

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 058**

51 Int. Cl.:
C09B 5/62 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08774532 .9**
96 Fecha de presentación: **30.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2176356**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Síntesis acuosa de pigmentos de perileno**

30 Prioridad:
03.07.2007 EP 07111661

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
LÖBEL, Johannes y
STOHR, Andreas

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 381 058 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

Síntesis acuosa de pigmentos de perileno

5 La presente invención se refiere a procesos para preparar pigmentos de perileno, la invención se refiere además al uso de pigmentos de perileno para tinturar materiales inorgánicos y orgánicos de alto peso molecular de procedencia natural y sintética, principalmente lacas, tintas de impresión, tintas, polímeros, pinturas, artículos plásticos, vidrios, sistemas de capas de silicatos y materiales compuestos orgánicos-inorgánicos. Otras formas de realización de la presente invención pueden deducirse de las reivindicaciones, de la descripción y de los ejemplos. Se entiende que las características del objeto de la invención previamente mencionadas y aún por explicarse más adelante son aplicables no solo en la combinación indicada respectivamente en concreto sino también en otras combinaciones sin abandonar el contexto de la invención.

10 La producción de perilentetracarboxilo-bis-benzoimidazoles halogenados en masa, en relación con la producción de colorantes tina (cuba), ya se conoce desde hace tiempo, por ejemplo de la US 1,808,260. Sin embargo, los productos de descomposición contaminan el producto de modo que la resistencia a la migración en el medio de aplicación es restringida. Debido a las materias primas de diamina, parcialmente costosas, una producción de este tipo con frecuencia no es económica.

Los perilentetracarboxilo-bis-benzoimidazoles se producen con frecuencia mediante reacción de un equivalente de ácido perilentetracarboxílico, su anhídrido o derivados halogenados de ambos compuestos con dos equivalentes de una diamina por reacción de condensación.

20 US 1,878,986 describe un método para la preparación de perilentetracarboxilo-bis-benzoimidazoles halogenados que reaccionan preferiblemente en alcoholes aromáticos (fenol, cresol etc.) o ácido acético glacial. Para acelerar la reacción pueden emplearse sales alcalinas básicas, anhídras, o compuestos de cobre..

25 WO 2005/078023 describe la síntesis de pigmentos de perileno mediante condensación de dianhídrido de ácido perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico en solventes con alto punto de ebullición como fenol, nitrobenzono, naftalina o derivados de naftalina. La reacción de dos etapas se acelera por adición de catalizadores como acetato de cinc, cloruro de cinc, óxido de cinc, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido para-toluenosulfónico o aminas. En el método descrito como solvente se emplea preferiblemente fenol y se trabaja a temperaturas entre 160 y 180 °C. Durante la reacción retira por destilación el agua de reacción como azeótropo con fenol.

30 FR 852.254 señala la problemática de la reacción a bajas temperaturas. En el caso de la condensación de ácido perilentetracarboxílico o de sus derivados con un pequeño exceso de 1,2-diaminobenceno en nitrobenzono o ácido acético glacial a 120 °C se obtiene N,N'-di-(o-amino)-aril-perilentetracarboxil-diimida o 3,4-bencimidazol-9,10-(o-amino)-aril-perilentetracarboxil-diimidias. Los dos productos son colorantes de tina (o de cuba) y no son pigmentos.

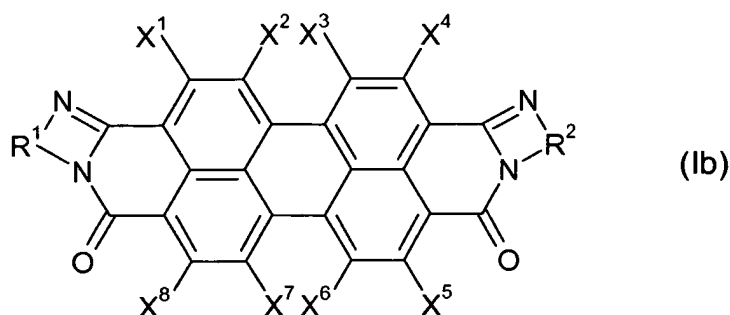
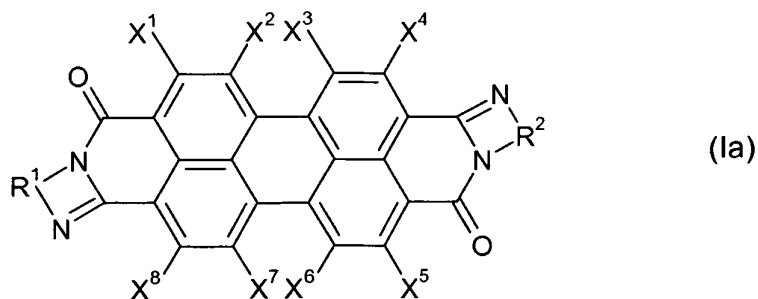
35 Otra instrucción para la preparación de diferentes pigmentos de perileno se describe en CH 373844. Mediante la reacción en solventes orgánicos o agua se producen colorantes-pigmentos en condiciones de síntesis muy diluidas. Como agentes de condensación se emplean haluros de metal como cloruro de cinc y de aluminio, pero la reacción también puede realizarse en presencia de catalizadores tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácidos de Lewis.

