

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 028**

51 Int. Cl.:
C09B 67/22 (2006.01)
C08K 5/3412 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08841544 .3**
96 Fecha de presentación: **24.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2212386**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2010**

54 Título: **CRISTALES MIXTOS DE DICETOPIRROLOPIRROL.**

30 Prioridad:
18.10.2007 DE 102007049883

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

73 Titular/es:
CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG

72 Inventor/es:
GANSCHOW, Matthias;
BENNER, Uwe y
STEINHAUER, Sascha

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 376 028 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

Cristales mixtos de dicetopirrolpirrol

5 El presente invento se refiere a nuevos cristales mixtos de dicetopirrolpirrol

Los pigmentos de dicetopirrolpirrol se distinguen por unas muy altas solidedeces en barnices y en materiales sintéticos. El único pigmento de dicetopirrolpirrol de color rojo de rubí obtenible en el comercio es el pigmento C.I. Pigment Red 264, que es muy caro en su producción.

10 La misión consistió, por fin, en encontrar un pigmento de dicetopirrolpirrol de color rojo de rubí que, en comparación con el P.R. 264, sea más barato, con unas altas solidedeces, una alta pureza del tono de color y un alto brillo.

15 El bis(2-cloro-fenil)-dicetopirrolpirrol (III) puro muestra una característica colorística de color anaranjado y el bis(4-cloro-fenil)-dicetopirrolpirrol (I) con X = Cl tiene una característica colorística de color rojo amarillento.

20 A partir del documento de solicitud de patente europea EP-A-0 094 911, del documento de patente internacional WO 2002/085 987 y del documento EP-A-0 181 290 se conocen dos composiciones de pigmentos de DPP (acrónimo de dicetopirrolpirrol), que se preparan mediante una síntesis mixta a partir de dos nitrilos diferentes A y B y de diésteres de ácido succínico. No se describen síntesis mixtas de 2-cloro- y 4-cloro-benzonitrilos.

25 A partir del documento EP-A-0 962 499 se conocen unas composiciones de pigmentos a base de dicetopirrolpirroles (DPPs), que se preparan mediante una síntesis mixta a partir de dos nitrilos diferentes A y B y de diésteres de ácido succínico en presencia de un agente inhibidor del crecimiento de cristales. No se describen síntesis mixtas de 2-cloro- y 4-cloro-benzonitrilos.

El documento EP 0 794 235 A1 divulga cristales mixtos ternarios de 1,4-dicetopirrolpirroles y de quinacridonas o de un tercer dicetopirrolpirrol.

30 El documento de patente de los EE.UU. US 5.354.869 divulga la 3,6-bis-(2'-metoxifenil)-2,5-dihidro-2,5-dimetilpirrolo-(3,4-c)-pirrol-1,4-diona.

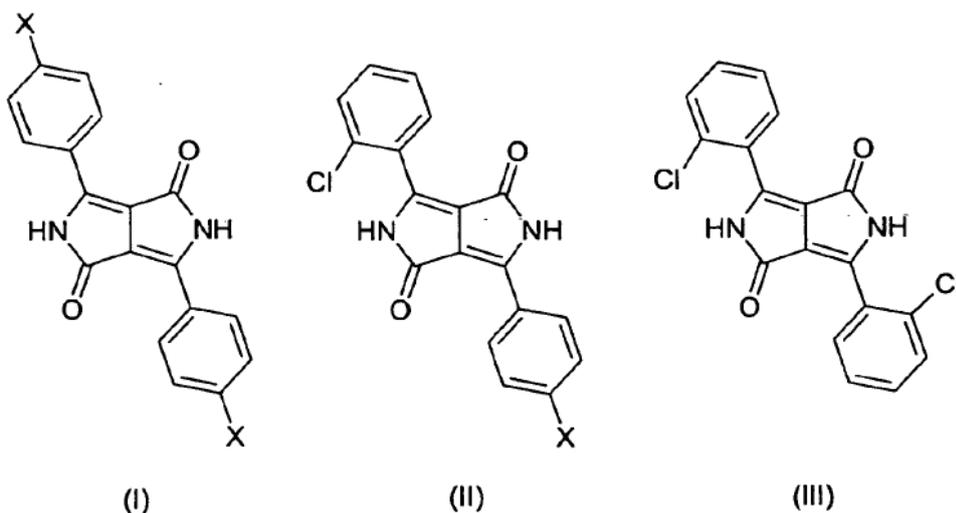
El documento EP 0 764 696 A2 describe un procedimiento para la producción de cristales mixtos a base de dos 1,4-dicetopirrolpirroles diferentes.

