

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 619**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2002 E 02747280 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1412431**

54 Título: **Composiciones de pigmento y materiales de revestimiento pigmentados basados en agua**

30 Prioridad:

24.04.2001 CH 743012001

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

22.07.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**LENZ, ROMAN y
WALLQUIST, OLOF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 478 619 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).

El documento de Patente US 6 057 449 desvela composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que se preparan a partir de 4-clorobenzonitrilo y 3-clorobenzonitrilo (Ejemplo 42), o 4-clorobenzonitrilo y benzonitrilo (Ejemplo 34), o 3,4-diclorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo (Ejemplo 47), cada una con cantidades equimolares de benzonitrilos, con un diéster de ácido succínico en presencia de un inhibidor de crecimiento cristalino.

- 5 El documento de Patente US 4 490 542, Ejemplo 44, desvela una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que se prepara a partir de cantidades equimolares de 4-clorobenzonitrilo y 3,4-diclorobenzonitrilo con éster de ácido bromoacético en presencia de Zn-Cu. Esa composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol tiñe de rojo el cloruro de polivinilo. Además, el documento US 4 490 542, Ejemplo 26, desvela una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que se prepara a partir de cantidades equimolares de 4-clorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo con éster de ácido bromoacético en presencia de Zn-Cu.

10 El documento de Patente US 4 720 305, Ejemplos 25, 26, 27, desvela una composición binaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que se prepara a partir de cantidades equimolares de 4-clorobenzonitrilo y 3,4-diclorobenzonitrilo por reacción con una lactama.

- 15 El documento de Patente US 5 476 949, Ejemplo 1, desvela una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que se prepara a partir de cantidades equimolares de 4-clorobenzonitrilo y benzonitrilo por reacción con un diéster de ácido succínico y se protona posteriormente en presencia de ácido y se acondiciona.

- 20 El objetivo de la presente invención fue descubrir un reemplazo para pigmentos que contienen grupos sulfuro adecuado para la pigmentación de materiales de revestimiento basados en agua. Preferentemente, los pigmentos deberían estar finamente divididos. Los materiales de revestimiento basados en agua que comprenden tales pigmentos se debería distinguir por buenas propiedades de solidez, especialmente solidez a la sobreaplicación y a la exposición a la intemperie, y deberían exhibir preferentemente alta transparencia y baja fluorescencia. Además, los pigmentos se deberían poder obtener por medio de un procedimiento de preparación sencillo, ecológico y económico y deberían ser adecuados para la pigmentación de materiales de alto o bajo peso molecular, especialmente pinturas, tintas de impresión, plásticos o fibras.

- 25 Por lo tanto, se han descubierto las composiciones que se han definido al comienzo.

Los materiales de revestimiento en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, pinturas y especialmente lacas, por ejemplo para la industria de la automoción.

Los materiales de revestimiento basados en agua contienen agua y polímero.

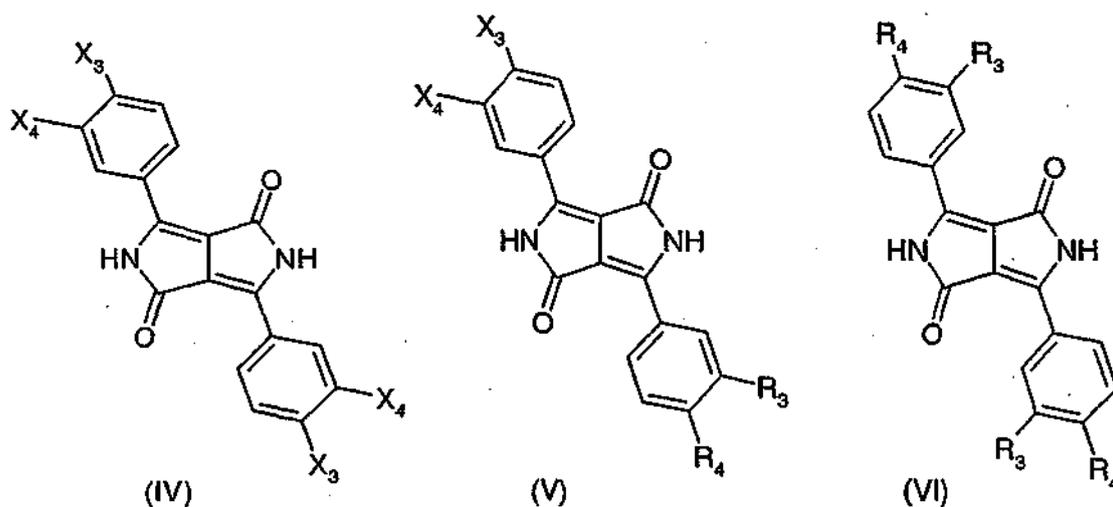
- 30 Los polímeros incluyen además copolímeros o combinaciones de polímeros y copolímeros. Por ejemplo, el polímero representa metacrilato, acrilato, poliuretano, poliéster o poliisocianato o una combinación de los mismos, tal como acrílico/poliéster, también acrílico/látex y resinas alquídicas solubles en agua o resinas epoxi que se reticulan, por ejemplo, con poliaminas, o poliacetatoacetato/policetimina, y también sales de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, sales de amonio de ácidos policarboxílicos o sales de dialquilamonio de ácidos policarboxílicos, o sales de monoalquilamonio de ácidos policarboxílicos, o sales de resinas epoxi básica/poliamina ácida, en las que los ácidos son preferentemente ácidos de bajo peso molecular, y también aductos de anhídrido maleico con ésteres de ácidos grasos insaturados. Progress in Organic Coatings 17, páginas 27-29, (1989) y el documento de Patente US 4 489 135 y también el documento de Patente US 4 558 090 desvelan, por ejemplo, materiales de revestimiento basados en agua.

- 40 Los materiales de revestimiento basados en agua contienen habitualmente de un 60 a un 90 % en peso de agua y de un 10 a 40 % en peso del polímero o copolímero, añadiéndose las proporciones en peso hasta un 100 % en peso.

Una realización preferente de la presente invención se refiere a composiciones que comprenden materiales de revestimiento basados en poliéster/poliuretano y acrílico/látex y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II) y (III).

- 45 Los materiales de revestimiento pigmentados basados en agua que son preferentes de acuerdo con la invención para acabados en automoción son dispersiones de poliéster/poliuretano y acrílico/látex.

Las composiciones especialmente preferentes de acuerdo con la invención comprenden composiciones ternarias de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de fórmulas (IV), (V) y (VI)



en las que

- 5 X_3 y X_4 son cada uno independientemente del otro hidrógeno o cloro, pero X_1 y X_2 no son simultáneamente hidrógeno, y R_3 y R_4 tienen cada uno independientemente del otro los mismos significados que se han definido anteriormente para R_1 y R_2 , con la condición de que los compuestos de fórmulas (IV), (V) y (VI) sean diferentes.

En una realización especialmente preferente de la invención

- 10 X_3 y X_4 son cloro, y R_3 y R_4 tienen cada uno independientemente del otro los mismos significados que se han definido anteriormente para R_1 y R_2 ; R_3 y R_4 son cada uno independientemente del otro especialmente hidrógeno, metilo, trifluorometilo, metoxi, cloro o un radical fenilo sin sustituir, con la condición de que los compuestos de fórmulas (IV), (V) y (VI) sean diferentes.

En otra realización especialmente preferente de la invención

- 15 X_3 y X_4 son cada uno independientemente del otro hidrógeno o cloro, siendo X_3 o X_4 hidrógeno, y R_3 y R_4 tienen cada uno independientemente del otro los mismos significados que se han definido anteriormente para R_1 y R_2 ; R_3 y R_4 son cada uno independientemente del otro especialmente hidrógeno, metilo, trifluorometilo, metoxi, cloro o un radical fenilo sin sustituir, con la condición de que los compuestos de fórmulas (IV), (V) y (VI) sean diferentes.

Muy especialmente

- 20 X_3 y R_3 son hidrógeno, y X_4 y R_4 son cloro,

o

- 25 X_3 y R_3 son hidrógeno, X_4 es cloro, y R_4 es un radical fenilo,

o

- 30 X_3 y X_4 son cloro, R_3 es hidrógeno, y R_4 es metilo,

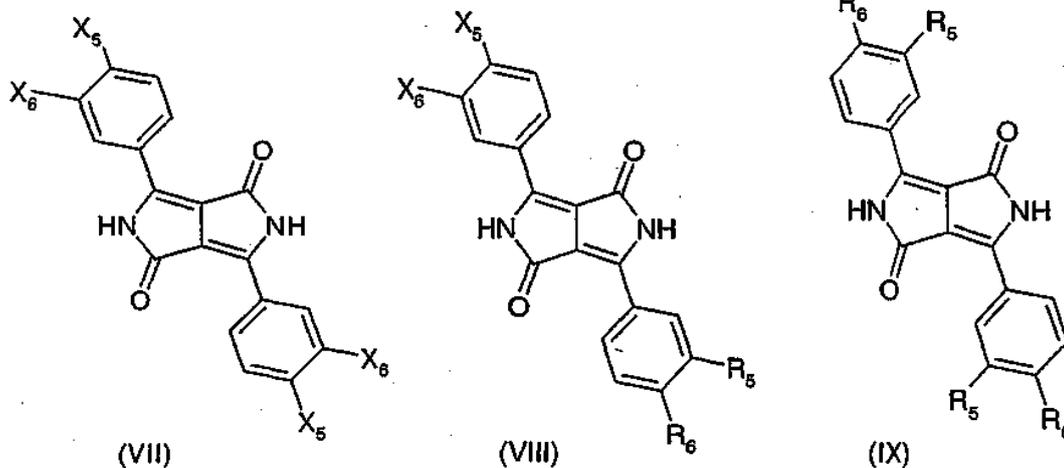
o

- X_3 y X_4 son cloro, R_3 es hidrógeno, y R_4 es cloro

o

X₃ y X₄ son cloro,
R₃ es hidrógeno, y
R₄ es un radical fenilo.

5 También se ha descubierto nuevas composiciones ternarias de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX)



como se expone en la reivindicación 2.

Además, se ha descubierto el uso de los compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) para la pigmentación de materiales de alto o bajo peso molecular, y un procedimiento para su preparación.

10 También se ha descubierto una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en la que

X₅ y X₆ son cloro,
R₅ es hidrógeno y

15 R₆ es cloro, no resultando la composición en colorantes rojos; preferentemente, se obtienen colorantes que tienen un ángulo de tono *h* de $h > 39$ (el ángulo de tono *h* se define en el sistema L*C*h de la Commission Internationale de l'Eclairage, siendo L* una medida de luminosidad y C* una medida de saturación).