40 En general, mediante el uso de solventes con alto punto de ebullición no pueden evitarse residuos en los pigmentos puesto que las moléculas de solvente con frecuencia se incorporan a la red cristalina durante el proceso de formación de los pigmentos o intervienen en la agregación o aglomeración de partículas primarias de los pigmentos y con frecuencia no pueden retirarse incluso a temperaturas de secado muy altas. En el caso del procesamiento en plásticos, lacas u otros medios de aplicación, los aglomerados o los agregados de partículas primarias se destruyen con frecuencia y se libera el solvente residual de una manera frecuentemente indeseada.

45 La alta demanda de colorantes, principalmente pigmentos, libres de metal y de solvente, está intacta, principalmente también desde el punto de vista de la protección ambiental. Por lo tanto, un objetivo de la invención era proporcionar un proceso de fácil realización para producir pigmentos de perileno en el que el contenido de residuos de solventes orgánicos y/o de metales en los pigmentos terminados se minimiza o se evitan completamente.

Estos y otros objetivos se logran, tal como es evidente a partir del contenido de la divulgación de la presente invención, mediante las diversas modalidades del proceso de la invención que se describen a continuación.

Por consiguiente, se ha encontrado un proceso para preparar pigmentos de perileno de la fórmula general (Ia) o (Ib)



o de sus mezclas, donde

R^1 , R^2 independientemente entre sí, iguales o diferentes, son fenileno, naftileno o piridileno,

- 5 en cuyo caso R^1 , R^2 pueden estar respectivamente sustituidos una o varias veces por alquilo de C_1 - C_{22} , alcoxi de C_1 - C_{22} , hidroxilo y/o halógeno,

X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , X^7 , X^8 , independientemente entre sí, iguales o diferentes, pueden ser hidrógeno o halógeno, en cuyo caso los ácidos perilentetracarboxílicos o sus derivados funcionales reaccionan con diaminas aromáticas en presencia de una amina secundaria o terciaria en un medio acuoso de reacción.

- 10 El término "mezcla" debe abarcar aquí mezclas físicas como también, preferiblemente, soluciones sólidas (cristales mixtos) de los compuestos (Ia) y (Ib).

Las expresiones de la forma C_a - C_b en el contexto de esta invención designan compuestos químicos o sustituyentes con una cantidad determinada de átomos de carbono. La cantidad de átomos de carbono puede seleccionarse de todo el rango de a hasta b, incluidos a y b, a es al menos 1 y b es siempre más grande que a. Una especificación más de los compuestos químicos o de los sustituyentes se efectúa por expresiones de la forma C_a - C_b -V. V representa aquí una clase de compuestos químicos o una clase de sustituyentes, por ejemplo representa compuestos de alquilo o sustituyentes alquilo.

Halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente flúor, cloro o bromo, particularmente preferible cloro o bromo.

- 20 En particular, los términos colectivos indicados para los diferentes sustituyentes tienen el siguiente significado:

Alquilo de C_1 - C_{22} : residuos de hidrocarburos de cadena recta o ramificados con hasta 22 átomos de carbono, preferible alquilo de C_1 - C_{12} , por ejemplo alquilo de C_1 - C_{10} o alquilo de C_{11} - C_{22} , además preferiblemente alquilo de C_1 - C_{10} , por ejemplo alquilo de C_1 - C_3 , como metilo, etilo, propilo, isopropilo, o alquilo de C_4 - C_6 , n-butilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3-metil-pentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-tri-metilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, o alquilo de C_7 - C_{10} , como heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo o decilo así como sus isómeros.

- 30 Alqueno de C_3 - C_{22} : residuos de hidrocarburo insaturados, de cadena recta o ramificados con 3 a 22 átomos de carbono y un enlace doble en una posición cualquiera, por ejemplo alqueno de C_3 - C_{10} o alqueno de C_{11} - C_{22} ,