35 El documento EP 0 704 497 A1 describe asimismo unos cristales mixtos a base de dos 1,4-dicetopirrolpirroles diferentes.

40 El documento EP 0 816 440 A1 menciona unas mezclas de polvos de pigmentos, que pueden contener también pigmentos de dicetopirrolpirrol.

Sorprendentemente se encontró que un cristal mixto con una determinada relación cuantitativa de bis-(4-X-fenil)-dicetopirrolpirrol (I), (2-cloro-fenil)-(4-X-fenil)-dicetopirrolpirrol (II) y bis(2-cloro-fenil)-dicetopirrolpirrol (III) tiene una característica colorística de color rojo de rubí así como una alta pureza del tono de color y un alto brillo.

45 El presente invento se refiere a un cristal mixto a base de unos compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III),



obtenibles mediante reacción de un 1 mol de un diéster de ácido succínico con 2 moles de una mezcla de nitrilos A-CN y B-CN, encontrándose los A-CN y B-CN en la mezcla de nitrilos en la relación molar de 90 por 10 a 30 por 70, de manera preferida de 80 por 20 a 40 por 60, en particular de 75 por 25 a 50 por 50, y significando A-CN 2-clorobenzonitrilo y B-CN 4-X-benzonitrilo con X = cloro, metilo o nitrilo.

De manera preferida, X tiene el significado de cloro.

Además, se encontró que los cristales mixtos conformes al invento se presentan sorprendentemente en una modificación cristalina no conocida hasta ahora.

Por el concepto de "cristales mixtos" dentro del sentido del presente invento se entienden también unas "soluciones sólidas" o (en inglés) "solid solutions". Las propiedades de los cristales mixtos se diferencian tanto de las propiedades de los componentes individuales, como también de las propiedades de las mezclas físicas de los componentes individuales. En particular, los diagramas de rayos X en polvo de los cristales mixtos se diferencian de los de las correspondientes mezclas físicas y de la suma de los diagramas de polvos de los compuestos individuales.

La modificación cristalina conforme al invento está caracterizada por los siguientes reflejos principales (intensidades: s = fuerte y m = mediana) en el diagrama de rayos X en polvo (radiación de Cu-K α , valores de 2 theta en grados, exactitud de la medición +/- 0,2°)

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
5,9	s
13,4	m
15,8	m
25,5	m
26,5	m

También es objeto del presente invento un procedimiento para la producción de los cristales mixtos conformes al invento mediante reacción de diésteres de ácido succínico con 2-cloro- y 4-X-benzonitrilo en las relaciones cuantitativas precedentemente indicadas, en el seno de un disolvente orgánico, en presencia de una base fuerte y a una temperatura aumentada mediando formación de una sal de metal alcalino del pigmento, una subsiguiente hidrólisis de la sal de metal alcalino del pigmento en agua y/o en un alcohol, y eventualmente un subsiguiente acabado con un disolvente.

La concentración total de los nitrilos en el disolvente orgánico es convenientemente de 0,5 a 5 mol/l.

La relación molar entre la base fuerte y el diéster de ácido succínico es convenientemente de 0,1 a 10 moles de la base por 1 mol del diéster de ácido succínico. La temperatura de reacción para la formación de la sal de metal alcalino del pigmento es convenientemente de 60 a 140°C, de manera preferida de 80 a 120°C.

En el caso de los diésteres de ácido succínico, que deben de ser utilizados, se puede tratar de ésteres dialquílicos, diarílicos o monoalquílicos-monoarílicos, pudiendo ser asimétricos también los ésteres dialquílicos y diarílicos de ácido succínico. De manera preferida se utilizan diésteres simétricos de ácido succínico, en particular ésteres dialquílicos simétricos de ácido succínico. Si está presente un éster diarílico o un éster monoarílico-monoalquílico de ácido succínico, entonces arilo significa en particular fenilo sin sustituir o sustituido con 1, 2 ó 3 sustituyentes, que se escogen entre el conjunto que se compone de un halógeno, tal como cloro, un alquilo de C₁-C₆, tal como metilo, etilo, isopropilo, terc.-butilo o terc.-amilo, o un alcoxi de C₁-C₆, tal como metoxi o etoxi. El arilo significa de manera preferida fenilo sin sustituir. Si se trata de un éster dialquílico o monoarílico-monoalquílico de ácido succínico, entonces el alquilo puede ser no ramificado, ramificado o cíclico, de manera preferida ramificado, y de manera preferida contiene de 1 a 18, en particular de 1 a 12, sobre todo de 1 a 8 y de manera especialmente preferida de 1 a 5 átomos de C. El alquilo es de manera preferida sec.- o terc.-alquilo, tal como p.ej. isopropilo, sec.-butilo, terc.-butilo, terc.-amilo, ciclohexilo, heptilo, 2,2-dimetil-hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo.