Los colorantes se preparan, por ejemplo, de acuerdo con el Ejemplo 1h de la presente invención.

También se ha descubierto una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en la que

20 X₅ es cloro y R₆ es metilo y
X₆ y R₅ son hidrógeno, resultando la composición de colorantes transparentes, especialmente que tienen una transparencia relativa $\Delta Tr > 5$ en comparación con el documento de Patente US 4 490 542, Ejemplo 26.

Preferentemente esa composición tiene un tamaño de partícula de $< 0,1 \mu$, especialmente $< 0,08 \mu$.

Los colorantes transparentes se preparan, por ejemplo, de acuerdo con el Ejemplo 1h de la presente invención.

25 Los colorantes de acuerdo con la invención comprenden las composiciones de acuerdo con la invención y materiales de alto o bajo peso molecular.

Alquilo C₁-C₆ es metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-amilo, terc-amilo, hexilo, 2,2'-dimetilbutilo.

30 Alcoxi C₁-C₆ es metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentiloxi, sec-amiloxi, terc-amiloxi, hexiloxi, 2,2'-dimetilbutoxi.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II) y (III), en el que la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) y el material

de revestimiento basado en agua se ponen en contacto el uno con el otro.

La composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol y el material de revestimiento basado en agua se ponen en contacto habitualmente mediante procedimientos de mezcla habituales.

5 En una realización preferente, la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol se incorpora en el material de revestimiento por dispersión.

Si se desea, se pueden añadir aditivos adicionales al material de revestimiento antes, durante o después de la operación de dispersión.

Ejemplos de aditivos adicionales pueden incluir aglutinantes, disolventes, especialmente disolventes solubles en agua y adyuvantes de disolución, y también constituyentes no volátiles o auxiliares de textura.

10 Se usan habitualmente como disolventes solubles en agua, por ejemplo, glicol monoéteres, tales como etilenglicol monometil, monoetil o monobutil éter, y también etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, alcoholes alifáticos, tales como etanol, propanol, butanol, isobutanol o alcohol amílico, cetonas, por ejemplo metil etil cetona, metil isobutil cetona o diacetona alcohol, también N,N'-dimetilformamida o N-metilpirrolidona.

15 Los constituyentes no volátiles son habitualmente, por ejemplo, dispersantes, adyuvantes, estabilizantes de luz, antioxidantes y pigmentos inorgánicos, tales como pigmentos de color negro, y también partículas o polvos metálicos, tales como aluminio en polvo o cobre en polvo o mica.

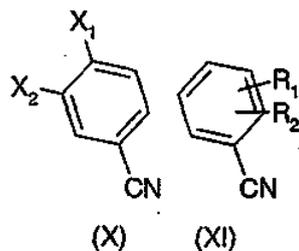
20 Sustancias para mejorar la textura adecuadas incluyen, por ejemplo, ácidos grasos que tienen al menos 12 átomos de carbono, tales como, especialmente, ácido esteárico o behénico, amida de ácido esteárico o behénico, sales de ácido esteárico o behénico, tales como estearato o behenato de magnesio, cinc o aluminio, también compuestos de amonio cuaternario, tales como, especialmente, sales de trialquil(C₁-C₄)bencilamonio, por ejemplo sales de trimetil-, trietil-, tri-n-propil-, tri-isopropil-, tri-n-butil-, tri-sec-butil- y tri-terc-butil-bencil-amonio, y también plastificantes, tales como aceite de haba de soja epoxidizado, ceras, tales como cera de polietileno, ácidos de resina, tales como ácido abiético, jabón de colofonia, colofonia hidrogenada o dimerizada, ácido parafina (C₁₂-C₁₈) disulfónico, alquilfenoles y alcoholes, tales como alcohol estearílico. También son adecuados lauril amina y estearil amina, así como 1,2-dioles alifáticos, tales como 1,2-dodecanodiol.

Sustancias para mejorar la textura preferentes son lauril amina y estearil amina, 1,2-dioles alifáticos, ácido esteárico y sus amidas, sales y ésteres, aceite de haba de soja epoxidizado, ceras y ácidos de resina.

30 La preparación de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención se realizan habitualmente de forma análoga al procedimiento que se describe en el documento de Patente US 4 579 949 o US 5 476 949 haciendo reaccionar benzonitrilos con distinta sustitución con un diéster de ácido succínico.

35 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención que comprenden pigmentos de fórmulas (I), (II), (III) y también (VII), (VIII) y (IX), por reacción de diésteres de ácido succínico con dos benzonitrilos con diferente sustitución en un disolvente orgánico en presencia de una base a temperatura elevada para formar una suspensión de sal de pigmento y posterior liberación de la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol, en el que

a) dos benzonitrilos con diferente sustitución de fórmulas (X) y (XI)



40 en las que X₁ y X₂ y R₁ y R₂ son como se han definido anteriormente en los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III), se hacen reaccionar con una proporción molar en el intervalo de un 99,9 a un 0,1 % en moles del benzonitrilo de fórmula (X) con respecto a un 0,1 a un 99,9 % en moles del benzonitrilo de fórmula (XI) para formar una sal de pigmento, y

45 b) la sal de pigmento de la etapa de procedimiento a) se protona a continuación y, en una realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, c) se acondiciona posteriormente.

La concentración total de los nitrilos en el disolvente orgánico se selecciona habitualmente en el intervalo de 5 mol/l a 0,5 mol/l.

La proporción molar de la base con respecto al diéster de ácido succínico está generalmente en el intervalo de 0,1 a 10 mol de base con respecto a 1 mol de diéster de ácido succínico.

- 5 La presión seleccionada es preferentemente la presión atmosférica.

La temperatura de reacción en la etapa de procedimiento a) está habitualmente en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente en el intervalo de 80 a 120 °C.

La duración de la reacción en la etapa de procedimiento a) se selecciona habitualmente dependiendo de la temperatura seleccionada. Está generalmente en el intervalo de 30 minutos a 20 horas.

- 10 Si se desea, se puede añadir una cantidad de un 0,1 a un 10,0 % en peso, especialmente de un 0,2 a un 5,0 % en peso, calculado sobre la cantidad total de nitrilo, de un nitrilo adicional con estructura diferente de fórmula (X).

Los disolventes orgánicos pueden ser, por ejemplo, disolventes orgánicos polares, apolares, próticos o apróticos. De forma detallada, es posible usar como disolvente, por ejemplo, éteres, tales como tetrahidrofurano, dioxano o glicol éteres, tales como etilenglicol metil éter, etilenglicol etil éter, dietilenglicol monometil éter o dietilenglicol monoetil éter, o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno o benceno alquil-, alcoxi- o halo-sustituido, tal como tolueno, xileno, anisol o clorobenceno, dicloro- o tricloro-benceno, N,N'-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, o N-heterociclos aromáticos, tales como piridina, picolina o quinolina, o alcoholes, tales como alcoholes primarios, secundarios y terciarios, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, terc-butanol, pentanol, alcohol sec-amílico o alcohol terc-amílico, y también etilenglicol o propilenglicol. Dichos disolventes también se pueden usar en forma de mezclas.

- 20 Como base, se pueden usar, por ejemplo, metales alcalinos, tales como litio, sodio o potasio, y también sus hidróxidos, tales como hidróxido de litio, sodio o potasio, o sus amidas de metales alcalinos, tales como amida de litio, sodio o potasio, o sus hidruros de metales alcalinos, tales como hidruro de litio, sodio o potasio, o sus alcoholatos de metal alcalino, especialmente alcoholes de alcanos C₄-C₁₀, por ejemplo terc-butanolato, terc-pentanolato, 2-metil-2-pentanolato, 3-metil-3-pentanolato y 3-etil-3-pentanolato de calcio, magnesio, litio, sodio o potasio.

- 25 Los diésteres de ácido succínico son diésteres simétricos o asimétricos, preferentemente diésteres simétricos. Es preferente usar ésteres de dialquilo de ácido succínico, tales como ésteres de di(alquilo C₁-C₁₂) de ácido succínico, preferentemente ésteres de di(alquilo C₁-C₈) de ácido succínico y especialmente ésteres de di(alquilo C₁-C₅) de ácido succínico, y también ésteres de diarilo de ácido succínico y de monoarilo y monoalquilo de ácido succínico, en los que el arilo puede estar sin sustituir o sustituido, por ejemplo, con uno o dos radicales halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₅. El arilo es preferentemente fenilo.

- 30 Se da preferencia especial a diésteres de ácido succínico, tales como éster de dimetilo, éster de dietilo, éster de dipropilo, éster de dibutilo, éster de dipentilo, éster de diheptilo, éster de dioctilo, éster de diisopropilo, éster de diheptilo, éster de di-sec-butilo, éster de di-terc-butilo, éster de di-terc-amilo, éster de di[1,1-dimetilbutilo], éster de di[1,1,3,3-tetrametilbutilo], éster de di[1,1-dimetilpentilo], éster de di[1-metil-1-butilo], éster de di[1,1-dimetilpentilo], éster de di[1-metil-1-etil-butilo], éster de di[1,1-dietilpropilo], éster de difenilo, éster de di[4-metilfenilo], éster de di[2-metilfenilo], éster de di[4-clorofenilo], éster de di[2,4-clorofenilo] o éster de monoetilo y monofenilo de ácido succínico.

- 35 Los diésteres de ácido succínico enumerados anteriormente son compuestos conocidos, algunos de los cuales están disponibles en el mercado.

La sal de pigmento obtenida en la etapa de procedimiento a) se protona habitualmente en agua y/o un alcohol, preferentemente en una mezcla de agua/alcohol.

La mezcla de agua/alcohol se puede usar en cualquier proporción de mezcla deseada.

- 40 Se ha probado que es ventajoso usar una mezcla de agua y alcohol en una proporción de 90-20:10-80 % en volumen, preferentemente 90-30:10-70 % en volumen y especialmente 85-40:15-60 % en volumen. Se da preferencia especial a una mezcla de agua y metanol en una proporción en volumen de 5:1.

También se ha probado que es ventajoso usar la mezcla de agua y alcohol, por ejemplo, en una cantidad de 5 a 20 partes en peso, basada en una parte en peso de sal de pigmento.

Si se desea, la sal de pigmento se protona en presencia de un ácido más fuerte que el agua o el alcohol.

- 50 Este ácido relativamente fuerte se puede añadir a la mezcla de agua/alcohol o a la mezcla de sal de pigmento y mezcla de agua/alcohol.