- preferible alqueno de C₃-C₁₀ como alqueno de C₃-C₄, como 1-propeno, 2-propeno, 1-metileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-buteno, 1-metil-1-propeno, 2-metil-1-propeno, 1-metil-2-propeno, 2-metil-2-propeno, o alqueno de C₅-C₆, como 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 4-penteno, 1-metil-1-buteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-metil-2-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-2-buteno, 1-metil-3-buteno, 2-metil-3-buteno, 3-metil-3-buteno, 1,1-dimetil-2-propeno, 1,2-dimetil-1-propeno, 1,2-dimetil-2-propeno, 1-etil-1-propeno, 1-etil-2-propeno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 4-hexeno, 5-hexeno, 1-metil-1-penteno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-metil-2-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-2-penteno, 1-metil-3-penteno, 2-metil-3-penteno, 3-metil-3-penteno, 4-metil-3-penteno, 1-metil-4-penteno, 2-metil-4-penteno, 3-metil-4-penteno, 4-metil-4-penteno, 1,1-dimetil-2-buteno, 1,1-dimetil-3-buteno, 1,2-dimetil-1-buteno, 1,2-dimetil-2-buteno, 1,2-dimetil-3-buteno, 1,3-dimetil-1-buteno, 1,3-dimetil-2-buteno, 1,3-dimetil-3-buteno, 2,2-dimetil-3-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-3-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno, 3,3-dimetil-2-buteno, 1-etil-1-buteno, 1-etil-2-buteno, 1-etil-3-buteno, 2-etil-1-buteno, 2-etil-2-buteno, 2-etil-3-buteno, 1,1,2-trimetil-2-propeno, 1-etil-1-metil-2-propeno, 1-etil-2-metil-1-propeno o 1-etil-2-metil-2-propeno, así como alqueno de C₇-C₁₀, como los isómeros de hepteno, octeno, noneno o deceno.
- 15 Alcoxi de C₁-C₂₂: significa un grupo alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono (como se mencionó previamente), los cuales están unidos por un átomo de oxígeno (-O-), por ejemplo alcoxi de C₁-C₁₀ o alcoxi de C₁₁-C₂₂, preferible alcoxi de C₁-C₁₀, principalmente preferible alcoxi de C₁-C₆, como por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi.
- 20 Arilo: un sistema anular aromático de mono- hasta tricíclico que contiene 6 a 14 miembros de anillo de carbono, por ejemplo fenilo, naftilo o antraceno, preferible un sistema anular aromático mono- a bicíclico, particularmente preferido un sistema anular aromático monocíclico.
- 25 Heterociclos: sistemas de anillos de cinco a doce miembros, preferible de cinco a nueve miembros, particularmente preferible de cinco a seis miembros, de átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, que tiene opcionalmente varios anillos, como furilo, tiofenilo, pirrolo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, benzoimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrolo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo, difluorpiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o ter.-butiltiofenilo. Por ejemplo, también piperidinilo o pirrolidinilo.
- Cicloalquilo de C₃-C₁₂: grupos de hidrocarburos monocíclicos, saturados, con 3 hasta 12 miembros de anillo de carbono, preferible cicloalquilo de C₃-C₈ como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.
- 30 En el contexto del proceso de la invención, los residuos de fenilo, naftilo y piridilo R¹ y R² en las fórmulas (Ia) y (Ib) pueden estar sustituidos preferiblemente una o varias veces por grupos alquilo de C₁-C₁₂, principalmente alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₆, ante todo alcoxi de C₁-C₄, hidroxilo y/o halógeno, principalmente cloro o bromo.
- 35 Aunque en una modalidad del proceso de la invención se prefieren los residuos de fenilo, naftilo y piridilo sin sustituir, en cuyo caso particularmente se prefieren los residuos de fenilo y de naftilo, y los residuos de naftilo se prefieren muy particularmente.
- A lo sumo preferiblemente cuatro de los sustituyentes X¹ a X⁸ son halógeno, principalmente cloro. Muy particularmente preferible todos los sustituyentes X¹ a X⁸ son hidrógeno.
- Se da preferencia o particular preferencia a aquellas modalidades del proceso de la invención en las que los sustituyentes R¹, R² y X¹ a X⁸ adoptan su significado preferido o particularmente preferido.
- 40 La preparación de pigmentos de perileno de la fórmula general (Ia) o (Ib) o de sus mezclas se efectúa según la invención mediante reacción de ácidos perilentetracarboxílicos o de sus derivados funcionales con diaminas aromáticas en presencia de una amina secundaria o terciaria en un medio acuoso de reacción.
- Por "ácidos perilentetracarboxílicos" se entienden ácidos perilen-3,4:9,10-tetracarboxílicos.
- 45 Los ácidos perilentetracarboxílicos empleados en el contexto del proceso de la invención o sus derivados funcionales y diaminas pueden obtenerse o bien comercialmente o pueden producirse de acuerdo con procesos conocidos para el experto en la materia (W. Herbst, K. Hunger, "Industrielle organische Pigmente", 1987, editorial VCH Verlag, Weinheim, páginas 473 y siguientes).
- 50 Por los "derivados funcionales" de los ácidos perilentetracarboxílicos se entienden tales compuestos que en las condiciones de reacción del proceso de la invención reaccionan con las diaminas para producir pigmentos de perileno. Principalmente pueden mencionarse aquí los anhídridos de ácido perilentetracarboxílico (bisanhídridos de perileno), cloruros de ácido perilentetracarboxílico o sales de los ácidos perilentetracarboxílicos. Se emplean preferiblemente bisanhídridos de perileno.

Los ácidos perilentetracarboxílicos o sus derivados funcionales, principalmente bisanhídrido de perileno, pueden emplearse como sustancias iniciales en el proceso de la invención en forma de materia cruda seca, materia cruda previamente triturada o preferible como torta prensada húmeda de agua, que se produce en la síntesis (W. Herbst, K. Hunger, "Industrielle organische Pigmente", 1987, editorial VCH Verlag, Weinheim, páginas 473 y siguientes).

5 Por las "diaminas aromáticas" en el contexto de la presente invención se entienden las siguientes orto- o peridi-
diaminas: 1,2-diaminobenceno, 2,3-diaminopiridina, 3,4-diaminopiridina, 4,5-diaminopirimidina, 1,8-diaminonaftalina,
4,5-diamino-quinolina, 4,5-diamino-isoquinolina, 1,8-diamino-isoquinolina. Preferiblemente se emplean 1,2-
diaminobenceno o 1,8-diaminonaftalina.

10 Si se desea, en una modalidad del proceso de preparación de la invención también pueden emplearse mezclas de
diversas diaminas aromáticas. La composición puede variar dependiendo de las propiedades deseadas de los
pigmentos de perileno. Aquí se prefieren mezclas de dos diaminas diferentes. Aquí se prefiere reemplazar hasta 10
% en peso, particularmente preferible hasta 5 % en peso, de la primera diamina por la segunda amina, con el fin de
obtener pigmentos de perileno con propiedades modificadas.

15 La proporción molar de la diamina aromática a los ácidos perilentetracarboxílicos o a sus derivados funcionales,
principalmente bisanhídrido de perileno es por lo regular de 1,8 : 1 a 4 : 1, preferible de 1,9 : 1 a 3 : 1,
particularmente preferible 1,9 : 1 a 2,5 : 1.