Ejemplos de diésteres de ácido succínico son el éster dimetílico, el éster dietílico, el éster dipropílico, el éster dibutílico, el éster dipentílico, el éster dihexílico, el éster diheptílico, el éster dioctílico, el éster diisopropílico, el éster di-sec.-butílico, el éster di-terc.-butílico, el éster di-terc.-amílico, el éster di-[1,1-dimetil-butílico], el éster di-[1,1,3,3-tetrametil-butílico], el éster di-[1,1-dimetil-pentílico], el éster di-[1-metil-1-etil-butílico], el éster di-[1,1-dietil-propílico], el éster difenílico, el éster di-[4-metil-fenílico], el éster di-[2-metil-fenílico], el éster di-[4-cloro.fenílico], el éster di-[2,4-dicloro-fenílico], el éster monoetílico-monofenílico y el éster dicitlohexílico de ácido succínico.

En particular se utilizan ésteres dialquílicos de ácido succínico simétricos, en los que el radical alquilo es ramificado y contiene de 3 a 5 átomos de C.

La reacción del diéster de ácido succínico con el nitrilo se lleva a cabo en el seno de un disolvente orgánico. Como disolvente se adecuan, por ejemplo, alcoholes primarios, secundarios o terciarios con 1 hasta 10 átomos de C, tales

como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, terc.-butanol, los pentanoles, tales como n-pentanol o 2-metil-2-butanol, los hexanoles, tales como 2-metil-2-pentanol o 3-metil-3-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-etil-3-pentanol, los octanoles, tales como 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol, o glicoles, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol) o glicerol, o poliglicoles, tales como poli(etilenglicoles) o poli(propilenglicoles), éteres, tales como metil-isobutil-éter, tetrahidrofurano, dimetoxietano o dioxano, éteres de glicoles tales como el monometil- o monoetil-éter del etilen- o propilenglicol, di(etilenglicol)-monometil-éter o di(etilenglicol)-monoetil-éter, butilglicoles o metoxibutanol, disolventes apróticos dipolares, por ejemplo, amidas de ácidos tales como dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida o N-metil-pirrolidona, derivados de urea tales como tetrametil-urea, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como ciclohexano o benceno o benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro o halógeno, tales como tolueno, los xilenos, etilbenceno, anisol, nitrobenceno, clorobenceno, o-dicloro-benceno o 1,2,4-tricloro-benceno, heterociclos con N aromáticos, tales como piridina, picolina o quinolina, así como la hexametil-triamida de ácido fosfórico, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, dimetilsulfóxido o sulfolano.

La preparación de la sal de metal alcalino del pigmento se efectúa en presencia de una base fuerte. Bases fuertes adecuadas son en particular los metales alcalinos propiamente dichos, tales como litio, sodio o potasio, o amiduros de metales alcalinos, tales como amiduro de litio, sodio o potasio, o hidruros de metales alcalinos, tales como hidruro de litio, sodio o potasio, o alcoholatos de metales alcalino-terreos o alcalinos, que se derivan en particular de alcoholes alifáticos primarios, secundarios o terciarios con 1 a 10 átomos de C, tales como p.ej. metilato, etilato, n-propilato, isopropilato, n-butilato, sec.-butilato, terc.-butilato, 2-metil-2-butilato, 2-metil-2-pentilato, 3-metil-3-pentilato, 3-etil-3-pentilato de litio, sodio o potasio. También se pueden utilizar mezclas de las bases mencionadas.

Se prefieren los alcoholatos de metales alcalinos, significando metal alcalino en particular sodio o potasio, y el alcoholato se deriva de manera preferida de un alcohol secundario o terciario. Unas bases fuertes especialmente preferidas son, por lo tanto, p.ej. isopropilato, sec.-butilato, terc.-butilato y terc.-amilato de sodio o potasio. En este caso, los alcoholatos de metales alcalinos se pueden preparar también *in situ*, haciendo reaccionar el correspondiente alcohol con el metal alcalino, el hidruro de metal alcalino o el amiduro de metal alcalino.

