la temperatura interior de la caja después de 10, 20, 30 y 35 minutos de irradiación.

10 En la tabla 2 se resumen los resultados de la medición. Para la comparación se presentan la lámina base para ello (V0) así como la lámina lacada para ello empleando un pigmento de hollín (Flammruß FW 200, Degussa) (V3).

Tabla 2

Pigmento de	Temperatura interior del espacio después de			
	10 min	20 min	30 min	35 min
Ejemplo 1	59°C	70°C	73°C	73°C
Ejemplo 3	62°C	72°C	75°C	75°C
Lámina base (V0)	58°C	69°C	72°C	72°C
Ejemplo de comparación V3	69°C	82°C	83°C	82°C

15 Estos resultados prueban que en las láminas lacadas con los pigmentos de perileno acordes con la invención se presenta una transmisión más alta en el rango infrarrojo en comparación con V3, lo cual conduce a una reflexión más fuerte de la radiación infrarroja en la superficie subyacente y con ello a un menor calentamiento en el espacio interior, por consiguiente a una mejor protección contra el calor. La comparación con la lámina base (V0) muestra que el calentamiento residual observado se atribuye casi exclusivamente a la absorción de la radiación infrarroja a través de la parte subyacente.

B3) coloreado de plásticos

20 a) Polietileno LD:

Para la determinación de la colorística de tono puro en PE-LD, se mezclaron los respectivos pigmentos y PE-LD en polvo (concentración de pigmento 0,2 % en peso) y se trabajó en una laminadora mixta a una temperatura de laminado de 160°C y 200 revoluciones de laminado hasta tener una lámina con un espesor de 0,4 mm. A continuación se comprimió la lámina en una prensa con ajuste de distancia (1 mm) a 180°C, hasta tener placas.

25 Se valoró la colorimétrica de las placas coloreadas de negro obtenidas en cada caso con un fotómetro espectral Spectraflash SF 600 plus (compañía Datacolor).

Los resultados de medición obtenidos son resumidos en la tabla 3.

Tabla 3

Pigmento de	a*	b*
Ejemplo 1	0,35	0,07
Ejemplo 3	-0,04	-2,01
Ejemplo 8	-0,04	0,53
Ejemplo 11	0,90	-1,90

b) Polietileno-HD y plástico técnico:

- 5 [0179] Para la determinación de la colorística de tono puro en PE-HD (Lupolen® 6031 M; Basell), polipropileno (PP; Moplen® 466R; Basell), policarbonato (PC; Makrolon® 2800 N; Bayer), poliamida [6] (PA 6; Ultramid® BS 700; BASF), copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS; Terluran® GP 22; BASF) y polimetilmetacrilato (PMMA; Plexiglas 7 N; Röhm) se mezclaron los respectivos pigmento y polímero (concentración de pigmento 0,2 % en peso) en un frasco de vidrio por 30 minutos, se homogeneizó y granuló por una vez en un extrusor de doble tornillo sinfín (ZSE 27 / GL-44D; compañía Leistritz) a la temperatura de masa T_1 °C indicada en la tabla 4. El granulado coloreado así obtenido fue trabajado entonces en una máquina de moldeo por inyección (Allrounder; compañía Arburg) a la temperatura de rociado T_2 °C hasta dar plaquetas.

En un fotómetro espectral (Spectraflash SF 600 X; compañía Datacolor) se valoró la colorimétrica de las respectivas plaquetas inyectadas coloreado de negro obtenidas.

- 15 Los resultados de medición obtenidos así como las estabilidades a la temperatura TB [°C] determinadas en los respectivos polímeros en la mezcla con blanco 1:10 según DINA 53772, son compilados en la tabla 4.

Tabla 4

Polímero	T_1 [°C]	T_2 [°C]	Pigmento del ejemplo 1			Pigmento del ejemplo 3		
			a*	b*	TB[°C]	a*	b*	TB[°C]
HDPE	215	220	4,3	-6,8	320	2,6	-6,5	>320
PP	200	240	-0,6	3,1	320	1,1	-4,2	>320
ABS	250	240	7,1	-13,1	320	3,0	-9,3	310
PA 6	240	240	3,6	-0,5	300	2,2	-5,7	>320
PMMA	265	240	0,0	6,2	>320	0,8	0,2	>320
PC	290	280	2,2	6,8	>320	-0,1	0,2	>320

B4) Coloreado de lacas

- 20 a) Determinación de la colorística de tono puro

Se produjo y lacó una pasta coloreada según B1) mediante empleo del pigmento del ejemplo 3.