20 Si se trabaja con un exceso de ácidos perilentetracarboxílicos o de sus derivados funcionales, principalmente
bisanhídrido de perileno, o diamina aromática, después de efectuada la reacción, a la suspensión de pigmento
formada, por ejemplo, puede adicionarse una sal básica inorgánica, preferible carbonato de potasio o hidróxido de
potasio o lavar con ácido inorgánico u orgánico con el fin de disolver residuos de materia prima y retirarlos durante la
filtración.

25 En el contexto del proceso de producción de la invención se realiza la reacción en presencia de una amina
secundaria o terciaria. La amina secundaria o terciaria tiene aquí supuestamente el rol de un catalizador para la
reacción y puede en general influir el tamaño de partícula y la forma de partícula de las partículas primarias de
pigmento. Por lo tanto, según la aplicación pueden producirse partículas de pigmento de perileno específicas
dependiendo de la amina secundaria o terciaria seleccionada.

Las aminas secundarias o terciarias adecuadas son aminas secundarias o terciarias alifáticas, cicloalifáticas,
arilalifáticas o heterocíclicas.

30 En general, las aminas secundarias adecuadas tienen en general la fórmula R'R''NH, donde R', R'' pueden ser,
iguales o diferentes, alquilo de C₁-C₂₂, cicloalquilo de C₃-C₁₂, arilo o heterociclos, donde R', R'' pueden estar
sustituidos por hidroxilo, alcoxi de C₁-C₆, alquilo de C₁-C₆, alquilamino de C₁-C₆ o grupos arilo, o R' y R'' forman
conjuntamente con el átomo de nitrógeno de R'R''NH un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, que también puede
contener otros heteroátomos. R', R'' son preferiblemente, iguales o diferentes, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo de C₃-C₈,
35 arilo, los cuales pueden estar sustituidos tal como se describió arriba. Además, preferiblemente, R' y R'' forman
conjuntamente con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que pueden contener además
otro átomo de nitrógeno.

Aminas secundarias particularmente preferidas son imidazol, piperazina, N-ciclohexilmetilamina y N-
ciclohexiletilamina.

40 En general, las aminas terciarias adecuadas tienen la fórmula R'R''NR''', donde R', R'' pueden ser, iguales o
diferentes, alquilo de C₁-C₂₂, cicloalquilo de C₃-C₁₂, arilo o heterociclos, donde R', R'' pueden estar sustituidos por
grupos hidroxilo, alcoxi de C₁-C₆, alquilo de C₁-C₆, alquilamino de C₁-C₆ o grupos arilo, o R' y R'' forman
conjuntamente con el átomo de nitrógeno de R'R''NR''' un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que también puede
contener otros heteroátomos. R', R'' son preferiblemente, iguales o diferentes, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo de C₃-C₈,
45 arilo, los cuales pueden estar sustituidos tal como se describió arriba. Además, R' y R'' forman preferiblemente, junto
con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que puede contener además otro átomo de
nitrógeno. Particularmente se prefieren imidazol, piridina y pirimidina.

R''' es alquilo de C₁-C₂₂ o arilo, donde R''' puede estar sustituido por grupos hidroxilo, alcoxi de C₁-C₆, alquilo de C₁-
C₆, alquilamino de C₁-C₆ o grupos arilo. R''' es preferiblemente alquilo de C₁-C₆ o arilo.

50 Aminas secundarias o terciarias preferidas son piperazina, N-(2-hidroxietil)piperazina, dietanolamina, N,N'-
dimetilpiperazina, N-etilpiperazina, N-metilciclohexilamina, imidazol, N-metilimidazol o pirrolidina. Aminas
secundarias muy preferidas son piperazina, N-metilciclohexilamina. Una amina terciaria muy preferida es N-
metilimidazol.

La proporción molar de la amina secundaria o terciaria a los ácidos perilentetracarboxílicos o sus derivados funcionales, principalmente bisanhídrido de perileno, es en general de 0,5 : 1 hasta 2 : 1, preferible de 0,8 : 1 hasta 1,3 : 1.

5 En una modalidad del proceso de producción según la invención, el medio de reacción acuoso puede contener cantidades pequeñas de solventes inertes, orgánicos, miscibles con agua. El medio de reacción acuoso contiene preferiblemente menos de 30 % en peso de solvente orgánico, muy preferiblemente están contenidos menos de 20 % en peso de solvente orgánico en el medio de reacción acuoso, principalmente menos de 10 % en peso. En general, por razones de tecnología del proceso es favorable usar cuanto menos solvente orgánico sea posible puesto que la posterior separación del solvente del sólido es posible con menos esfuerzo. El solvente orgánico es
10 preferiblemente un glicol o un alcohol, por ejemplo butilglicol, o un heterociclo nitrogenado aromático, por ejemplo N-metilimidazol o imidazol. El solvente orgánico es muy particularmente preferible un heterociclo nitrogenado aromático, por ejemplo N-metilimidazol o imidazol.

En otra modalidad del proceso de la invención el medio de reacción acuoso no contiene solvente orgánico. Preferiblemente, el medio de reacción acuoso contiene aquí esencialmente solo agua. Esta modalidad tiene la
15 ventaja tecnológica de proceso de que no debe retirarse un solvente orgánico durante el procesamiento.