Es preferente realizar la protonación sin la adición de un ácido relativamente fuerte.

Dependiendo de la temperatura y del material de partida, el ácido se usa ventajosamente en una cantidad de 0,5 a 3 equivalentes, preferentemente de 1 a 2 equivalentes, basada en la base, especialmente en una cantidad suficiente para obtener un pH < 7 al final del acondicionamiento.

5 La temperatura durante la protonación en la etapa de procedimiento b) está habitualmente en el intervalo de -20 a 50 °C, preferentemente en el intervalo de 0 a 50 °C, y especialmente en el intervalo de 15 a 50 °C.

El periodo de tiempo para la protonación se selecciona habitualmente dependiendo de la temperatura seleccionada. Está generalmente en el intervalo de 10 minutos a 2 horas.

10 Para la protonación, es posible añadir la sal de pigmento a agua y/o alcohol y, si se desea, un ácido relativamente fuerte, o añadir la sal de pigmento y un ácido relativamente fuerte simultáneamente a agua y/o alcohol, o añadir un ácido relativamente fuerte únicamente después de la adición del pigmento a agua y/o alcohol.

La sal de pigmento se descarga preferentemente en una mezcla de agua/alcohol. Se ha probado que es ventajoso añadir la sal de pigmento lentamente.

15 Como ácido relativamente fuerte es posible usar, por ejemplo, un ácido inorgánico, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico y especialmente ácido sulfúrico, o especialmente un ácido carboxílico o sulfónico orgánico alifático o aromático, por ejemplo ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y especialmente ácido acético, o una mezcla de los ácidos anteriores.

Se ha probado que es ventajoso realizar el acondicionamiento después de la protonación.

20 La temperatura durante el acondicionamiento en la etapa de procedimiento c) está habitualmente en el intervalo de -20 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 0 a 100 °C, y especialmente en el intervalo de 15 a 80 °C.

El periodo de tiempo para el acondicionamiento se selecciona habitualmente dependiendo de la temperatura seleccionada. Está generalmente en el intervalo de 10 minutos a 48 horas.

25 En una realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la sal de pigmento se descarga en agua y/o un alcohol a una temperatura de -20 a 50 °C, si se desea en presencia de un ácido relativamente fuerte, y se trata durante 10 minutos a 48 horas a una temperatura de -20 a 100 °C, preferentemente de 0 a 80 °C, especialmente en el intervalo de 15 a 80 °C.

Una variante del procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a una protonación en presencia de un ácido relativamente fuerte, y una variante adicional se refiere a una protonación sin ácido.

30 Dependiendo del uso destinado, puede ser ventajoso que las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenil-pirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención se sometan a un tratamiento posterior.

Por ejemplo, se puede usar el tratamiento posterior para influir en la forma de las partículas de pigmento. Se pueden producir partículas finas de pigmento, por ejemplo, mediante molienda en seco con o sin sal, mediante molienda en un disolvente o molienda acuosa o mediante amasado de la sal y también mediante reprecipitación ácida o básica.

35 También se puede usar el tratamiento posterior para preparar pigmentos que den como resultado colorantes transparentes u opacos.

40 Si se desea una forma de pigmento opaca, se ha probado que es generalmente ventajoso realizar un tratamiento posterior térmico en agua y/o disolvente orgánico con o sin base, opcionalmente a presión. Es preferente usar disolventes orgánicos, tales como bencenos sustituidos con átomos de halógeno, grupos alquilo o grupos nitro, tales como xilenos, clorobenceno, o-diclorobenceno o nitrobenceno, y también bases de piridina, tales como piridina, picolina o quinolina, y también cetonas, tales como ciclohexanona, o alcoholes, tales como isopropanol, butanoles o pentanoles, también éteres, tales como etilenglicol monometil o monoetil éter, o amidas, tales como N,N'-dimetilformamida o N-metilpirrolidona, y también dimetilsulfóxido o sulfolano. También es posible realizar el tratamiento posterior en agua, opcionalmente a presión, en presencia de disolventes orgánicos y/o con la adición de sustancias tensioactivas.

45 Si se desea una forma de pigmento transparente, la suspensión de pigmento se puede acondicionar después de la protonación, por ejemplo, como se describe en el documento de Patente US 5 476 949.

Una realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a la preparación de la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en la que

50 X₅ y X₆ son cloro,
R₅ es hidrógeno y
R₆ es cloro, resultando la composición en colorantes que no son de color rojo, y también

la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en la que

X₅ es cloro y R₆ es metilo y

5 X₆ y R₅ son hidrógeno, resultando la composición de colorantes transparentes, especialmente que tienen una transparencia relativa de $\Delta Tr > 5$ en comparación con el documento de Patente US 4 490 542, Ejemplo 26, o el documento de Patente US 4 579 949, Ejemplo 37.

Realizaciones preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención se refieren a la reacción de 3,4-diclorobenzonitrilo y 4-clorobenzonitrilo,

o

10 de 3-clorobenzonitrilo y 4-clorobenzonitrilo,

o

de 3-clorobenzonitrilo y 4-fenilbenzonitrilo,

o

de 3,4-diclorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo;

15 o

de 3,4-diclorobenzonitrilo y 3-metilbenzonitrilo,

o

de 4-clorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo,

en cada caso en una proporción molar de 99,9 a 0,1 : 0,1 a 99,9 % en moles.

20 Realizaciones especialmente preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención se refieren a la reacción de 3,4-diclorobenzonitrilo y 4-clorobenzonitrilo,

o

de 3-clorobenzonitrilo y 4-clorobenzonitrilo,

o

25 de 3-clorobenzonitrilo y 4-fenilbenzonitrilo,

o

de 3,4-diclorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo,

o

de 3,4-diclorobenzonitrilo y 3-metilbenzonitrilo,

30 o

de 4-clorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo, en cada caso en una proporción molar de 80 a 20 : 20 a 80 % en moles.

Realizaciones especialmente preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención se refieren a la reacción de un 45 a un 55 % en moles 3,4-diclorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles 4-clorobenzonitrilo, o

de un 45 a un 75 % en moles 3-clorobenzonitrilo y de un 25 a un 55 % en moles 4-clorobenzonitrilo, o

35 de un 45 a un 55 % en moles 3-clorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles 4-fenilbenzonitrilo, o

de un 45 a un 55 % en moles 3,4-diclorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles 4-metilbenzonitrilo, o

de un 45 a un 55 % en moles 3,4-diclorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles 3-metilbenzonitrilo, o

de un 75 a un 65 % en moles 4-clorobenzonitrilo y de un 25 a un 35 % en moles 4-metilbenzonitrilo.

Una variante adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol en el que:

40

los 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirroles individuales de fórmulas (I), (II), (III) o (VII), (VIII) y (IX)

- se ponen en contacto en disolventes orgánicos polares, preferentemente por agitación a su temperatura de ebullición, o

- se reprecipitan en disolventes orgánicos polares en presencia de alcoholatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino o compuestos de amonio cuaternario, o

45

- se tratan con ácido y se precipita por dilución con agua, o

- se someten a molienda o amasado intensivo y, opcionalmente, simultánea o posteriormente, se recristalizan en agua y/o disolventes orgánicos.

Los 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirroles individuales se puede preparar mediante procedimientos habituales, por ejemplo, los que se describen en el documento de Patente US 4 579 949.

50

Si se desea, se pueden añadir sustancias para mejorar la textura, como se han definido anteriormente, a las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenil-pirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

Tales aditivos se pueden añadir en cantidades de un 0,05 a un 20 % en peso, preferentemente de un 1 a un 10 % en peso, basadas en la composición de acuerdo con la invención, antes, durante o después de la preparación de la misma.

55

En una realización preferente de la presente invención, las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo-[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención se pueden obtener preparándolas de acuerdo con uno de los procedimientos anteriores

de acuerdo con la invención.

Se da una preferencia muy especial a las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en las que X₅ y R₅ son cloro,

R₅ y X₆ son hidrógeno,

5

o

X₅ y X₅ son cloro,

R₅ es hidrógeno y

R₆ es cloro,

o

10

X₆ es cloro,

R₆ es fenilo, y

X₅ y R₅ son hidrógeno,

que se pueden obtener preparándolas de acuerdo con uno de los procedimientos anteriores de acuerdo con la invención y acondicionándolas opcionalmente a continuación de acuerdo con uno de los procedimientos anteriores de acuerdo con la invención.

15

Las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) se usan especialmente en la producción de revestimientos de base, por ejemplo pinturas metálicas, en los sistemas denominados de revestimiento base/revestimiento transparente, por ejemplo, en pinturas metálicas de dos capas.

20

Si se desea, los sistemas de revestimiento base/revestimiento transparente comprenden además sistemas de aglutinante basados en un disolvente, por ejemplo resinas acrílica, alquídica, de poliuretano, epoxi, fenólica, de melamina, de urea, de poliéster y de éster de celulosa o combinaciones de las mismas.

Son preferentes como aglutinante para el revestimiento de base combinaciones de resinas acrílica/melamina, alquídica/melamina o acrílica/uretano curables térmicamente.

25

La presente invención se refiere al uso de las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo-[3,4-c]pirrol en la preparación de revestimientos de base, especialmente revestimientos de base acuosos.

El espesor de los revestimientos puede variar según se desee y depende de la aplicación; el revestimiento puede tener un espesor, por ejemplo, de 3 a 60 µm.

30

La presente invención también se refiere a revestimientos de base, especialmente a pinturas metálicas, que comprenden los materiales de revestimiento basados en agua de acuerdo con la invención y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol o una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

35

El revestimiento transparente tiene habitualmente un espesor de 30 a 60 µm.

El revestimiento puede tener dos o más capas, por ejemplo, cuando se usa en la industria de la automoción. En ese caso, el revestimiento de base se cubre con uno o más revestimientos transparentes.

Todas las capas, y especialmente la capa de revestimiento transparente, pueden contener aditivos, tales como estabilizantes de luz, estabilizantes UV y antioxidantes.

40

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de revestimientos de base, que comprende aplicar al sustrato las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden los materiales de revestimiento basados en agua de acuerdo con la invención y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II) y (III), especialmente una composición homogeneizada de acuerdo con la invención.

45

La composición de acuerdo con la invención que comprende materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) se puede aplicar al sustrato, por ejemplo, por extensión, aplicación con rodillo, pulverización, inmersión o revestimiento previo en continuo, y curado completo.

50

Los sustratos son ventajosamente, por ejemplo, madera, plásticos, soportes minerales y especialmente superficies metálicas.