Para la hidrólisis de la sal de metal alcalino del pigmento como agentes de hidrólisis se pueden utilizar o uno o varios disolventes próticos orgánicos. Como disolventes próticos entran en consideración p.ej. alcoholes, de manera preferida con 1 a 4 átomos de C, tales como metanol o etanol. También se pueden utilizar agua y un alcohol en unas combinaciones arbitrarias. La hidrólisis se puede llevar a cabo también en presencia de disolventes apróticos orgánicos. La hidrólisis puede tener lugar directamente mediante la adición de un agente de hidrólisis a la suspensión de reacción, o indirectamente, mediante adición de la suspensión de reacción al agente de hidrólisis. Los agentes de hidrólisis, el agua así como un disolvente prótico orgánico, se pueden añadir y/o disponer previamente en un orden de sucesión arbitrario y también en forma de mezclas. También es posible una adición simultánea de componentes individuales a una carga previa.

Puede ser ventajoso utilizar un tampón durante la hidrólisis, tal como, por ejemplo, un tampón de fosfato, acetato, ácido cítrico o trietanolamina.

La temperatura al realizar la hidrólisis puede ser de -20°C a 200°C, de manera preferida de -5 a 180°C, en particular de 0 a 160°C, eventualmente la hidrólisis tiene lugar bajo presión. En este caso, la suspensión de reacción y el agente de hidrólisis pueden tener también diferentes temperaturas. Por ejemplo, la hidrólisis puede tener lugar también por medio de vapor de agua.

La cantidad total del agente de hidrólisis es convenientemente una cantidad por lo menos estequiométrica, referida a la base. Por ejemplo, se pueden emplear el agua y/o un disolvente prótico orgánico en una relación comprendida entre 0,5 y 50 partes en peso por 1 parte del pigmento resultante.

Los cristales mixtos conformes al invento se pueden acabar también a continuación, sin que se altere la modificación cristalina. En dependencia de las condiciones de acabado, las partículas finas pueden crecer otra vez, de tal manera que, según sea el sector de uso deseado, las condiciones de acabado se deberán de adaptar correspondientemente. Las condiciones de acabado, que dan lugar a unas partículas más opacas, son conocidas para un experto en la especialidad y se describen por ejemplo en el documento WO 02/085 987.

Las condiciones de acabado conseguidas, que conservan ampliamente el carácter finamente dividido, se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 640 603.

Preferiblemente, se procede de tal manera que la suspensión del pigmento, obtenida al realizar la hidrólisis de la sal de metal alcalino del pigmento, se calienta durante 0,1 a 8 horas, en particular 0,5 a 6 horas, a una temperatura de 50 a 150°C, en particular de 80 a 130°C, eventualmente bajo presión. También puede ser ventajosa la presencia de agentes tensioactivos, que inhiben el crecimiento de cristales.

Para facilitar la formación de cristales mixtos, para estabilizar los cristales mixtos, para inhibir el crecimiento de cristales, para mejorar las propiedades colorísticas y/o para conseguir unos determinados efectos colorísticos, en momentos arbitrarios del procedimiento se pueden añadir agentes dispersivos de pigmentos, agentes tensioactivos,

antiespumantes, agentes extendedores u otros aditivos, siempre y cuando que éstos no perjudiquen a las ventajas obtenidas conforme al invento. También se pueden utilizar mezclas de estos aditivos. La adición de los aditivos se puede efectuar de una vez o en varias porciones. Los aditivos se pueden añadir en cualquier punto de la síntesis o de los diferentes tratamientos posteriores, o después de los tratamientos posteriores. El momento más adecuado se tiene que determinar antes mediante unos ensayos orientadores.

También es posible llevar a cabo una o varias de las mencionadas etapas del procedimiento para la preparación de las composiciones de pigmentos conformes al invento en un microrreactor, tal como se describe p.ej. en el documento EP-A-1 257 602.

Los cristales mixtos conformes al invento se pueden emplear en principio para la pigmentación de todos los materiales orgánicos de alto peso molecular, de procedencia natural o sintética, por ejemplo, de materiales sintéticos, resinas, barnices, en particular de barnices metalizados, agentes colorantes para pinturas, tintas de impresión, tóneres y reveladores electrofotográficos, materiales para electretos, filtros cromáticos, así como tintas, en particular tintas para la impresión por chorros de tinta.