En general, se emplea en exceso el medio de reacción acuoso que puede contener opcionalmente pequeñas cantidades de solvente orgánico inerte en proporción a los ácidos perilentetracarboxílicos o a sus derivados funcionales. La proporción de peso usada se encuentra en el rango de 50:1 a 5:1. Muy preferible de 20:1 a 7:1.

20 En una modalidad del proceso de producción según la invención, el solvente orgánico inerte puede fungir simultáneamente como catalizador (amina secundaria o terciaria). En este caso, la relación molar indicada arriba de la amina secundaria o terciaria a los ácidos perilentetracarboxílicos o a sus derivados funcionales no es aplicable, por supuesto, ya que la amina secundaria o terciaria se encuentra presente en exceso. En este caso ya no es necesaria, por supuesto, una adición más de amina secundaria o terciaria como catalizador.

25 En otra modalidad del proceso de la invención, al medio de reacción acuoso pueden adicionarse opcionalmente, de manera adicional, sustancias tensioactivas. Como sustancias tensioactivas son adecuados fundamentalmente surfactantes iónicos o no iónicos (poliméricos). Ejemplos de sustancias tensioactivas que pueden usarse en el proceso de la invención son poliéteres que pueden modificarse no iónicos o aniónicos, por ejemplo productos de etoxilación de alcoholes de cadena larga o productos de etoxilación de alquilfenoles.

30 De esta manera, en el medio de reacción acuoso pueden estar contenidos sustancias tensioactivas tanto diversas sustancias tensioactivas no iónicas como también diversas sustancias tensioactivas iónicas, principalmente aniónicas, así como mezclas de sustancias tensioactivas no iónicas y iónicas, principalmente aniónicas.

Ejemplos de sustancias tensioactivas aniónicas son aquí los ésteres ácidos de ácido fosfórico, de ácido fosfónico, de ácido sulfúrico y/o de ácido sulfónico de los poliéteres modificados mencionados y/o de sus sales.

35 Las sustancias tensioactivas no iónicas arriba mencionadas a base de poliéter (poliéteres modificados no iónicos) son principalmente poli(óxidos de alquileo) o productos de reacción de óxidos de alquileo con alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos alifáticos o carboxamidas alifáticas. Según la invención, por el término óxido de alquileo aquí también debe entenderse óxido de alquileo sustituido con arilo, principalmente óxido de etileno sustituido con fenilo.

Muy particularmente son adecuados aquí copolímeros en bloque que tienen bloques de poli(óxido de propileno) y bloques de poli(óxido de etileno) o también bloques de poli(óxido de feniletileno) y de poli(óxido de etileno). Como
40 los poli(óxidos de alquileo) no mezclados pueden obtenerse mediante poliadición de estos óxidos de alquileo a los compuestos iniciadores, como a alcoholes alifáticos, saturados o insaturados, y aromáticos, aminas alifáticas, saturadas o insaturadas y aromáticas, ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados. Al emplear óxido de etileno y óxido de propileno, estos compuestos iniciadores reaccionan primero con óxido de etileno y luego con óxido de propileno o preferentemente primero con óxido de propileno y luego con óxido de etileno. Más detalles sobre
45 estos polímeros en bloques pueden deducirse de la WO 2004/009688 A2 (página 7, línea 20 – página 9, línea 26), a la cual se hace referencia explícita en este contexto.

Las condiciones de reacción de la conversión en el contexto del proceso de la invención son en general variables por un amplio rango, dependiendo, por ejemplo, de la diamina aromática usada. La reacción tiene lugar a una temperatura de 150 a 250 °C, particularmente preferible de 160 a 230 °C (reacción térmica). La reacción tiene lugar
50 preferiblemente a una presión de 5 a 40 bar, particularmente preferible de 5 a 25 bar. El tiempo de reacción varía ostensiblemente dependiendo de la naturaleza de las sustancias convertidas y en general es de cinco a 40 horas.

En una modalidad el proceso de la invención para producir pigmentos de perileno consiste en varios pasos de procesos que pueden transcurrir temporalmente uno tras otro o también simultáneamente. Por ejemplo, el proceso de la invención comprende los siguientes pasos de proceso:

- (a) adición de medio de reacción acuoso,
 - 5 (b) carga inicial de ácido perilentetracarboxílico o de sus derivados funcionales,
 - (c) opcionalmente, adición de solvente orgánico inerte,
 - (d) opcionalmente, adición de sustancias tensioactivas,
 - (e) adición de amina secundaria o terciaria,
 - (f) opcionalmente, homogeneización de la mezcla de reacción
 - 10 (g) adición de diamina aromática,
 - (h) reacción térmica,
 - (i) enfriamiento,
 - (j) opcionalmente, adición de sal básica inorgánica,
 - (k) opcional, procesamiento.
- 15 La secuencia de los pasos (a) - (g) es variable, es decir que los pasos (a) hasta (k) pueden realizarse en cualquier secuencia. Los pasos (a) - (k) se efectúan preferiblemente uno tras otro en la secuencia indicada arriba. Se entiende que la adición de los componentes individuales puede efectuarse tanto de manera continua como también por lotes. La homogeneización de la mezcla de reacción puede efectuarse a temperaturas elevadas, por ejemplo en el rango de 50 a 90°C, que son, sin embargo, más bajas que las temperaturas de la reacción térmica. Además, durante la
- 20 reacción térmica el incremento de temperatura puede efectuarse tanto continuamente como también por etapas hasta el valor final deseado de temperatura. Lo mismo se aplica para el enfriamiento.