Las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) permiten que se obtengan colorantes transparentes u opacos. Son preferentes los colorantes transparentes.

En algunos casos se puede probar que es ventajoso combinar la composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo-[3,4-

c]pirrol con otros pigmentos o colorantes orgánicos y/o inorgánicos.

También puede ser ventajoso combinar pigmentos perlescentes con las composiciones de dicetopirrolpirrol de acuerdo con la invención. Ejemplos de pigmentos perlescentes usados habitualmente son los denominados pigmentos de dióxido de titanio/mica de "esencia de perla", que también pueden contener otros óxidos metálicos coloreados, tales como óxido de hierro, cobalto, manganeso o cromo, y también aluminio en polvo o cobre en polvo, y mica.

5

La composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol está presente ventajosamente en las composiciones de acuerdo con la invención en una concentración de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, basada en la capa de revestimiento seca.

10 La presente invención también se refiere a revestimientos base que comprenden materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol.

La presente invención también se refiere a pinturas metálicas de dos capas que consisten en un revestimiento base de acuerdo con la invención y un revestimiento transparente.

15 Los revestimientos de superficie que comprenden las composiciones ternarias de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención se distinguen por su excelente solidez a la sobreaplicación y/o solidez a la exposición a la intemperie.

Para determinar la solidez a la sobreaplicación, una capa de ensayo que contiene la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención, como se describe en los Ejemplos 3a y 4d, se mide colorimétricamente frente a una capa de referencia y se da la desviación de color en ΔE .

20 ΔE es una medida de la diferencia de color definida en el sistema de color L^*C^*h de la Commission Internationale de l'Eclairage.

Los revestimientos de superficie de acuerdo con la invención tienen preferentemente una solidez a la sobreaplicación de ΔE menor que 6, especialmente de ΔE menor que 4 y más especialmente de ΔE menor que 3, especialmente de ΔE menor que 1,5.

25 Para determinar la solidez a la exposición a la intemperie, una muestra expuesta a la intemperie se mide colorimétricamente frente a una muestra de referencia no expuesta a la intemperie, como se describe en los Ejemplos 3b y 4e, y se da la desviación de color en ΔE . Las propiedades de solidez a la exposición a la intemperie se determinan después de 4000 horas.

30 Una realización preferente adicional de la presente invención se refiere a los revestimientos de superficie de acuerdo con la invención que tienen una solidez a la exposición a la intemperie después de 4000 horas de ΔE menor que 5, especialmente de ΔE menor que 3 y más especialmente de ΔE menor que 2.

Una realización especialmente preferente de la presente invención se refiere a los revestimientos de superficie de acuerdo con la invención que tienen una solidez a la sobreaplicación de ΔE menor que 4 y una solidez a la exposición a la intemperie después de 4000 horas de ΔE menor que 3.

35 Además, la presente invención se refiere al uso de las composiciones ternarias de 1,4-diceto-3,6-difenil-pirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención que comprenden compuestos de fórmulas (I), (II), (III) y también (VII), (VIII) y (IX) para la pigmentación de material orgánico de bajo o alto peso molecular, especialmente el uso de las mismas para la preparación de tintas o colorantes para pinturas, tintas de impresión, aceites minerales, grasas o ceras lubricantes, o plásticos coloreados o pigmentados, materiales de impresión sin impacto, filtros de color, cosméticos, tóneres.

40 Una realización preferente adicional de la presente invención se refiere al uso de la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en la que X_5 y X_6 son cloro,

R_5 es hidrógeno y

R_6 es cloro, resultando la composición en colorantes que no son de color rojo, y también

45 la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en la que

X_5 es cloro y R_6 es metilo y

X_6 y R_5 son hidrógeno, resultando la composición en colorantes transparentes, especialmente que tienen una transparencia relativa de $\Delta Tr > 5$ en comparación con el documento de Patente US 4 490 542, Ejemplo 26, o el documento de Patente US 4 579 949, Ejemplo 37,

50 para la pigmentación de material orgánico de bajo o alto peso molecular.

Si se desea, los productos que se obtienen en la síntesis se pueden convertir en una forma dispersa. Esto se puede conseguir de una manera conocida por sí misma. Dependiendo del compuesto y el uso destinado, se ha probado que es ventajoso usar los colorantes como tóneres o en forma de preparaciones.

El material orgánico de bajo peso molecular puede ser, por ejemplo, aceite mineral, grasa o cera lubricante.

- El material de alto peso molecular que tiene un peso molecular (M_w) de 10^4 a 10^8 g/mol puede ser, por ejemplo, sustancias sintéticas y/o naturales, por ejemplo resinas o aceites secantes, caucho o caseína naturales, o sustancias naturales modificadas, tales como caucho clorado, resinas alquídicas modificadas con aceites, viscosa, o éteres o ésteres de celulosa, tales como etil-celulosa, acetato, propionato o butirato de celulosa, acetobutirato de celulosa y nitrocelulosa, pero son especialmente polímeros orgánicos completamente sintéticos (plásticos termoestables y termoplásticos), que se pueden obtener mediante polimerización, por ejemplo mediante policondensación o poliadición.
- 5
- La clase de los polímeros incluye, por ejemplo, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno, poliisobutileno, también poliolefinas sustituidas, tales como productos de polimerización de monómeros, tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, productos de polimerización fluorados, tales como polifluoroetileno o politrifluorocloroetileno o un producto de polimerización mixto de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno, y también productos de copolimerización de dichos monómeros. Es preferente el polipropileno.
- 10
- De la variedad de resinas de poliadición y policondensación se pueden usar, por ejemplo, productos de condensación de formaldehído con fenoles, denominados fenoplastos, y productos de condensación de formaldehído y urea o tiourea; también melamina, denominados aminoplastos; también los poliésteres usados como resinas de revestimiento de superficie, saturados, tales como resinas alquídicas, o insaturados, tales como resinas maleicas; también poliésteres, policarbonatos, óxidos de polifenileno o siliconas lineales, y resinas de silicona.
- 15
- El material orgánico de alto peso molecular también puede ser un plástico parcialmente cristalino o amorfo, tal como LLDPE (polietileno lineal de baja densidad). Se ha de entender que "plásticos parcialmente cristalinos" significa plásticos que en la solidificación forman pequeños núcleos o agregados cristalinos (por ejemplo esferulitas o cuadrillas), incluyendo tales materiales los que hacen esto únicamente en presencia de agentes de nucleación (por ejemplo, pigmentos orgánicos).
- 20
- Los plásticos pueden ser materiales orgánicos termoplásticos de alto peso molecular que tienen un peso molecular (M_w) de 10^4 a 10^8 g/mol, preferentemente de 10^5 a 10^7 g/mol. Cuando los plásticos son parcialmente cristalinos, tienen habitualmente un grado de cristalinidad (X_c) de un 10 a un 99,9 %, especialmente de un 40 a un 99 %, más especialmente de un 80 a un 99 %. Plásticos parcialmente cristalinos preferentes son homopolímeros, copolímeros en bloque o aleatorios y terpolímeros de etileno, propileno, butileno, estireno y/o divinilbenceno, especialmente α -olefinas, tales como HDPE (polietileno de alta densidad), LDPE (polietileno de baja densidad), polipropileno y poliestireno, así como poliésteres, tales como tereftalato de polietileno (PET) e ionómeros termoplásticos. Plásticos parcialmente cristalinos especialmente preferentes son poliolefinas, especialmente polietileno de alta densidad y polipropileno. Los plásticos parcialmente cristalinos también pueden comprender opcionalmente cantidades habituales de aditivos, por ejemplo estabilizantes, abrillantadores ópticos, cargas y/o lubricantes.
- 25
- 30
- Dichos compuestos de alto peso molecular pueden estar presentes individualmente o en mezclas en forma de masas plásticas, fundidos o en forma de soluciones de hilatura. Pueden estar en forma de sus monómeros o en estado polimerizado en forma disuelta como formadores de película o aglutinantes para revestimientos de superficie o para tintas de impresión, por ejemplo aceite de linaza hervido, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de melamina y resinas de urea-formaldehído o resinas acrílicas.
- 35
- La presente invención también se refiere al uso de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de fórmulas (VII), (VIII), (IX) de acuerdo con la invención en la producción de impresiones de laminado, tintas, para tintas de impresión en procedimientos de impresión, para impresión flexográfica, impresión serigráfica, la impresión de embalajes, impresión de colores de seguridad, impresión calcográfica o impresión en offset, para fases preliminares de impresión y para impresión de textiles, para uso en la oficina o el hogar o para aplicaciones gráficas, por ejemplo para mercancías de papel, para pizarras blancas, para bolígrafos de punta redonda, rotuladores, rotuladores de punta fina, cartón, madera, tintes para madera, metal, plantillas para sello o tintas para procedimientos de impresión por impacto (usando cintas de tinta de impresión por impacto), en la preparación de revestimientos de superficie, para uso industrial o comercial, para decoración textil y etiquetado industrial, para revestimiento previo en continuo o revestimientos en polvo o para acabados de automoción, para pinturas de alto contenido de sólidos (bajo contenido de disolvente), diluibles en agua y/o metálicas o para formulaciones pigmentadas para pinturas acuosas, preferentemente lacas transparentes; para la producción de aceites minerales, grasas o ceras lubricantes, en la preparación de plásticos coloreados para revestimientos, fibras, placas o sustratos con forma, en la preparación de material de impresión sin impacto para impresión digital, para impresión térmica por transferencia de cera, impresión por inyección de tinta o para impresión por transferencia térmica, y también en la preparación de partículas poliméricas, tóneres, tóneres de copia en seco, tóneres de copia líquida o tóneres electrofotográficos con color.
- 40
- 45
- 50
- 55

La presente invención también se refiere a tintas que comprenden material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de acuerdo con la invención.

Se conocen generalmente procedimientos para la preparación de tintas, especialmente para impresión por inyección de tinta, y se describen, por ejemplo, en el documento de Patente US 5 106 412.

Las tintas se pueden producir, por ejemplo, por mezcla de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo-[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención con dispersantes poliméricos.

5 La mezcla de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención con el dispersante polimérico se realiza preferentemente de acuerdo con procedimientos de mezcla conocidos generalmente, tales como agitación o mezcla, el uso de aparatos de mezcla, tales como mezcladoras Skandex, Dispermat o Rollbock, e intensiva, siendo especialmente recomendada, por ejemplo, la de nombre comercial Ultra-Turrax®.

10 Cuando se mezclan las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención con dispersantes poliméricos es ventajoso usar un disolvente orgánico, especialmente un disolvente polar, prótico o aprótico orgánico miscible en agua, por ejemplo un alcohol o cetona.