Los materiales orgánicos de alto peso molecular, que pueden ser pigmentados con los cristales mixtos conformes al invento, son, por ejemplo, compuestos de celulosa, tales como, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, tales como una etil-celulosa, una nitro-celulosa, acetatos de celulosa o butiratos de celulosa, agentes aglutinantes naturales, tales como por ejemplo ácidos grasos, aceites grasos, resinas y sus productos de transformación, o resinas sintéticas, tales como policondensados, poliaductos, polímeros y copolímeros, tales como por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de formaldehído con urea y con melamina, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos y resinas fenólicas, tales como novolacas o resoles, resinas de urea, polímeros polivinílicos tales como poli(alcoholes vinílicos), poli(vinil-acetales), poli(acetatos de vinilo) o poli(éteres vinílicos), policarbonatos, poliolefinas, tales como un poliestireno, un poli(cloruro de vinilo), un polietileno o un polipropileno, poli(met)acrilatos y sus copolímeros, tales como poliésteres de ácido acrílico o poli(acrilonitrilos), poliamidas, poliésteres, poliuretanos, resinas de cumarona e indeno y de hidrocarburos, resinas epoxídicas, resinas sintéticas insaturadas (poliésteres, acrilatos) con los diferentes mecanismos de dureza, ceras, resinas de aldehídos y de cetonas, caucho vulcanizado, caucho natural y sus derivados y latexes, caseína, siliconas y resinas de siliconas; individualmente o en mezclas. En este caso no desempeña ningún cometido si los mencionados compuestos orgánicos de alto peso molecular se presentan como masas plásticas, masas fundidas o en forma de soluciones de hilatura, dispersiones, barnices, agentes colorantes para pinturas o tintas de impresión. Dependiendo de la finalidad de utilización, se manifiesta como ventajoso usar el pigmento monoazoico conforme al invento como una mezcla preparada (en inglés blend) o en forma de preparaciones o dispersiones.

Referido al material orgánico de alto peso molecular, que se ha de pigmentar, los cristales mixtos conformes al invento se emplean en la mayor parte de los casos en una proporción de 0,01 a 30 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 20 % en peso. En el caso del empleo en filtros cromáticos se pueden emplear también cantidades mayores, tal como se menciona a continuación.

Los cristales mixtos conformes al invento se adecuan también como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, tales como por ejemplo tóneres en polvo de un solo componente o de dos componentes (también denominados reveladores de un solo componente o de dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de polimerización así como tóneres especiales. Además, los cristales mixtos conformes al invento se adecuan como agentes colorantes en tintas para la impresión por chorros de tinta, que están constituidas sobre una base tanto acuosa como también no acuosa, así como las tintas que trabajan según el procedimiento de fusión térmica.

En particular, las composiciones de pigmentos conformes al invento se adecuan también como agente colorante para filtros cromáticos, para la generación de colores tanto aditiva como también subtractiva, tal como por ejemplo en sistemas electro-ópticos, tales como pantallas de televisión, LCD (presentadores visuales de cristales líquidos), dispositivos de carga acoplada, presentadores visuales de plasma o presentadores visuales electroluminiscentes, que a su vez pueden ser presentadores visuales ferroeléctricos activos (nemáticos torsionados) o pasivos (nemáticos supertorsionados) o diodos emisores de luz, así como en calidad de colorantes para tintas electrónicas ("electronic inks" o respectivamente "e-inks") o para papeles electrónicos = "electronic paper" ("e-paper").

En el caso de la producción de filtros cromáticos, a saber filtros cromáticos tanto reflectantes como transparentes, se aplican pigmentos en forma de una pasta o como fotomáscaras protectoras pigmentadas en apropiados agentes aglutinantes (acrilatos, ésteres acrílicos, poliimidadas, poli(alcoholes vinílicos), epóxidos, poliésteres, melaminas, gelatinas, caseínas), sobre las respectivas piezas componentes de LCD (p.ej. TFT-LCD = Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays = presentadores visuales de cristal líquido con transistores de película delgada), o p.ej. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD = presentadores visuales de cristal líquido nemáticos (super) torsionados). Junto con una alta termoestabilidad, una condición previa para una pasta estable o bien para una fotomáscara pigmentada es también una alta pureza de los pigmentos. Además de esto, los filtros cromáticos pigmentados se pueden aplicar también mediante procedimientos de impresión por chorros de tinta u otros procedimientos de impresión apropiados.