El proceso de la invención puede realizarse en cualquier aparato que permita la realización de los pasos de proceso arriba descritos. Los aparatos para la realización de los pasos individuales (opcionales) de proceso son bien conocidos por el experto en la materia.

- 25 En una modalidad del proceso de la invención, el paso de procesamiento comprende una separación, por ejemplo mediante filtración, y una purificación, por ejemplo mediante procesos de lavado, de los pigmentos de perileno.

- Los pigmentos crudos obtenidos primero en el proceso de la invención, cuya estructura detallada puede variar respectivamente dependiendo de las condiciones de reacción y de las sustancias iniciales concretamente seleccionadas, la mayoría de las veces se generan después del procesamiento como polvo parcialmente amorfo o
- 30 en forma de cristales heterogéneos que pueden ajustarse al medio de aplicación, por ejemplo plásticos, en un paso de reprocesamiento de una o varias etapas. Tales procesos se describen, por ejemplo, en la WO 2005/078023 (página 7, línea 37 – página 14, línea 31) a la cual se hace aquí referencia explícita en este contexto.

- La incorporación a los plásticos de los pigmentos de perileno preparados de acuerdo con el proceso de la invención o de los pigmentos obtenidos según los pasos de reprocesamiento mencionados puede efectuarse según todos los
- 35 métodos conocidos, por ejemplo mediante extrusión, laminado, amasado, prensado o molido de manera conjunta, en cuyo caso los plásticos que contienen los pigmentos de perileno pueden procesarse en cuerpos moldeados plásticos, perfiles continuos, placas, láminas, películas y recubrimientos.

- Otras posibilidades de procesamiento, incluso para el empleo en materiales inorgánicos de alto peso molecular se indican en la WO 2005/078023, página 15, línea 22- página 18, línea 6, a la cual se hace aquí referencia de manera
- 40 explícita.

Los pigmentos de perileno de acuerdo con la invención y los pigmentos obtenidos de acuerdo con los pasos de reprocesamiento arriba mencionados (WO 2005/078023) son adecuados de manera sobresaliente para teñir materiales orgánicos e inorgánicos de alto peso molecular de procedencia natural y sintética.

Otras posibilidades de aplicación se indican en la WO 2005/078023, página 15, línea 22- página 18, línea 6, a la cual se hace aquí referencia de manera explícita. Además, es posible un uso de los pigmentos de perileno preparados de acuerdo con la invención como componentes activos en la fotovoltaica.

5 Como ejemplos de materiales orgánicos sintéticos de alto peso molecular pueden mencionarse: 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), poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno), poli(alcoholes vinílicos), poli(ésteres vinílicos) como poli(acetato de vinilo), copolímeros de ésteres vinílicos, como copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), poli(alcanales vinílicos), como poli(acetal vinílico) y polivinilbutiral, (PVB), poli(cetales vinílicos), poliamidas, como Nylon® [6], Nylon [12] y Nylon [6,6] (DuPont), poliimididas, policarbonato, copolímeros de policarbonato y mezclas físicas de policarbonatos con copolímeros de acril-butadieno-estireno, copolímeros de acrilonitrilo-estireno, poli(metacrilatos de metilo), poli(acrilatos de butilo), poli(metacrilatos de butilo), poli(tereftalatos de butileno) y poli(tereftalatos de etileno), poliésteres como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poli(naftalato de etileno) (PEN), copolímeros, productos de transesterificación y mezclas físicas (combinaciones) de los poli(tereftalatos de alquileno), poli(met)acrilatos, poliacrilamidas, poliacrilonitrilo, combinaciones de poli(met)acrilato/ poli(difluoruro de vinilideno), 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 acrilnitrilo/butadieno/estireno (ABS) y copolímeros de metacrilato/butadieno/estireno (MBS), poliéteres como poli(óxido de fenileno), poliétercetonas, polisulfonas, poliétersulfonas, poliglicoles como polioximetileno (POM), poliarilos como poli(henileno), poliarilenvinilenos, siliconas, ionómeros, poliuretanos termoplásticos y duroplásticos así como sus mezclas.

25 Como ejemplos de materiales inorgánicos sintéticos, de alto peso molecular pueden listarse: fritas de vidrio de borosilicato con punto de fusión bajo, opcionalmente soles y geles de silicato modificados orgánicamente, preparados mediante un proceso de sol-gel, opcionalmente recubrimientos de silicato, aluminato, circonato y silicato de aluminio y filosilicatos reforzados.

30 Para muchas aplicaciones puede ser ventajoso primero producir preparaciones líquidas a base de agua de los pigmentos de perileno de la invención o de los pigmentos obtenidos de acuerdo con los pasos de reprocesamiento mencionados (WO 2005/078023), las cuales contienen agua o mezclas de agua y solventes orgánicos como fase líquida.

35 Igualmente es ventajoso un empleo de las preparaciones de pigmento producidas previamente por separado a base de un polímero o de una combinación de polímeros, de una o varias ceras de poliolefina o de mezclas de los mismos para lograr tinturas homogéneas de color fuerte en polímeros con bajo punto de fusión (por ejemplo en la mayoría de las olefinas corrientes) o en aquellos con baja viscosidad del material fundido (por ejemplo, PVC ablandado y PVB, así como PET moldeable por soplado). Mientras que el polímero de soporte (combinación) empleado en las preparaciones de pigmentos a base de polímero en general es idéntico al material orgánico sintético de alto peso molecular que va a teñirse, para la producción de preparaciones de pigmento a base de ceras poliolefínicas como material de soporte se emplean principalmente ceras de PE y PP homo- y copoliméricas como Luwax® A (homopolímero de etileno; BASF), Luwax EVA (copolímero de etileno-acetato de vinilo; BASF) o Licowax® PP 230 (homopolímero de propileno; Clariant).

