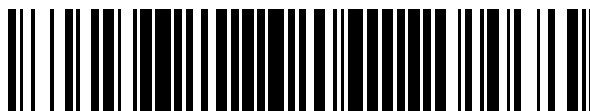


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 187**

51 Int. Cl.:
C09B 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08716906 .6**
- 96 Fecha de presentación: **18.02.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2113012**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.11.2009**

54 Título: **Método para la producción de pigmento rojo 149**

30 Prioridad:
19.02.2007 EP 07102654

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
KOWARSCH, HEINRICH;
HETZENEGGER, JOSEF;
STOHR, ANDREAS y
USCHMANN, HANS-JOACHIM

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 187 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

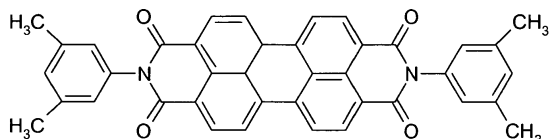
Método para la producción de pigmento rojo 149

- 5 La invención se refiere a un método para la producción de N,N'-di(3',5'-dimetilfenil)perilenbis(dicarboximida) (= pigmento rojo C.I. 149) en la forma alfa.

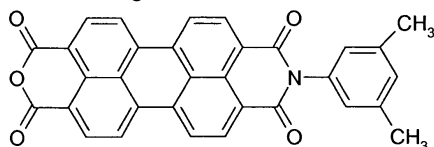
Se sabe producir colorante de la serie de perilen-3,4,9,10-tetracarboxadiimida mediante reacción de anhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico con arilaminas primarias.

10

El pigmento rojo 149 exhibe la siguiente fórmula:



- 15 El O- semicondensado exhibe la siguiente fórmula:



- 20 DE-A 1 807 729 manifiesta la reacción de ácido perilentetracarboxílico o de sus anhídridos con 3,5-dicloroanilina en presencia de los agentes que aceleran la condensación, como cloruro de zinc, acetato de zinc o ácido clorhídrico, en solventes o agentes diluyentes como quinolina, quinaldina, naftaleno o triclorobenceno. A partir de la mezcla de reacción se aísla el colorante mediante filtración, dado el caso después de dilución de la mezcla de reacción con solventes inertes como alcoholes, formamida, dimetilformamida, tolueno, clorobenceno o nitrobenzono, y subsiguiente lavado como solventes orgánicos y agua. Para la eliminación de trazas aun presentes de ácido perilentetracarboxílico se cuece el colorante con soda cáustica diluida. A continuación, mediante dilución en ácido sulfúrico concentrado y precipitación mediante dilución con agua, se transforma el colorante en una forma cristalina adecuada para el empleo como pigmento.

- 30 DE-A 2 210 170 manifiesta un método correspondiente en el cual el ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico reacciona con 2,4,6-trimetilanilina.

- Sin embargo, el empleo de agentes ácidos de condensación trae consigo desventajas como problemas de corrosión y pérdidas por reacciones secundarias en los componentes parcialmente ácidos de amina.

- 35 EP-A 0 198 369 manifiesta un método para la producción de perilen-3,4,9,10-tetracarboxarilimidias, en el cual el dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (bisanhídrido perilénico) reacciona con una arilamina primaria en presencia de una dialquilamina como catalizador. La reacción puede ocurrir mediante adición de un agente diluyente inerte, como dimetilformamida, N-metilpirrolidona, o-diclorobenceno, nitrobenzono, quinolina o 2-etilhexanol. Sin embargo, la reacción es ejecutada en la mezcla en cuestión de arilamina y dialquilamina, sin adición de otros agentes diluyentes. La separación del producto de reacción puede ocurrir, dado el caso después de la dilución con un alcohol de bajo punto de ebullición, mediante filtración. Sin embargo, se prefiere separar después de la reacción cuantitativa, por destilación de la mezcla de arilamina y dialquilamina y dado el caso el agente diluyente inerte, de modo que el producto de reacción permanece como residuo seco.