15 La proporción en peso de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención con respecto a la tinta se selecciona ventajosamente en el intervalo de un 0,0001 a un 75 % en peso, especialmente de un 0,001 a un 50 % en peso, basada en el peso total de la tinta.

La presente invención también se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de tintas, que comprende mezclar en conjunto material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de la composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

20 La presente invención también se refiere a colorantes, especialmente pinturas, que comprenden un material orgánico de alto peso molecular y/o un sistema aglutinante diluible en agua y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

25 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de colorantes, especialmente pinturas, que comprenden un material orgánico de alto peso molecular y/o un sistema aglutinante diluible en agua y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

La presente invención también se refiere a plásticos coloreados o partículas poliméricas con color que comprenden material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

30 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de plásticos coloreados o partículas poliméricas con color, especialmente para la producción de plásticos coloreados en masa, que comprende mezclar en conjunto un material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de acuerdo con la invención.

35 La coloración de las sustancias orgánicas de alto peso molecular usando las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención se efectúa, por ejemplo, por mezcla de tal colorante, opcionalmente en forma de una mezcla maestra, con tales sustratos usando molinos de cilindros o aparatos de mezcla o molienda, con el resultado de que el colorante se disuelve o se dispersa finalmente en el material de alto peso molecular. La composición de acuerdo con la invención se puede mezclar y/o extruir generalmente con gránulos o polvo de plásticos. Si se desea, la mezcla se puede procesar en el extrusor para formar fibras, películas o gránulos.

40 El material orgánico de alto peso molecular con el colorante mezclado se procesa a continuación de acuerdo con procedimientos conocidos por sí mismos, por ejemplo, calandrado, moldeado por compresión, extrusión, revestimiento, hilado, colado o moldeado por inyección, mediante los cuales el material coloreado adquiere su forma final. La mezcla de colorante también se puede efectuar inmediatamente antes de la etapa de procesamiento real, por ejemplo, por alimentación continua de un colorante pulverulento de acuerdo con la invención y, al mismo tiempo, un material orgánico de alto peso molecular granulado, y opcionalmente también ingredientes adicionales, directamente en la zona de entrada de un extrusor, donde la mezcla tiene lugar inmediatamente antes del procesamiento. Sin embargo, generalmente es preferente mezclar con antelación el colorante con el material orgánico de alto peso molecular, dado que se pueden conseguir resultados más uniformes.

45 Una variante adicional de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de plásticos, preferentemente plásticos coloreados en masa, más especialmente plásticos parcialmente cristalinos, por moldeado de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención con los plásticos en un procedimiento de moldeado por inyección.

50 Los constituyentes de la formulación de moldeado por inyección se pueden mezclar previamente antes de alimentarse en la máquina de moldeado por inyección o, alternativamente, se pueden alimentar individualmente al mismo tiempo. También es posible mezclar previamente dos o más componentes y, si se desea, también aditivos, y

a continuación alimentar la mezcla en la máquina de moldeado por inyección junto con otros componentes, que se pueden usar individualmente o se puede mezclar previamente del mismo modo.

En una variante especial del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento se realiza en mezclas maestras.

- 5 La concentración de la composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención en la mezcla maestra es preferentemente de un 5 a un 70 % en peso, basada en el peso total de la composición de acuerdo con la invención y los plásticos.

10 Para producir moldeados que no sean rígidos o para reducir su carácter quebradizo, frecuentemente es deseable incorporar los denominados plastificantes a los compuestos de alto peso molecular antes de darles forma. Se pueden usar como plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebácico. En el procedimiento de acuerdo con la invención, los plastificantes se pueden incorporar a los polímeros antes o después de la incorporación del colorante. También es posible, para conseguir diferentes tonos de color, añadir a los materiales orgánicos de alto peso molecular, además de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención, constituyentes tales como pigmentos blancos, coloreados o negros, en cualquier cantidad deseada.

15 Para la coloración de revestimientos de superficie y tintas de impresión, los materiales orgánicos de alto peso molecular y las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención se dispersan finamente o se disuelven, opcionalmente junto con aditivos, tales como cargas, colorantes, pigmentos, secantes o plastificantes, en un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos comunes. También es posible usar un procedimiento en el que los componentes individuales se dispersan o se disuelven por separado o en el que una pluralidad de los mismos se dispersan o se disuelven en conjunto, y solamente entonces se combinan todos los componentes. El procesamiento se efectúa de acuerdo con procedimientos habituales, por ejemplo, por pulverización, revestimiento de película o uno de los numerosos procedimientos de impresión, curándose ventajosamente el revestimiento de superficie o la tinta de impresión térmicamente o por irradiación, cuando sea apropiado después de secado con antelación.

20 Cuando el material de alto peso molecular que se va a colorear es un revestimiento de superficie, puede ser un revestimiento de superficie habitual o un revestimiento de superficie especializado, por ejemplo un acabado de automoción, preferentemente una pintura metálica que contiene, por ejemplo, partículas metálicas o de mica.

30 Se da preferencia a la coloración de plásticos termoplásticos, especialmente en forma de fibras, así como de tintas de impresión. Materiales orgánicos de alto peso molecular preferentes que se pueden colorear de acuerdo con la invención son polímeros que tienen generalmente una constante dieléctrica $\geq 2,5$, especialmente poliésteres, policarbonato (PC), poliestireno (PS), metacrilato de polimetilo (PMMA), poliamida, polietileno, polipropileno, estireno/acrilonitrilo (SAN) y acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS). Son especialmente preferentes poliésteres, polipropileno, policarbonato, poliestireno y PMMA y las mezclas de los mismos. Son más especialmente preferentes poliésteres, policarbonato y PMMA, especialmente poliésteres aromáticos, que se pueden obtener mediante policondensación de ácido tereftálico, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET) o tereftalato de polibutileno (PBTP) y polipropileno.

35 También se da preferencia especial a la coloración de materiales orgánicos de bajo peso molecular, tales como aceites minerales, grasas y ceras lubricantes, usando los compuestos de acuerdo con la invención.

- 40 La presente invención también se refiere a material de impresión sin impacto que comprende material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de acuerdo con la invención.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de material de impresión sin impacto, que comprende mezclar en conjunto un material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de acuerdo con la invención.

- 45 La presente invención también se refiere a un tóner que comprende material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

50 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de tóneres, que comprende mezclar en conjunto un material orgánico de alto peso molecular y una cantidad tintorialmente eficaz de una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención.

En una realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, se preparan tóneres, pinturas, tintas o plásticos coloreados mediante el procesamiento de mezclas maestras de tóneres, pinturas, tintas o plásticos coloreados en molinos de rodillos o aparatos de mezcla o molienda.

- 55 En la presente invención, "una cantidad tintorialmente eficaz" de la composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención representa generalmente de un 0,0001 a un 99,99 % en peso, especialmente de

un 0,001 a un 50 % en peso y más especialmente de un 0,01 a un 50 % en peso, basada en el peso total del material pigmentado o coloreado con la misma.

En la presente invención ha sido posible preparar pigmentos para materiales de revestimiento basados en agua que no contienen grupos sulfuro. Tales pigmentos exhiben excelentes propiedades relacionadas con la aplicación y propiedades de solidez, y los colorantes hechos con los mismos tienen especialmente una muy buena solidez a la sobreaplicación y a la exposición a la intemperie así como alta transparencia y baja fluorescencia y, por lo tanto, son extraordinariamente adecuados para su uso en la industria de la automoción.

Además, se ha descubierto que las nuevas composiciones ternarias de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol, por ejemplo, en plásticos termoplásticos o termoestables, especialmente polipropileno, y también fibras, pinturas, tintas de impresión y en impresión de laminado, se distinguen por una tonalidad de color pura, alta intensidad de color, alta saturación y tamaño de partícula fino y también por una alta transparencia, buena solidez a la sobreaplicación, a la migración, a la frotación, a la luz y a la exposición a la intemperie, y con buen brillo y baja fluorescencia. De forma especialmente ventajosa, el uso de las composiciones de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención permite que se obtengan colorantes muy resistentes a la intemperie, transparentes y tintorialmente fuertes de materiales de alto peso molecular o bajo peso molecular.

Ejemplo 1: Coloraciones en PVC

Se mezclan en conjunto 65 g de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 g de ftalato de dioctilo y 1 g de composición de pigmento de uno de los Ejemplos 1a-l posteriores y a continuación se laminan de acuerdo con las tres etapas siguientes con una temperatura de laminado de 165 °C (cada rodillo) en un molino de 2 rodillos (Modelo Collin, D-85560 Ebersberg):

- | | | |
|----|---|---|
| 20 | a) laminado en caliente: | 8 min (película laminada vuelta después de cada minuto) |
| | separación entre rodillos: | 0,4 mm |
| | b) laminado con aumento de fuerza de cizalla: | 20 pasos a 75 °C |
| 25 | c) laminado en caliente: | 3 min |
| | separación entre rodillos: | 0,4 mm. |

Las películas prensadas resultantes, coloraciones en PVC, se miden para determinar el ángulo de tono h y la transparencia usando un espectrofotómetro Datacolor 3890® (geometría d/8, influenciado por el brillo, tipo de luz D65, observador a 10°) de acuerdo con la norma DIN 53234.

Ejemplo 1 a: Una mezcla de 23,0 g (1,0 mol) de sodio y 400 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. A continuación se añaden 44,8 g (0,25 mol) de 4-bifenilnitrilo y 34,4 g (0,25 mol) de 3-clorobenzonitrilo a la solución transparente resultante. La mezcla de reacción se agita a 105-110 °C, añadiéndose 67,1 ml (0,325 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico gota a gota durante un periodo de 4 horas. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se mantiene a 110-105 °C durante un periodo adicional de dos horas y a continuación se enfría a 50 °C. La mezcla de reacción resultante se añade durante un periodo de 30 min a una mezcla de 400 ml de agua y 400 ml de metanol y se agita a reflujo (78 °C) durante 6 horas. La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 70,6 g (71 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo oscuro que en el PVC resulta en una coloración roja transparente.

Ejemplo 1 b: Mismo procedimiento que el que se ha descrito en el Ejemplo 1 a, pero se hacen reaccionar 26,9 g (0,15 mol) de 4-bifenilnitrilo y 48,2 g (0,35 mol) de 3-clorobenzonitrilo, proporcionando 72,6 g (76 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja-roja transparente.