Además, los pigmentos de perileno producidos de acuerdo con la invención pueden emplearse en la soldadura con láser.

45 Por lo tanto, otros objetos de la invención son: el uso de pigmentos de perileno producidos según la invención en soldadura láser y un proceso para soldar materiales con láser en el que los materiales se ponen en contacto primero con pigmentos de perileno.

50 La soldadura de materiales, principalmente de plásticos, se efectúa mediante absorción de energía láser en o sobre el material a través de los pigmentos de perileno adicionados sensibles a láser, los cuales conducen a un calentamiento local del material por absorción de energía del láser. Al soldar con láser, por ejemplo dos materiales, en la región de unión de los materiales a soldarse se genera un fuerte calentamiento debido a la absorción de energía del láser de tal modo que los materiales se funden y ambos materiales se fusionan entre sí. Con frecuencia es suficiente si solo uno de los materiales contiene pigmentos de perileno sensibles al láser, en el material o como capa en la superficie. La capacidad de soldarse con láser depende de la naturaleza de los materiales, principalmente de los plásticos, así como de la longitud de onda y de la potencia de irradiación del láser empleado. Por ejemplo, para el proceso de la invención se toman en consideración láseres de colorante, de CO₂, de excímeros, o láser de ND:YAG.

Por lo regular, el contenido de pigmentos de perileno en total está entre 0,0001 hasta 1 % en peso respecto del material a soldarse. El contenido es preferiblemente de 0,001 a 0,1 % en peso. Principalmente en este rango de 0,001 a 0,1 % en peso se produce una capacidad de soldadura suficiente de los plásticos.

5 Los pigmentos de perileno producidos de acuerdo con la invención pueden incorporarse en prácticamente todos los plásticos, tal como describió arriba, con ayuda de procesos conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo mediante extrusión, principalmente con el fin de conferir a éstos capacidad de soldarse. Igualmente es posible incorporar a combinaciones (*blends*) de materiales, las cuales contienen los plásticos mencionados arriba en calidad de componentes, o a polímeros derivados de estas clases, los cuales fueron modificados mediante reacciones posteriores. Estos materiales son conocidos en gran variedad y pueden obtenerse comercialmente.

10 Además, los pigmentos de perileno producidos según la invención pueden emplearse en la administración de calor o para aislamiento térmico.

15 Por lo tanto, otros objetos de la invención son el uso de pigmentos de perileno producidos según la invención en la administración de calor y un proceso para la administración de calor o para el aislamiento térmico, en cuyo caso los materiales primero se ponen en contacto con los pigmentos de perileno producidos según la invención. En general, los pigmentos de perileno provocan una absorción de IR y hacen posible de esta manera la administración de calor mediante los materiales.

20 Los pigmentos de perileno se encuentran preferiblemente en contacto con ventanas, principalmente los vidrios de las ventanas. Mediante el proceso de la invención se regula la transmisión de IR a través de la ventana y de esta manera se hace posible una administración de calor del espacio que se encuentra detrás de la ventana. Además de ventanas en edificios, por ejemplo, en este caso también puede tratarse de ventanas de auto móviles, aviones o máquinas con cabinas para conductor.

25 El proceso de la invención permiten la producción eficiente de pigmentos de perileno. En el contexto del proceso de la invención puede prescindirse del empleo de solventes orgánicos. El proceso de la invención se distingue por una conducción sencilla de la reacción a partir de la cual pueden obtenerse pigmentos de perileno con alta pureza con alta tasa de conversión.

Las modalidades precedentes del proceso de la invención y los siguientes ejemplos aclaran a manera de ejemplo la presente invención. Sin embargo muchas otras variaciones del proceso y combinaciones de las características del proceso de la invención son concebibles para el experto en la materia sin abandonar el marco de las reivindicaciones.

30 Ejemplos

Ejemplo 1

35 En un autoclave se cargaron 200 g de bisanhídrido de perileno como torta prensada húmeda de agua al 50 % en peso, lo que corresponde a 0,255 mol, 1100 g de agua y 22 g de piperazina, que corresponden a 0,255 mol, y se homogeneizaron a 70 °C revolviendo. Después de adicionar 69 g de 1,2-diaminobenceno, correspondientes a 0,637 mol, la suspensión de reacción se calentó durante cuatro horas a 210 °C y se revolvió por 18 horas a esta temperatura.

40 Después de enfriar a 70 °C se adicionaron 20 g de carbonato de potasio disueltos en 1000 ml de agua, y se revolvió a 70 °C. La suspensión se filtró, se lavó sucesivamente con agua, ácido acético al 10% y nuevamente con agua. Después de secar a 80 °C se obtuvieron 133 g de pigmento de perileno, correspondientes a 97,5% del valor teórico, en forma de un polvo negro.

Ejemplo 2

45 En un autoclave se cargaron 100 g de bisanhídrido de perileno, previamente triturados en un molino de esferas, correspondientes a 0,255 mol, 1000 g de agua y 26 g de N-metilciclohexilamina, correspondientes a 0,230 mol, y se homogeneizaron revolviendo a 70 °C. Después de adicionar 69 g de 1,2-diaminobenceno, correspondientes a 0,637 mol, la suspensión de reacción se calentó a 205 °C y se revolvió por 24 horas a esta temperatura.