- 45 CN-A 1310203 manifiesta un método para la producción de pigmentos de perilentetracarboxadiimida, en el cual reaccionan bisanhídrido perilénico y una amina primaria en solución acuosa a un valor de pH de 3 a 5 en presencia de un ácido orgánico carboxílico con 1 a 5 átomos de C. A continuación, el pigmento crudo es sometido a un post-tratamiento (terminado). A continuación se muele el pigmento crudo en un molino de esferas, en presencia de un agente de molienda como cloruro de sodio, sulfato de sodio y carbonato de sodio, un solvente orgánico y 1 a 5 % en peso, referido al peso de pigmento crudo, de un derivado de perilentetracarboxadiimida. A continuación se ejecuta un denominado post-terminado en un medio acuoso en presencia de un surfactante.

- 50 En los ejemplos se diluye el bisanhídrido perilénico en solución al 10 % de KOH, se añaden a la solución 3,5-dimetilanilina y ácido acético. Se separa por filtración el producto de reacción y se lava con agua hasta reacción neutra. A continuación el pigmento crudo seco es molido en un molino de esferas con cloruro de sodio, una pequeña cantidad de N,N'-di-n-butilperilenbis(dicarboximida) y una mezcla de xileno/acetato de etilo. Finalmente se lleva la

mezcla a un ácido clorhídrico acuoso al 2 % en peso, el cual contiene una mezcla surfactante al 1 %, se cuece, se separa por filtración el pigmento, se lava con agua hasta reacción neutra, se seca y se desmenuza.

5 Es una desventaja del método descrito en la CN-A 1310203 que el bisanhídrido perilénico tiene que ser disuelto completamente primero en solución acuosa alcalina y a continuación ser precipitado finamente nuevamente con ácido acético. En ello se requieren cantidades importantes de ácido acético, que no pueden ser recuperadas nuevamente. Además, por la introducción de grupo acilo se pierde una parte de la costosa 3,5-dimetilanilina. El colorante obtenido no corresponde a los requerimientos de calidad y tiene que ser tratado posteriormente en varias costosas operaciones de terminado.

10 Es objetivo de la invención poner a disposición un método que pueda ser ejecutado de modo sencillo para la producción de pigmento rojo 149, en el cual se eliminan las desventajas descritas.

15 El objetivo es logrado mediante un método para la producción de N,N'-di(3',5'-dimetilfenil)perilénbis(dicarboximida) mediante reacción de dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (bisanhídrido perilénico) con 3,5-dimetilanilina en presencia de una amina secundaria o terciaria como catalizador, caracterizado porque la reacción es ejecutada en un medio acuoso de reacción y en presencia de cristales de inoculación de N,N'-di(3',5'-dimetilfenil)perilénbis(dicarboximida) a una temperatura de 120 a 190°C y una presión de 2 a 13 bar. En particular, el medio acuoso de reacción no contiene principalmente otro solvente orgánico. Sin embargo están presentes ciertas cantidades de solventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo hasta 10 % en peso. Así mismo, pueden añadirse opcionalmente agentes superficialmente activos, por ejemplo los productos de etoxilación de alcoholes de cadena larga o los productos de etoxilación de alquifenoles.

25 Preferiblemente la transformación es ejecutada en un medio de reacción acuoso puro, el cual no contiene esencialmente ningún otro solvente orgánico.