Los tonos de color rojo de las composiciones de pigmentos conformes al invento son muy especialmente bien apropiados para el conjunto de colores de filtros cromáticos rojo – verde – azul (R,G,B). Estos tres colores se presentan como puntos de color separados unos junto a otros, y proporcionan iluminados al trasluz desde atrás una imagen de color lleno.

5 Unos típicos agentes colorantes para el punto de color azul son agentes colorantes de ftalocianina o pigmentos de bencimidazolona-dioxazina tales como p.ej. los C.I. Pigment Blue 15:6 y C.I. Pigment Blue 80. Para el punto de color verde se emplean típicamente agentes colorantes de ftalocianina tales como p.ej. los C.I. Pigment Green 36 y C.I. Pigment Green 7.

10 En caso necesario, a los respectivos puntos de color se les pueden añadir todavía otros colores para la matización. Para el tono de color rojo y verde se mezcla de manera preferida con un pigmento de color amarillo, por ejemplo, con C.I. Pigment Yellow 138, 139, 150, 151, 180 y 213. Para el tono de color azul se mezcla con un pigmento de color violeta, p.ej. con C.I. Pigment Violet 19 o 23.

15 La concentración de empleo de las composiciones de pigmentos conformes al invento en la película aplicada del filtro cromático puede estar situada entre 5 y 95 % en peso, de manera preferida entre 20 y 80 % en peso, de manera muy especialmente preferida entre 40 y 60 % en peso, referida al peso total de la película de filtro cromático. También es un objeto del invento un filtro cromático, que contiene una cantidad colorísticamente eficaz de la composición pigmentaria conforme al invento.

20 Finalmente, también es posible elaborar el pigmento de cristales mixtos conforme al invento mediante una mezcladura en seco con masas, granulados, materiales fibrosos y polvos orgánicos/as o inorgánicos/as y con otros pigmentos para dar mezclas de materiales.

25 En los siguientes Ejemplos, los datos porcentuales significan tantos por ciento en peso y las partes significan partes en peso, siempre y cuando que no se indique algo distinto. Los tantos por ciento en moles se refieren a la proporción total de nitrilos. Los diagramas de rayos X en polvo se midieron con la radiación de Cu-K_α, y los valores de 2 theta se midieron en grados, exactitud de la medición +/- 0,2°, y para las intensidades significan: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil.

Ejemplo comparativo 1 (100 % de 4-cloro-benzonitrilo):

30 31 partes de 4-cloro.benzonitrilo se introducen en amilato de sodio al 30 % (preparado a partir de 9,3 partes de sodio y 143 partes de alcohol amílico) y se calientan a 100°C. 30 partes del éster diisopropílico de ácido succínico se añaden en el transcurso de dos horas. Después de otras cuatro horas a 100°C, la suspensión de la sal de metal alcalino del pigmento se enfría a 80°C y se añade a agua caliente a 60°C. Para realizar el acondicionamiento, la suspensión del pigmento se calienta a continuación durante cinco horas a 95°C, se separa por filtración, se lava con metanol y agua y se seca en la estufa de desecación a 75°C. Se obtiene un pigmento de color rojo amarillento, que se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

2 theta:	intensidad relativa:
7,6	m
15,3	m
20,6	w
24,6	m
25,8	m
26,9	w
28,3	s
31,1	m
32,1	m
33,0	w

40 **Ejemplo comparativo 2 (100 % de 2-cloro-benzonitrilo)**

Se prepara un pigmento de una manera análoga a la del procedimiento descrito en el Ejemplo comparativo 1, utilizándose, no obstante, 2-cloro-benzonitrilo en lugar de 4-cloro-benzonitrilo.