Después de enfriar a 70 °C se adicionaron 30 g de carbonato de potasio, disueltos en 1000 ml de agua, y se revolvió a 70 °C. La suspensión se filtró, se lavó sucesivamente con solución acuosa de carbonato de potasio al 2,5%, agua, ácido sulfúrico al 5% y nuevamente con agua. Después de secar a 80 °C se obtuvieron 129 g de pigmento de perileno, correspondientes a 94,3% del valor teórico, en forma de un polvo negro.

50

Ejemplo 3

5 En un autoclave se cargaron 100 g de bisanhídrido de perileno, previamente triturados en un molino de esferas, correspondientes a 0,255 mol, 900 g de agua y 100 g de N-metilimidazol y se homogeneizó revolviendo a 70 °C. Después de adicionar 69 g de 1,2-diaminobenceno, correspondientes a 0,637 mol, la suspensión de reacción se calentó a 210 °C y se revolvió por 24 horas a esta temperatura.

Después de enfriar a 70 °C se adicionaron 30 g de carbonato potásico disueltos en 1000ml de agua, y se revolvió a 70 °C. La suspensión se filtró, se lacó sucesivamente con solución acuosa de carbonato de potasio al 2,5%, agua, ácido sulfúrico al 5% y nuevamente con agua. Después de secar a 80 °C se obtuvieron 133 g de pigmento de perileno, correspondientes a 97,5% del valor teórico, en forma de un polvo negro.

10 **Ejemplo 4**

15 En un autoclave se cargaron 100 g de bisanhídrido de perileno, previamente triturados en una molino de esferas, correspondientes a 0,255 mol, 750 g de agua y 69 g de 1,2-diaminobenceno, correspondientes a 0,637 mol, se calentó a 205 °C y se revolvió por 24 horas a esta temperatura. Después de enfriar a 70 °C se adicionaron 30 g de carbonato de potasio disueltos en 1000ml de agua y se revolvió a 70 °C. La suspensión se filtró, se lavó sucesivamente con solución acuosa al 2,5%, con agua, ácido sulfúrico al 5% y nuevamente con agua. Después de secar a 80 °C se obtuvieron 128 g de pigmento de perileno correspondientes a 93,8% del valor teórico, en forma de un polvo negro.

Ejemplo 5

20 En un autoclave se cargaron 100 g de bisanhídrido de perileno previamente triturados en un molino de esferas correspondientes a 0,255 mol, 800 g de agua y 16 g de pirrolidina correspondientes a 0,230 mol, y se homogeneizó revolviendo a 70 °C. Después de adicionar 69 g de 1,2-diaminobenceno, correspondientes a 0,637 mol, la suspensión de reacción se calentó a 160 °C y se revolvió por 24 horas a esta temperatura.

25 Después de enfriar a 70 °C se adicionaron 30 g de carbonato de potasio disueltos en 1000 ml de agua y se revolvió a 70 °C. La suspensión se filtró, se lavó sucesivamente con solución acuosa de carbonato de potasio al 2,5%, agua, ácido sulfúrico al 5% y nuevamente con agua. Después de secar a 120 °C y 100 mbar se obtienen 128 g de pigmento de perileno, correspondientes a 93,6% de la teoría, en forma de un polvo negro.

Ejemplo 6

30 En un autoclave se cargaron 100 g de bisanhídrido de perileno, correspondientes a 0,255 mol, 1000 g de agua y 26 g de N-metilciclohexilamina, correspondientes a 0,230 mol, y se homogeneizó revolviendo a 70 °C. Después de adicionar 83 g de 1,8-diaminonaftalina, correspondientes a 0,523 mol, la suspensión de reacción se calentó a 160 °C y se revolvió por ocho horas a esta temperatura.

35 Después de enfriar a 70 °C se adicionaron 30 g de carbonato de potasio disueltos en 1000ml de agua, y se revolvió a 70 °C. La suspensión se filtró, se lavó sucesivamente con solución acuosa de carbonato de potasio al 2,5%, agua, ácidos acético al 5% y nuevamente con agua. Después de secar a 100 °C y 100 mbar se obtienen 161 g de pigmento de perileno, correspondientes a 99% de la teoría, en forma de un polvo negro.

Ejemplo 7

40 En un autoclave se cargaron 116 g de bisanhídrido de perileno, correspondientes a 0,290 mol, 1200 g de agua y 24 g de piperazina, correspondientes a 0,287 mol, y se homogeneizó revolviendo a 90 °C. Después de adicionar 92 g de 1,8-diaminonaftalina, correspondientes a 0,573 mol, la suspensión de reacción se calentó a 210 °C y se revolvió por 14 horas a esta temperatura.

Después de enfriar a 70 °C se adicionaron 30 g de carbonato de potasio disueltos en 1300 ml de agua, y la suspensión se revolvió a 85 °C. La suspensión se filtró, se lavó sucesivamente con agua, ácido acético al 10% y nuevamente con agua. Después de secar a 100 °C y 100 mbar se obtienen 184 g de pigmento de perileno, correspondientes a > 99% de la teoría, en forma de un polvo negro.

45

8. Proceso según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque durante la reacción se usan de 0,5 a 2,0 equivalentes molares de una amina secundaria o terciaria respecto de los ácidos perilentetracarboxílicos o de sus derivados funcionales.

5 9. Proceso según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción se realiza a temperaturas en el rango de 150 a 250 °C.

10. Proceso según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la reacción se realiza adicionalmente en presencia de sustancias surfactantes.