La valoración colorimétrica del lacado negro con un fotómetro espectral Spectraflash SF 600 plus (compañía Datacolor) arrojó los siguientes valores de medida:

$a^* = 0,2$; $b^* = -0,8$.

b) Colorística de la mezcla con blanco

5 Se mezclaron 1,6 g de la pasta coloreada de B4a) con 1,0 g de una pasta blanca pigmentada al 40 % en peso con dióxido de titanio (Kronos 2310) (mezcla con blanco aproximadamente 1/3 de la profundidad estándar de color), se aplicó sobre un cartón como una capa de 150 μm de espesor, se seco con aire y se quemó por 30 minutos a 130°C.

La valoración colorimétrica del lacado gris con un fotómetro espectral Spectraflash SF 600 plus (compañía Datacolor) arrojó los siguientes valores de medida:

$a^* = 5,3$; $b^* = -14,4$.

10

15

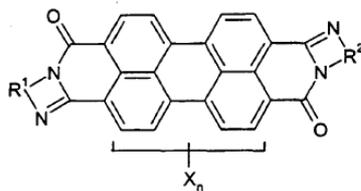
20

25

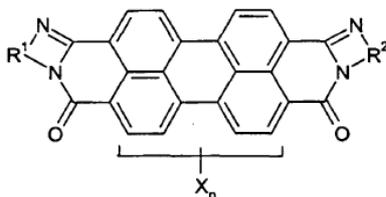
30

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de perileno negros que contienen uno de los isómeros de las fórmulas la o lb



la



lb

5 en la cual las variables tienen el siguiente significado:

R^1, R^2 son independientemente uno de otro fenileno, naftileno o piridileno, que pueden estar en cada caso sustituidos una o varias veces por alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , hidroxilo, nitro y/o halógeno;

X es halógeno;

n es 0 a 4,

10 o contienen una mezcla de ambos isómeros y en un esmalte de secado al horno de alquid/melamina exhiben un valor negro ≥ 210 .

2. Pigmentos de perileno según la reivindicación 1, en la cual los radicales R^1 y R^2 son iguales y son fenileno o naftileno no sustituidos.

15 3. Método para la producción de pigmentos de perileno según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el pigmento crudo obtenido en la síntesis es sometido

a) a una desmenuzamiento y dado el caso a una recristalización en medio líquido o

b) a una desmenuzamiento y simultánea recristalización.

4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el pigmento crudo es sometido a una enérgica pulverización por molienda.

20 5. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el pigmento crudo es sometido primero que todo a una molienda en seco en presencia o ausencia de una sal como sustancia auxiliar de molienda y después a una recristalización en un solvente orgánico, en caso de desearse en mezcla con agua, en caliente.

6. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el pigmento crudo es sometido a un amasado en caliente en presencia de un solvente orgánico que tiene acción de recristalización y una sal inorgánica.

25 7. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el pigmento crudo es sometido a una molienda húmeda acuosa en presencia de un solvente orgánico que tiene acción de recristalización.

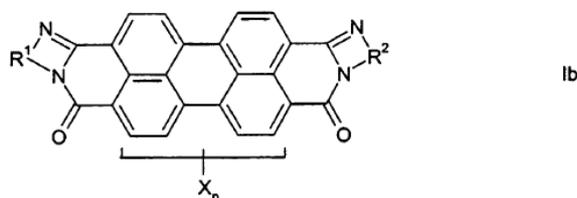
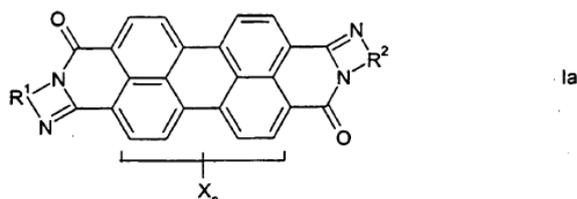
8. Método para la producción de pigmentos de perileno según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el pigmento crudo obtenido en la síntesis es sometido, en caso de desearse después de una desmenuzamiento, a un hinchamiento en un ácido concentrado.

30 9. Método según las reivindicaciones 3 u 8, caracterizado porque el pigmento crudo es producido por condensación de dianhídrido de ácido perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico con una orto- o bien peri-diamina aromática, la cual exhibe

el radical arileno R^1 o R^2 y dado el caso radicales X, y subsiguiente formación de ciclo en presencia de fenol o un compuesto heteroaromático no anillado que contiene nitrógeno.