Se obtiene un pigmento de color naranja, que se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

45

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
6,6	s
8,0	m
12,7	m
13,2	w
13,7	w
14,2	m
14,5	m
16,0	w
17,1	m
17,5	w
18,0	w
18,3	w
19,4	m
20,0	w
20,6	s
20,8	m
23,0	w
23,6	w
24,2	m
24,9	s
26,4	w
27,2	w
27,5	w
29,7	m
31,0	w
32,5	w
32,9	w

Ejemplo 1 (cristal mixto a base de 75 % en moles de 2-cloro-benzonitrilo y de 25 % en moles de 4-cloro-benzonitrilo):

- 5 El pigmento se prepara de una manera análoga a la del Ejemplo comparativo 1, haciéndose reaccionar no obstante 23,25 partes de 2-cloro-benzonitrilo y 7,75 partes de 4-cloro-benzonitrilo. Después del aislamiento y del lavado con metanol y agua, se obtiene un pigmento de color rubí. Él se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
5,9	s
8,0	w
12,7	w
13,3	m
14,2	w
14,5	w
15,7	w
17,0	w
18,0	w
19,4	w
19,9	w
20,6	m
23,5	w
24,2	m
25,0	m
26,4	s
29,6	w

- 10 **Ejemplo 2 (cristal mixto a base de 80 % en moles de 2-cloro-benzonitrilo y de 20 % en moles de 4-cloro-benzonitrilo):**

15 El pigmento se prepara de una manera análoga a la del Ejemplo comparativo 1, haciéndose reaccionar no obstante 24,8 partes de 2-cloro-benzonitrilo y 6,2 partes de 4-cloro-benzonitrilo. Después del aislamiento y del lavado con metanol y agua, se obtiene un pigmento de color rubí. Él se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
6,0	s
8,0	w
12,7	w
13,3	m
14,2	w
14,5	w
15,8	m
17,1	w
18,1	w
19,4	w
20,1	w
20,6	m
23,6	w
24,2	w
24,9	m
25,6	m
26,4	m
29,6	w

Ejemplo 3 (cristal mixto a base de 70 % en moles de 2-cloro-benzonitrilo y de 30 % en moles de 4-cloro-benzonitrilo):

- 5 El pigmento se prepara de una manera análoga a la del Ejemplo comparativo 1, haciéndose reaccionar no obstante 21,7 partes de 2-cloro-benzonitrilo y 9,3 partes de 4-cloro-benzonitrilo. Después del aislamiento y del lavado con metanol y agua, se obtiene un pigmento de color rubí. Él se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
5,9	s
7,9	w
12,7	w
13,3	m
14,2	w
14,5	w
15,8	m
17,0	w
17,9	w
19,8	w
20,6	w
24,2	w
25,0	w
25,6	m
26,4	s
28,9	w
29,6	w

- 10 **Ejemplo 4 (cristal mixto a base de 50 % en moles de 2-cloro-benzonitrilo y de 50 % en moles de 4-cloro-benzonitrilo):**

El pigmento se prepara de una manera análoga a la del Ejemplo comparativo 1, haciéndose reaccionar no obstante 15,5 partes de 2-cloro-benzonitrilo y 15,5 partes de 4-cloro-benzonitrilo. Después del aislamiento y del lavado con metanol y agua, se obtiene un pigmento de color rubí. Él se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
5,9	s
7,9	w
12,7	w
13,3	m
14,2	w
14,5	w
15,8	m
17,0	w
18,0	w

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
20,6	w
24,9	m
25,5	m
26,5	s
29,6	w

Ejemplo 5 (cristal mixto a base de 70 % en moles de 2-cloro-benzonitrilo y de 30 % en moles de 4-metil-benzonitrilo):

- 5 El pigmento se prepara de una manera análoga a la del Ejemplo comparativo 1, haciéndose reaccionar, no obstante, 21,7 partes de 2-cloro-benzonitrilo y 7,9 partes de 4-metil.benzonitrilo. Después del aislamiento y del lavado con metanol y agua, se obtiene un pigmento de color rubí. Él se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
5,8	s
12,7	m
13,6	m
14,1	m
14,6	m
15,9	m
20,7	m
23,5	w
24,1	w
24,9	w
25,4	m
26,6	m

- 10 **Ejemplo 6 (cristal mixto a base de 70 % en moles de 2-cloro-benzonitrilo y de 30 % en moles de 4-cianobenzonitrilo):**