30 La transformación es ejecutada en presencia de una amina secundaria o terciaria como catalizador. Son catalizadores adecuados las aminas alifáticas, cicloalifáticas, arilalifáticas o heterocíclicas secundarias o terciarias. En general las aminas secundarias adecuadas exhiben la fórmula R'R''NH, donde R', R'' pueden ser iguales o diferentes y significan alquilo o cicloalquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de C, el cual puede estar sustituido por grupos hidroxilo, alcoxi, alquilo, alquilamino o arilo, o donde R' y R'' forman conjuntamente con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, el cual dado el caso (en el caso de aminas terciarias) puede estar sustituido por grupos alquilo, aralquilo o arilo. Las aminas terciarias adecuadas exhiben en general 3 de los radicales mencionados. Son aminas secundarias o terciarias preferidas piperazina, N-(2-hidroxietil)piperazina, dietanolamina, N,N'-dimetilpiperazina, N-etilpiperazina, N-metilciclohexilamina, imidazol y N-metilmidazol.

40 La reacción es ejecutada en presencia de cristales de inoculación del pigmento rojo C.I. 149. La cantidad de cristales de inoculación añadidos es, referido al producto de reacción, de 1 a 25 % en peso, preferiblemente 5 a 10 % en peso. Los cristales de inoculación añadidos pueden descender de una de las cargas precedentes.

45 La reacción es ejecutada a una temperatura de 120 a 190 °C y una presión de 2 a 13 bar. El tiempo de reacción está en general de 5 a 40 horas. La relación molar de 3,5-dimetilanilina a bisanhídrido perilénico está en general en 1,8 : 1 a 4:1, preferiblemente 2:1 a 3: 1. La relación molar de amina secundaria o terciaria a bisanhídrido perilénico es en general de 0,5:1 a 2:1, preferiblemente 0,8:1 a 1,4:1. La 3,5-dimetilanilina en exceso puede ser separada por destilación después de terminada la reacción. El producto de reacción pigmento rojo C.I. 149 es obtenido en general mediante filtración. La solución madre que contiene la amina secundaria o terciaria puede ser empleada nuevamente a continuación como medio de reacción para la síntesis de otro pigmento rojo 149.

50 En caso de desearse, en el método descrito de producción puede reemplazarse hasta 10 % en peso, preferiblemente hasta 5 % en peso, por ejemplo 0,5 a 5 % en peso de la 3,5-xilidina por otra amina primaria, para obtener pigmentos con propiedades modificadas. Son otras aminas primarias adecuadas por ejemplo 4-metoxianilina y 4-etoxianilina.

55 Con el método acorde con la invención se obtiene pigmento rojo 149 en la forma alfa. En general contiene menos de 5 % en peso, preferiblemente menos de 1,5 % en peso de la monoimida.

En la filtración surge el producto preferiblemente en forma de un material prensado al 30-50 % en peso.

60 En general antes de su empleo en lacas y plásticos, el producto cristalino grueso es transformado primero con ayuda de métodos comunes de distribución fina y terminado, a un tamaño adecuado de partículas. Para ello aquí es suficiente en general una molienda en seco o húmeda, dado el caso con subsiguiente recristalización controlada a partir de solventes, por ejemplo agua o mezclas de solventes acuoso-orgánicos. Para ello se transforma el pigmento rojo 149 en partículas con un tamaño en general de < 0,2 µm.

En el coloreado de material macromolecular, por ejemplo PVC, LDy HDPE, polipropileno o poliamida, el pigmento da tonos rojos fuertemente coloreados con elevada pureza del tono de color y buena estabilidad a la temperatura.

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra la invención en más detalle.

5

Ejemplos

Ejemplo 1

10 Se colocan en un autoclave 423 g de bisanhídrido perilénico como material prensado al 50 % en peso húmedo con agua, correspondiente a 0,54 mol, 940 g de agua, 44 g de piperazina, correspondiente a 0,51 mol y 18 g de pigmento rojo 149 como cristales de inoculación y se agita bien. Después de la adición de 156 g de 3,5-dimetilanilina, correspondientes a 1,29 mol, se calienta la carga a 145 °C y se agita por 15 horas a esta temperatura. A continuación se alivia la presión del autoclave y se separa completamente por destilación la xilidina en exceso.