10. Método según las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado porque es realizado en presencia de un sinergista de pigmento y/o aditivo de pigmento.

5 11. Método para la producción de pigmentos crudos de perileno, que contienen uno de los isómeros de la fórmula la o lb



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

10 R^1, R^2 son independientemente uno de otro fenileno, naftileno o piridileno, los cuales en cada caso pueden estar sustituidos una o varias veces por alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , hidroxilo, nitro y/o halógeno;

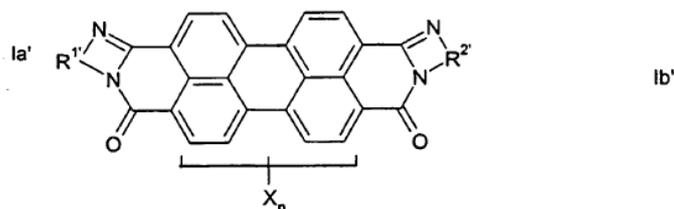
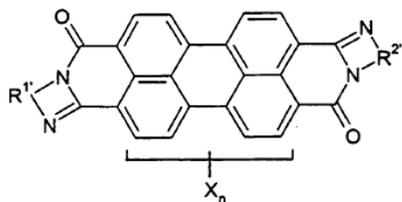
X halógeno;

n 0 a 4,

15 o contienen una mezcla de ambos isómeros, mediante condensación de dianhídrido de ácido perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico con una orto-diamina aromática, que exhibe el radical arileno R^1 o R^2 , y subsiguiente formación de ciclo, caracterizado porque la condensación y formación de ciclo son ejecutadas en fenol o un compuesto heteroaromático no anillado que contiene nitrógeno, como medio de reacción.

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque es hecho en presencia de un sinergista de pigmento y/o aditivo de pigmento.

13. Sinergistas de pigmento a base de uno de los isómeros de las fórmulas la' o lb'



20

en las cuales las variables tienen el siguiente significado:

25 R^1, R^2 son independientemente uno de otro fenileno, naftileno o piridileno, los cuales están sustituidos en cada caso una o varias veces por $-COO^- M^+$, $-COOR^3$, $-CONR^3R^4$, $-COO^- N^+R^3R^4R^5R^6$, $-SO_2NR^3R^4$, $-CH_2NR^3R^4$, $-CH_2N^+R^3R^4R^5R^6$, R^3-COO y/o $-CH_2R^7$ y adicionalmente pueden estar sustituidos una o varias veces por alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_6 , hidroxilo, nitro y/o halógeno;

5	R^3, R^4, R^5, R^6	son independientemente uno de otro hidrógeno; alquilo C_1-C_{12} o alqueno C_2-C_{12} , cuya cadena de carbono en cada caso puede estar interrumpida por uno o varios grupos $-O-$, $-S-$, $-NR^8-$, $-CO-$ o $-SO_2-$ y/o que puede estar sustituida una o varias veces por hidroxilo, halógeno, arilo, alcoxi C_1-C_4 y/o acetilo; cicloalquilo C_3-C_8 , cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos $-O-$, $-S-$, $-NR^8-$ o $-CO-$ y/o puede estar sustituida por acetilo;
	R^7	ftalimidilo;
	R^8	hidrógeno o alquilo C_1-C_8 ;
	M^+	hidrógeno o un catión metálico;
	X	halógeno;
10	n	0 a 4,

o una mezcla de ambos isómeros.

14. Empleo de pigmentos de perileno según las reivindicaciones 1 o 2 para el coloreado de materiales orgánicos e inorgánicos de alto peso molecular, de origen natural y sintético.

15 15. Empleo según la reivindicación 14, caracterizado porque pueden colorearse lacas, colores para impresión, tintas, tinta seca, polímeros, pinturas, artículos de plástico, vidrio, sistemas de silicatos en placas y mezclas orgánicas - inorgánicas.

16. Empleo de pigmentos de perileno según las reivindicaciones 1 o 2 para el coloreado de artículos de plástico que pueden ser empleados para el soldado por irradiación con láser.

20 17. Empleo de pigmentos de perileno según las reivindicaciones 1 o 2 para el coloreado de materiales de cuero y tipo cuero.

18. Empleo de pigmentos de perileno según las reivindicaciones 1 o 2 como materiales que generan carga para la electrofotografía y como componentes de la matriz negra en visualizadores LC.

19. Empleo de pigmentos de perileno según las reivindicaciones 1 o 2 para la producción de preparaciones de pigmentos a base de agua, polímeros o ceras de poliolefina.