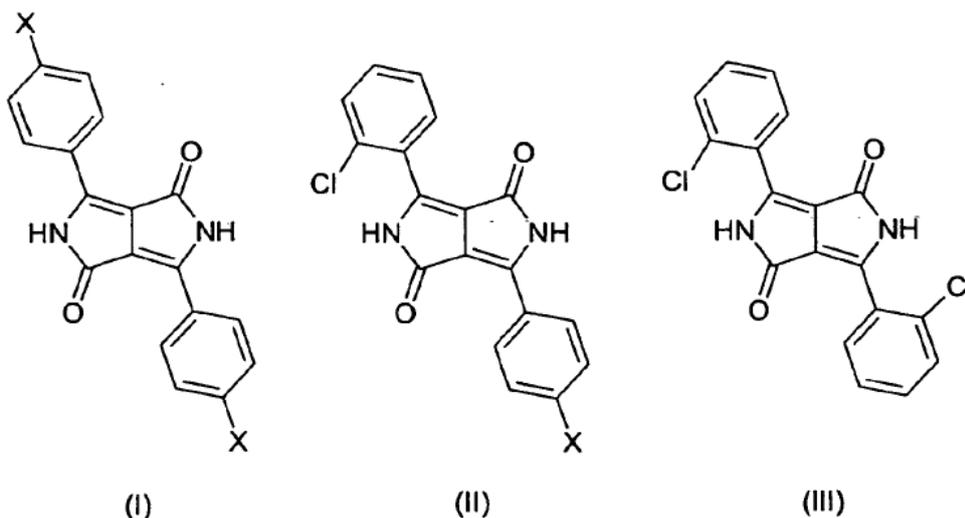
El pigmento se prepara de una manera análoga a la del Ejemplo comparativo 1, haciéndose reaccionar, no obstante, 21,7 partes de 2-cloro-benzonitrilo y 8,6 partes de 4-ciano-benzonitrilo. Después del aislamiento y del lavado con metanol y agua, se obtiene un pigmento de color rubí. Él se distingue en el diagrama de rayos X en polvo por las siguientes líneas características:

<u>2 theta:</u>	<u>intensidad relativa:</u>
6,1	s
12,7	m
13,6	m
14,0	m
14,6	m
16,0	w
20,2	w
20,6	w
24,2	w
25,0	m
25,4	m
26,4	m

15

REIVINDICACIONES

1. Cristal mixto a base de compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III),



- 5 obtenibles mediante reacción de un 1 mol de un diéster de ácido succínico con 2 moles de una mezcla de nitrilos A-CN y B-CN, encontrándose los A-CN y B-CN en la mezcla de nitrilos en la relación molar de 90 por 10 a 30 por 70, y significando A-CN 2-cloro-benzonitrilo y B-CN 4-X-benzonitrilo con X = cloro, metilo o nitrilo.
- 10 2. Cristal mixto de acuerdo con la reivindicación 1, obtenible mediante reacción de 1 mol de un diéster de ácido succínico con 2 moles de una mezcla de los nitrilos A-CN y B-CN, encontrándose los A-CN y B-CN en la mezcla de nitrilos en la relación molar de 80 por 20 a 40 por 60.
- 15 3. Cristal mixto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, obtenible mediante reacción de 1 mol de un diéster de ácido succínico con 2 moles de una mezcla de los nitrilos A-CN y B-CN, encontrándose los A-CN y B-CN en la mezcla de nitrilos en la relación molar de 75 por 25 a 50 por 50.
4. Cristal mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque X significa cloro.
- 20 5. Cristal mixto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por los reflejos principales en el diagrama de rayos X en polvo (radiación de Cu-K_α, valores de 2 theta en grados, exactitud de la medición +/- 0,2°: intensidades: s = fuerte, m = mediana):

2 theta:	intensidad relativa:
5,9	s
13,4	m
15,8	m
25,5	m
26,5	m

- 25 6. Procedimiento para la producción de un cristal mixto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5 mediante reacción de 1 mol de un diéster de ácido succínico con 2 moles de una mezcla de los nitrilos A-CN y B-CN, encontrándose los A-CN y B-CN en la mezcla de nitrilos en la relación molar de 90 por 10 a 30 por 70, en el seno de un disolvente orgánico, en presencia de una base fuerte y a una temperatura aumentada mediando formación de una sal de metal alcalino del pigmento, subsiguiente hidrólisis de la sal de metal alcalino del pigmento
- 30 en agua y/o en un alcohol, y eventualmente subsiguiente acabado con un disolvente.
7. Utilización de un cristal mixto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular de procedencia natural o sintética.
- 35 8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 7 para la pigmentación de materiales sintéticos, resinas, barnices, agentes colorantes para pinturas, tintas de impresión, tóneres y reveladores electrofotográficos, filtros cromáticos así como de tintas.
- 40 9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 para la pigmentación de filtros cromáticos, barnices metalizados y tintas para la impresión por chorros de tinta.