Ejemplo 1 c: Una mezcla de 32,2 g (1,4 mol) de sodio y 435 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se agita a 105 °C y se añade una mezcla de 48,1 g (0,35 mol) de 4-clorobenzonitrilo, 60,2 g (0,35 mol) de 3,4-diclorobenzonitrilo y 95 ml (0,46 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico disuelta en 175 ml de alcohol terc-amílico gota a gota durante un periodo de 2,5 horas, disminuyéndose gradualmente la temperatura a 90 °C y retirándose por destilación el isopropanol que se forma junto con una pequeña cantidad de alcohol terc-amílico. Cuando se completa la adición, la suspensión resultante se mantiene a 110-105 °C durante un periodo adicional de dos horas y a continuación se enfría a 50 °C. La mezcla de reacción resultante se añade durante un periodo de 45 min a una mezcla de 900 ml de agua, 900 ml de metanol y 107 g (1,75 mol) de ácido acético y se agita durante una noche a temperatura ambiente. El pigmento obtenido de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 115,6 g (84 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1 d: Mismo procedimiento que el que se ha descrito en el Ejemplo 1 c, pero se hacen reaccionar 67,3 g (0,49 mol) de 4-clorobenzonitrilo y 36,1 g (0,21 mol) de 3,4-diclorobenzonitrilo, proporcionando 113,1 g (86 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1 e: Una mezcla de 18,4 g (0,8 mol) de sodio y 250 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una

noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se agita a 105 °C y se añade una mezcla de 38,5 g (0,28 mol) de 3-clorobenzonitrilo, 16,5 g (0,12 mol) de 4-clorobenzonitrilo y 53,7 ml (0,26 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico disuelta en 100 ml de alcohol terc-amílico gota a gota durante un periodo de 3 horas, disminuyéndose gradualmente la temperatura a 85 °C y retirándose por destilación el isopropanol que se forma junto con una pequeña cantidad de alcohol terc-amílico. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se mantiene a 85 °C durante un periodo adicional de una hora y a continuación se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se añade durante un periodo de 30 min a una mezcla de 500 ml de agua, 500 ml de metanol y 51 g (0,5 mol) de ácido sulfúrico conc. y se agita durante una noche a 40 °C. La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 59,8 g (84 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1f: Mismo procedimiento que el que se ha descrito en el Ejemplo 1e, pero se hacen reaccionar 16,5 g (0,12 mol) de 3-clorobenzonitrilo y 38,5 g (0,281 mol) de 4-clorobenzonitrilo, proporcionando 60,8 g (85 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1g: Una mezcla de 9,2 g (0,4 mol) de sodio y 90 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. A continuación se añaden 7,0 g (0,06 mol) de 4-tolunitrilo y 19,3 g (0,14 mol) de 4-clorobenzonitrilo a la solución transparente resultante. La mezcla de reacción se agita a 105 °C, añadiéndose 26,8 ml (0,13 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico gota a gota durante un periodo de 2 horas. Al mismo tiempo la temperatura se disminuye gradualmente a 90 °C y el isopropanol que se forma se retira por destilación junto con una pequeña cantidad de alcohol terc-amílico. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se mantiene a 105 °C durante un periodo adicional de dos horas y a continuación se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se añade durante un periodo de 15 min a una mezcla de 250 ml de agua, 250 ml de metanol y 25,5 g (0,25 mol) de ácido sulfúrico conc. y se agita durante una noche a 40 °C. La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 25,0 g (74 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo oscuro que en el PVC resulta en una coloración roja transparente.

Ejemplo 1 h: Se mezclan en conjunto 65 g de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 g de ftalato de dioctilo y 0,2 g de composición de pigmento del Ejemplo 1i o del documento de Patente US 4 579 949, Ejemplo 37, y el documento de Patente US 4 490 542, Ejemplo 26. La mezcla resultante se lamina a continuación de acuerdo con las tres etapas siguientes con una temperatura de laminado de 165 °C (cada rodillo) en un molino de 2 rodillos (Modelo Collin, D-85560 Ebersberg):

- | | | |
|----|--|---|
| a) | laminado en caliente: | 8 min (película laminada vuelta después de cada minuto) |
| | separación entre rodillos: | 0,4 mm |
| b) | laminado con aumento de fuerza de cizalla: | 20 pasos a 75 °C |
| c) | laminado en caliente: | 3 min |
| | separación entre rodillos: | 0,4 mm. |

Las películas de PVC prensadas resultantes, coloraciones en PVC, se comparan con respecto a su transparencia.

Para determinar la diferencia de transparencia, se usa como patrón de referencia la composición de pigmento del documento de Patente US 4 490 542, Ejemplo 26. La diferencia de transparencia se determina con respecto al patrón de referencia usando un espectrofotómetro Datacolor 3890® (geometría d/8, influenciado por el brillo, tipo de luz D65, observador a 10°), medido de acuerdo con la norma DIN 53234.

	Diferencia de transparencia comparada con el documento del Patente US 4 490 542, Ejemplo 26: ΔTr
US 4 490 542, (Ejemplo 26)	<u>Referencia</u>
US 4 579 949, (Ejemplo 37)	<u>-1,0 (más opaca)</u>
Ejemplo 1i	<u>7,9 (más transparente)</u>

Los ensayos de comparación se realizan con la composición ternaria de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol del Ejemplo 1 g en comparación con la composición ternaria de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol del documento de Patente US 4 579 949, Ejemplo 37, que tiene una estructura química idéntica, y en comparación con la composición binaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrol[3,4-c]pirrol del documento de Patente US 4 490 542, Ejemplo 26, que se prepara a partir de cantidades equimolares de 4-clorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo por reacción con una lactama (4-etoxicarbonil-5-fenil-4-pirrolin-2-ona), muestran que la composición ternaria de 1,4-diceto-pirrol[3,4-c]pirrol de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 g, a diferencia de las composiciones de pigmento conocidas, produce una coloración mucho más transparente en el PVC.

Ejemplo 1i: Mismo procedimiento que el que se ha descrito en el Ejemplo 1 g, pero se hacen reaccionar 11,7 g (0,1 mol) de 4-tolunitrilo y 13,75 g (0,1 mol) de 4-clorobenzonitrilo, proporcionando 22,2 g (66 % de la cantidad teórica) de

un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración roja transparente.

Ejemplo 1j: Una mezcla de 9,2 g (0,4 mol) de sodio y 125 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se enfría a 105 °C y se añade una mezcla de 17,2 g (0,10 mol) de 3,4-diclorobenzonitrilo, 17,9 g (0,10 mol) de 4-bifenilnitrilo y 26,8 ml (0,13 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico disuelta en 50 ml de alcohol terc-amílico gota a gota a la misma durante un periodo de 3 horas. Al mismo tiempo la temperatura se disminuye gradualmente a 85 °C y el isopropanol que se forma se retira por destilación junto con una pequeña cantidad de alcohol terc-amílico. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se diluye con 20 ml de alcohol terc-amílico y se enfría a 50 °C. La mezcla de reacción resultante se añade durante un periodo de 15 min a una mezcla de 200 ml de agua y 200 ml de metanol y se agita durante una noche a reflujo (78 °C). La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 30,0 g (69 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración roja transparente.

Ejemplo 1 k: Una mezcla de 9,2 g (0,4 mol) de sodio y 90 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se agita a 105 °C y se añaden 11,7 g (0,1 mol) de 4-tolunitrilo. A continuación se disuelve una mezcla de 17,2 g (0,1 mol) de 3,4-diclorobenzonitrilo y 26,8 ml (0,13 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico en 50 ml de alcohol terc-amílico y se añade gota a gota durante un periodo de 2 horas. Al mismo tiempo la temperatura se disminuye gradualmente a 95 °C y el isopropanol que se forma se retira por destilación junto con una pequeña cantidad de alcohol terc-amílico. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se agita durante un periodo adicional de una hora a 95 °C y a continuación se enfría a 30 °C. La mezcla de reacción resultante se añade durante un periodo de 15 min a una mezcla de 250 ml de agua y 250 ml de metanol y se agita a 40 °C durante 8 horas. La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 27,1 g (73 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1l: Mismo procedimiento que el que se ha descrito en el Ejemplo 1 k, pero se usa 3-tolunitrilo en lugar de 4-tolunitrilo. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se agita durante un periodo adicional de una hora a 95 °C y a continuación se enfría a 30 °C. La mezcla de reacción resultante se añade durante un periodo de 15 min a una mezcla de 250 ml de agua y 250 ml de metanol y se agita durante 8 horas a reflujo (78 °C). La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 23,4 g (63 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1 m: Una mezcla de 51,7 g (2,25 mol) de sodio y 500 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se enfría a 105 °C y se añade una mezcla, que se ha calentado previamente a 70 °C, de 86,0 g (0,5 mol) de 3,4-diclorobenzonitrilo, 58,6 g (0,5 mol) de 4-tolunitrilo y 123,9 ml (0,6 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico disuelta en 300 ml de alcohol terc-amílico gota a gota a la misma durante un periodo de 3 horas. A continuación se añade una cantidad adicional de 20,7 ml (0,1 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico gota a gota a 105 °C durante un periodo de 2 horas. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se añade a continuación a una mezcla de 2250 ml de agua y 450 ml de metanol, no aumentando la temperatura por encima de 30 °C, y a continuación se agita a 60 °C durante 4 horas. La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 125,1 g (67 % de la cantidad teórica) de un polvo de color naranja-rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1 n: Una mezcla de 10,4 g (0,45 mol) de sodio y 100 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se enfría a 110 °C y se añade una mezcla, que se ha calentado previamente a 70 °C, de 19,3 g (0,14 mol) de 4-clorobenzonitrilo, 7,0 g (0,06 mol) de 4-tolunitrilo, 1,0 g (0,008 mol) de ácido isoftálico dinitrilo y 24,8 ml (0,12 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico disuelta en 300 ml de alcohol terc-amílico gota a gota a la misma durante un periodo de 3 horas. Al mismo tiempo la temperatura de reacción se reduce a 100 °C. A continuación se añade una cantidad adicional de 4,1 ml (0,02 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico gota a gota a 100 °C durante un periodo de 2 horas. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se añade a continuación a una mezcla de 500 ml de agua y 100 ml de metanol, no aumentando la temperatura por encima de 30 °C, y a continuación se agita durante una noche a temperatura ambiente. La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 80 °C proporciona 28,6 g (83 % de la cantidad teórica) de un polvo de color rojo que en el PVC resulta en una coloración roja transparente.