15

Se filtra la carga, se lava hasta que el filtrado no tiene color. El rendimiento de pigmento rojo 149 es de 311 g, correspondientes al 96,4 % de la teoría.

20

El producto crudo así obtenido contiene 97,5 % en peso de la perilendiimida y 1,4 % en peso de la monoimida (O-semicondensado). El producto está presente en la modificación alfa.

25

Se muelen 30 g de pigmento, 60 g (90 g) de sal de cocina y 750 g de esferas de acero en un molino de esferas por 20 h a 80 °C. A continuación se agita el material de molienda en agua en presencia de 2 g de ácido clorhídrico y se lava hasta obtener prueba negativa para la sal, se seca y se muele.

El producto obtenido da coloración fuerte en la incorporación en LDPE (polietileno de baja densidad) según DIN EN 139900-3 y suministra fuertes coloraciones con elevada pureza del tono de color con buena estabilidad a la temperatura.

30 **Ejemplo de comparación**

[0029] Sin adición de sales de inoculación se obtiene un pigmento rojo 149 turbio, débilmente coloreado, el cual exhibe aún 5 % de O-semicondensado. Además, contiene partes de la modificación indeseada beta y gama.

35

Tabla: comportamiento de color en LDPE – reducción del blanco

	Intensidad del color en %	Tono de color dH*	Croma dC*
Ejemplo 1	100	0	0
Ejemplo de comparación	82	0,7	-1,7
*dH o bien dC = diferencia en el tono de color o bien diferencia de croma entre ejemplo de comparación y ejemplo después de la compensación de la intensidad de color según DIN 6174			

40 **Ejemplo 2**

Se procede como en el ejemplo 1, sin embargo como amina secundaria se emplean 66 g de N-(2-hidroxietil)piperazina, correspondientes a 0,51 mol. El rendimiento del producto crudo es de 304 g, correspondiente a 94,2 % de la teoría.

45 **Ejemplo 3**

Se procede como en el ejemplo 1, sin embargo como amina secundaria se emplean 100 partes en peso de dietanolamina al 80%, correspondientes a 0,76 mol. El rendimiento del producto crudo está en 313 g, correspondientes a 97,0 % de la teoría.

50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la producción de N,N'-di(3',5'-dimetilfenil)perilenbis(dicarboximida) en la forma alfa mediante reacción de dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico con 3,5-dimetilanilina en presencia de una amina secundaria o terciaria como catalizador, **caracterizado porque** la transformación es ejecutada en un medio acuoso de reacción y en presencia de cristales de inoculación añadidos de N,N'-di(3',5'-dimetil-fenil)perilenbis(dicarboximida), a una temperatura de 120 a 190 °C y una presión de 2 a 13 bar.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el medio acuoso de reacción no contiene esencialmente ningún otro solvente orgánico.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la amina secundaria o terciaria es elegida de entre el grupo consistente en piperazina, N-(2-hidroxiethyl)piperazina, dietanolamina, N,N'-dimetil-piperazina, N-etilpiperazina, N-metilciclohexilamina, imidazol y N-metilmidazol.
- 20 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los cristales de inoculación añadidos provienen de una de las cargas precedentes.
- 25 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el medio acuoso de reacción remanente después de la separación por filtración del producto de reacción, es empleado nuevamente en la producción de una carga subsiguiente.
- 30 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la reacción es ejecutada a una temperatura en el rango de 130 a 170 °C.
- 35 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** por mol de dianhídrido perilen-3,4,9,10-dicarboxílico se emplea 0.5 a 2.0 mol de una amina secundaria o terciaria
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se reemplaza 0 a 10 % en peso de la 3,5-xilidina por una o varias otras aminas primarias.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se transforma la N,N'-di(3',5'-dimetilfenil)perilenbis(dicarboximida) en partículas con un tamaño promedio < 0,2 µm, mediante molienda en seco y/o en húmedo, dado el caso con subsiguiente recristalización a partir de un solvente.