Ejemplo 1o: Una mezcla de 10,4 g (0,45 mol) de sodio y 100 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se enfría a 105 °C y se añade una mezcla, que se ha calentado previamente a 70 °C, de 24,1 g (0,14 mol) de 3,4-diclorobenzonitrilo, 10,7 g (0,06 mol) de 4-tolunitrilo y 24,78 ml (0,12 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico disuelta en 60 ml de alcohol terc-amílico gota a gota durante un periodo de 3 horas. A continuación se añade una cantidad adicional de 4,1 ml (0,02 mol) de éster de

diisopropilo de ácido succínico gota a gota a 105 °C durante un periodo de 2 horas. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo oscuro resultante se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se añade a continuación a una mezcla de 500 ml de agua y 100 ml de metanol, no aumentando la temperatura por encima de 30 °C, y a continuación se agita durante 4 horas a reflujo (83 °C). La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 100 °C proporciona 34,1 g (79 % de la cantidad teórica) de un polvo de color naranja-rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja transparente.

Ejemplo 1p: Una mezcla de 10,4 g (0,45 mol) de sodio y 100 ml de alcohol terc-amílico se calienta durante una noche a 110-115 °C a reflujo. La solución transparente resultante se enfría a 105 °C y se añade una mezcla, que se ha calentado previamente a 70 °C, de 19,3 g (0,14 mol) de 4-clorobenzonitrilo, 10,3 g (0,06 mol) de 3-trifluorometilbenzonitrilo y 24,8 ml (0,12 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico disuelta en 60 ml de alcohol terc-amílico gota a gota a la misma durante un periodo de 3 horas, reduciéndose al mismo tiempo la temperatura de reacción a 85 °C. A continuación se añade una cantidad adicional de 4,1 ml (0,02 mol) de éster de diisopropilo de ácido succínico gota a gota a 85 °C durante un periodo de 1 hora. Cuando se completa la adición, la suspensión de color rojo resultante se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se añade a continuación a una mezcla de 500 ml de agua y 100 ml de metanol, no aumentando la temperatura por encima de 35 °C, y después se agita durante 4½ horas a 40 °C. La composición de pigmento obtenida de ese modo se retira por filtración y se lava con metanol y agua. El secado durante una noche al vacío a 100 °C proporciona 32,7 g (87 % de la cantidad teórica) de un polvo de color naranja-rojo que en el PVC resulta en una coloración naranja amarillenta transparente.

20 **Ejemplo 2:**

Procedimiento para la preparación de una composición que comprende materiales de revestimientos basados en agua y una composición de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol que comprende compuestos de fórmulas (I), (II), (III):

Ejemplo 2a: Preparación de una mezcla base

Se dispersa una mezcla de una composición de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol, 15 g, preparada de acuerdo con uno de los Ejemplos 1a-l, un medio de molienda, 46 g, preparado de acuerdo con el documento de Patente US 4 891 401 (Ejemplo 1), y un antiespumante, 0,4 g, (®Foamaster TCX de Henkel), en agua desionizada, 23 g, en un agitador (Skandex) con esferas de circonio de 1-1,6 mm de diámetro, 310 g, durante aproximadamente 240 minutos (monitorización de la dispersión por microscopía). A continuación se añade látex a la dispersión, 15,6 g, preparado de acuerdo con el documento de Patente EP 38 127 (Ejemplo 3A), y se realiza la mezcla en el Skandex durante 15 minutos (total 100 g, concentración de pigmento en la mezcla base = 15 %).

Ejemplo 2b: Preparación de revestimientos de pigmento único (reducción)

La mezcla base, 30,0 g, preparada de acuerdo con el Ejemplo 2a, se mezcla junto con un medio de reducción, 59,1 g, preparado de acuerdo con el documento de Patente EP 38 127 (Ejemplo 3B, pero aquí, a diferencia de Ejemplo 3B, sin pasta de aluminio) y un espesante a un 2 % de concentración (®Viscalex HV30 de Ciba SC), 0,90 g, en el Skandex durante 2 minutos. Se obtienen 90 g de un revestimiento de pigmento único que contiene un 3,33 % en peso de pigmento.

Ejemplo 2c: Preparación de pinturas metálicas de dos capas

Para la preparación de un revestimiento base, se mezcla un revestimiento de pigmento único, 30,27 g, preparado de acuerdo con el Ejemplo 2b, con una solución de reserva de aluminio, 19,73 g, que consiste en 5,133 partes de una pasta de aluminio convencional a un 65 % de concentración y 15,193 partes de 2-butoxietanol y se aplica por pulverización a una lámina de aluminio (película húmeda de aproximadamente 20 µm). Después de un periodo de evaporación de 30 minutos a temperatura ambiente, se aplica por pulverización, como revestimiento transparente, un barniz acrílico termoestable que consiste en 29,6 g de resina acrílica, ®URACRON 2263XB, 50 % de concentración en xileno/butanol (Chem. Fabrik Schweizerhalle), 5,8 g de resina de melamina ®CYMEL 327, 90 % de concentración en isobutanol, 2,75 g de acetato de butil glicol, 5,70 g de xileno, 1,65 g de n-butanol, 0,50 g de aceite de silicona (1 % de concentración en xileno), 3,00 g de estabilizador de luz ®TINUVIN 900, 10 % de concentración en xileno (Ciba SC), 1,00 g de estabilizador de luz ®TINUVIN 292, 10 % de concentración en xileno (Ciba SC) (película húmeda de aproximadamente 50 µm). A continuación el revestimiento se evapora durante un periodo adicional de 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante 30 minutos a 130 °C. Se obtiene una pintura metálica sobreplicada con un revestimiento transparente, siendo la proporción en peso de pigmento coloreado con respecto al pigmento de aluminio en el revestimiento base de 65:35.

Ejemplo 2d: Preparación de un revestimiento blanco basado en agua

Se dispersa una mezcla de dióxido de titanio, 18 g, un medio de molienda, 46 g, preparado de acuerdo con el documento de Patente US 4 891 401 (Ejemplo 1), y un antiespumante, 0,4 g, (®Foamaster TCX de Henkel), en agua desionizada, 20 g, en un agitador (Skandex) con esferas de circonio de 1-1,6 mm de diámetro, 310 g, durante aproximadamente 240 minutos (monitorización de la dispersión por microscopía). A continuación se añade látex a la dispersión, 15,6 g, preparado de acuerdo con el documento de Patente EP 38 127 (Ejemplo 3A), y se realiza la

mezcla en el Skandex durante 15 minutos.

Ejemplo 3a: Ensayo de solidez a la sobreaplicación

El revestimiento de pigmento único, preparado de acuerdo con el Ejemplo 2b, que contiene un 5 % en peso de la composición ternaria de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol de uno de los Ejemplos 1a-k, se aplica usando una pistola de pulverización a $\frac{3}{4}$ de la superficie de una lámina de aluminio (espesor de película en seco de aproximadamente 40 μm) y se evapora durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante un periodo adicional de 30 minutos a 130 °C. Se pulverizan $\frac{3}{4}$ de la capa cocida resultante (revestimiento base) y $\frac{3}{4}$ de la superficie de la lámina de aluminio previamente sin revestir, usando de nuevo una pistola de pulverización, con el revestimiento blanco preparado de acuerdo con el Ejemplo 2d para dar una cobertura opaca (espesor de película en seco > 100 μm) y se evapora durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante un periodo adicional de 30 minutos a 130 °C. Finalmente, se aplica un revestimiento transparente de un barniz acrílico termoestable basado en disolvente disponible en el mercado, usando una pistola de pulverización, a la mitad de la superficie tratada con revestimiento blanco de la lámina de aluminio (espesor de la película en seco de aproximadamente 40 μm), se evapora durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante un periodo adicional de 30 minutos a 130 °C, proporcionando muestras de película de pintura seca que tienen, entre otras, zonas revestidas con revestimiento coloreado/revestimiento blanco/revestimiento transparente (capa de ensayo) y zonas revestidas únicamente con revestimiento blanco/revestimiento transparente (capa de referencia).

Para determinar la solidez a la sobreaplicación, se mide colorimétricamente la capa de ensayo frente a la capa de referencia y se da la desviación de color en ΔE de acuerdo con unidades CIELAB.

Las medidas de color se realizan usando un espectrofotómetro Minolta CM-508i® (geometría d/8, influenciado por el brillo, tipo de luz D65, observador a 10°).

Ejemplo 3b: Ensayo de solidez a la exposición a la intemperie

La pintura metálica de dos capas, preparada de acuerdo con el Ejemplo 2c, que contiene un 2,5 % en peso de la composición ternaria de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol de uno de los Ejemplos 1a-k, se aplica usando una pistola de pulverización o un dispositivo de pulverización automático a la superficie de una lámina de aluminio (espesor de película en seco de aproximadamente 20 μm) y se evapora durante 20 minutos a temperatura ambiente. Mientras aún está húmeda la pintura metálica resultante (revestimiento base), se aplica a continuación a la misma, usando una pistola de pulverización o un dispositivo de pulverización automático, un revestimiento transparente de un barniz acrílico termoestable basado en disolvente disponible en el mercado (espesor de película en seco de aproximadamente 40 μm) y el revestimiento se evapora a continuación durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante un periodo adicional de 30 minutos a 130 °C.

Las láminas revestidas se someten a condiciones de exposición a la intemperie acelerada en un equipo Atlas Weather-O-Meter (4000 horas, Xe 6500 W, ciclo 7: 102 minutos de luz - 18 minutos de luz y pulverización con agua desionizada).

Para determinar la solidez a la exposición a la intemperie, a continuación se mide colorimétricamente la muestra expuesta a la intemperie frente a una muestra de referencia no expuesta a la intemperie y se da la desviación de color en ΔE de acuerdo con unidades CIELAB.

Las medidas de color se realizan usando un espectrofotómetro Minolta CM-508i® (geometría d/8, influenciado por el brillo, tipo de luz D65, observador a 10°).

Composición de pigmento que comprende pigmento preparado de acuerdo con	Solidez a la sobreaplicación de acuerdo con el Ejemplo 3a en ΔE	Solidez a la exposición a la intemperie después de 4000 horas de acuerdo con el Ejemplo 3b en ΔE
Ejemplo 1a	1,6	2,0
Ejemplo 1b	0,8	3,9
Ejemplo 1c	2,6	1,9
Ejemplo 1e	2,7	1,3
Ejemplo 1g	3,0	1,3
Ejemplo 1i	3,3	2,0
Ejemplo 1j	1,7	1,8
Ejemplo 1k	2,8	1,7

(continuación)

Composición de pigmento que comprende pigmento preparado de acuerdo con	Solidez a la sobreaplicación de acuerdo con el Ejemplo 3a en ΔE	Solidez a la exposición a la intemperie después de 4000 horas de acuerdo con el Ejemplo 3b en ΔE
Ejemplo 1l	5,3	3,4

Ejemplo 4a: Preparación de un revestimiento de pigmento único acabado

- Una mezcla de una composición de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol, 10 g, preparada de acuerdo con uno de los Ejemplos 1a-k, 66,65 g de Setal 6407 SQ-26 (AKZO NOBEL, poliéster de poliol saturado diluible en agua con un 2,7 % de OH), 67,92 g de Setalux 6802 AQ-24 (AKZO NOBEL, Dispersión de Copolímero Acrílico), 6,65 g de Setamin MS 155 AQ-80 (AKZO NOBEL, resina de melamina diluible en agua), 0,25 g de Drewplus T-4500 (Drew Ameroid Deutschland, antiespumante), 0,58 g de Disperbyk 184 (Byk Chemie, humectante y aditivo dispersante diluibles en agua), 41,95 g de agua desionizada, 5,8 g de butil glicol y 0,20 g de DMEA al 100 % (2-dimetil-amino-etanol) se dispersa junto con 400 g de perlas de vidrio de 2 mm de diámetro usando una mezcladora de alta velocidad (Dispermat CV) a 3000 rev/min durante 6 horas, proporcionando 200 g de un revestimiento de pigmento único acabado que contiene un 5 % en peso de una composición de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol de acuerdo con uno de los Ejemplos 1a-l.

Ejemplo 4b: Preparación de la pintura metálica

- 15 - Preparación de una solución reserva de aluminio:

Se agitan 37,50 g de STAPA Hydrolac WHH 8154 (Eckart, Alu-Paste), 33 g de butil glicol, 31,50 g de Setal 6306 SS-60 (AKZO NOBEL, poliéster de poliol saturado diluible en agua con un 2,7 % de OH) y 1 g de DMEA al 100 % durante 1 hora a 800 rev/min usando un dispositivo de agitación de palas. Se obtienen 103,00 g de una mezcla que contiene un 24 % en peso de aluminio. Se mezclan 25,75 g de esa mezcla con 120 g de Setalux 6802 AQ-24 (AKZO NOBEL), 11,75 g de Setamin MS 155 AQ-80 (AKZO NOBEL), 16,00 g de Setal 6407 SQ-26 (AKZO NOBEL), 10,25 g de butil glicol, 68,75 g de agua desionizada y 2,50 g de dimetiletilamina, DMEA, 10 %, y se agitan durante 1 hora a 800 rev/min usando un dispositivo de agitación de palas. Se obtienen 255,00 g de una mezcla que contiene un 2,4 % en peso de aluminio.

25 A continuación se agita una mezcla de 16,22 g del revestimiento de pigmento único acabado, preparado de acuerdo con el Ejemplo 4a, con 33,78 g de la solución reserva de aluminio (2,4 % de aluminio) durante 1 hora a 800 rev/min usando un dispositivo de agitación de palas.

30 La mezcla se aplica por pulverización a una lámina de aluminio (película húmeda de aproximadamente 20 μm). Después de un periodo de evaporación de 30 minutos a temperatura ambiente, se aplica por pulverización, como revestimiento transparente, un barniz acrílico termoes estable que consiste en 29,6 g de resina acrílica [®]URACRON 2263XB (DSM), 50 % de concentración en xileno/butanol (Chem. Fabrik Schweizerhalle), 5,8 g de resina de melamina [®]CYMEL 327 (Dyno-Cytek), 90 % de concentración en isobutanol, 2,75 g de acetato de butil glicol, 5,70 g de xileno, 1,65 g de n-butanol, 0,50 g de aceite de silicona (1 % de concentración en xileno), 3,00 g de estabilizador de luz [®]TINUVIN 900, 10 % de concentración en xileno (Ciba SC), 1 g de estabilizador de luz [®]TINUVIN 292, 10 % de concentración en xileno (Ciba SC) (película húmeda de aproximadamente 50 μm). Después de un periodo adicional de 30 minutos, el revestimiento se evapora a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante 30 minutos a 130 °C, proporcionando un revestimiento base sobreaplicado con un revestimiento transparente, siendo la proporción en peso del pigmento coloreado, composición de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol de acuerdo con uno de los Ejemplos 1 a-k, con respecto al pigmento de aluminio en el revestimiento base de 50:50.

Ejemplo 4c: Preparación de un revestimiento blanco

40 Se dispersa una mezcla de 80 g de pigmento blanco, TiO₂ Kronos 2310, 129,34 g de Setal 6407 SQ-26 (AKZO NOBEL), 131,72 g de Setalux 6802 AQ-24 (AKZO NOBEL), 31,90 g de Setamin MS 155 AQ-80 (AKZO NOBEL), 2,00 g de Viskalex HV 30 (espesante), 0,20 g de Drewplus T-4500 (Drew Ameroid Deutschland), 21,71 g de agua desionizada, 2,98 g de butil glicol y 0,15 g de DMEA junto con 800 g de esferas de esteatita de 8 mm de diámetro en un bastidor de rodillos durante 48 horas a 90 rev/min.

45 Se obtienen 400 g del revestimiento de pigmento único acabado que contiene un 20 % en peso de pigmento blanco.

Ejemplo 4d: Preparación de una tinta de impresión calcográfica/flexográfica

Se dispersan

- 15,0 g del pigmento del Ejemplo 1 a,
- 20,0 g de una laca transparente que consiste en

20,0 g de nitrocelulosa de tipo A,
 4,0 g de ftalato de dioctilo,
 56,0 g de alcohol etílico y
 20,0 g de acetato de etilo

5 y

25,0 g de alcohol etílico

durante 30 minutos usando un dispositivo de agitación de alta velocidad (dispersador a 15 m/s). El lote se suplementa a continuación con 40,0 g de la laca transparente que se ha descrito anteriormente y se dispersa usando el dispersador durante un periodo adicional de 5 minutos. El lote molido resultante se introduce por medio de una bomba que tiene filtración de partículas gruesas en un molino de perlas y se dispersa finalmente en el mismo.

La tinta de impresión acabada resulta en unas propiedades extraordinarias de transparencia/brillo tanto en impresión calcográfica/flexográfica como en impresión en offset.

Ejemplo 4e:

Se mezclan intensivamente 400,0 g de gránulos de polipropileno ([®]DAPLEN PT-55, Chemie LINZ) y 4,9 g del pigmento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1a en un tambor de mezcla.

Los gránulos tratados de ese modo se hacen girar de 260 a 285 °C de acuerdo con un procedimiento de hilado por fusión, proporcionando fibras de color rojo amarillento transparente que tienen muy buenas propiedades textiles, especialmente solidez a la luz y a la humectación.

Ejemplo 5: Ensayo de estabilidad a la sobreaplicación

El revestimiento de pigmento único acabado, preparado de acuerdo con el Ejemplo 4a, se aplica usando una pistola de pulverización a $\frac{3}{4}$ de la superficie de una placa de vidrio (espesor de película en seco de aproximadamente 40 μm), se evapora durante 20 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante un periodo adicional de 30 minutos a 100 °C. Se pulverizan $\frac{3}{4}$ de la capa cocida resultante (revestimiento base), usando de nuevo una pistola de pulverización, con el revestimiento blanco preparado de acuerdo con el Ejemplo 4c para dar una cobertura opaca (espesor de película en seco > 100 μm) y a continuación se evapora durante 20 minutos a temperatura ambiente y se cuece posteriormente durante un periodo adicional de 30 minutos a 120 °C. Se aplica un revestimiento transparente de un barniz acrílico termoestable basado en disolvente disponible en el mercado, usando una pistola de pulverización, a la mitad de la superficie de la placa de vidrio tratada con revestimiento blanco (espesor de película en seco de aproximadamente 40 μm) y se evapora durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante un periodo adicional de 30 minutos a 140 °C, proporcionando muestras de película de pintura seca que tienen, entre otras, zonas revestidas con revestimiento coloreado/revestimiento blanco/revestimiento transparente (capa de ensayo) y zonas revestidas únicamente con revestimiento blanco/revestimiento transparente.

Para determinar la solidez a la sobreaplicación, la capa de ensayo se mide colorimétricamente frente a la capa de referencia y se da la desviación de color en ΔE de acuerdo con unidades CIELAB. Las medidas de color se realizan usando un espectrofotómetro Minolta CM-3006i[®] (geometría d/8, influenciado por el brillo, tipo de luz D65, observador a 10°).

Ejemplo 6: Ensayo de solidez a la exposición a la intemperie

Se aplica la pintura metálica preparada de acuerdo con el Ejemplo 4b, que contiene un 2,5 % en peso de la composición ternaria de 1,4-dicetopirrol[3,4-c]pirrol de uno de los Ejemplos 1a-k, usando una pistola de pulverización, a la superficie de una lámina de aluminio (espesor de película en seco de aproximadamente 20 μm) y se evapora durante 20 minutos a temperatura ambiente. Mientras aún está húmedo el revestimiento base resultante, se aplica al mismo a continuación, usando una pistola de pulverización, un revestimiento transparente de un barniz acrílico termoestable basado en disolvente disponible en el mercado (espesor de película en seco de aproximadamente 40 μm) y a continuación se evapora el revestimiento durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se cuece durante un periodo adicional de 30 minutos a 130 °C.

Las láminas revestidas se someten a condiciones de exposición a la intemperie acelerada en un equipo Atlas Weather-O-Meter (4000 horas, Xe 6500 W, ciclo 7: 102 minutos de luz - 18 minutos de luz y pulverización con agua desionizada).

Para determinar la solidez a la exposición a la intemperie, se puede medir colorimétricamente la muestra expuesta a la intemperie frente a una muestra de referencia no expuesta a la intemperie y se da la desviación de color en ΔE de acuerdo con unidades CIELAB.

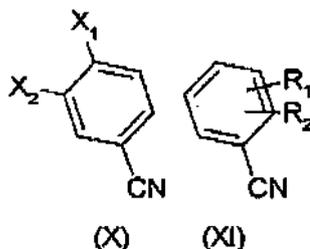
ES 2 478 619 T3

Composición de pigmento que comprende pigmento preparado de acuerdo con	Solidez a la sobreaplicación de acuerdo con el Ejemplo 5 en ΔE	Solidez a la exposición a la intemperie después de 4000 horas de acuerdo con el Ejemplo 6 en ΔE
Ejemplo 1a	0,6	0,1
Ejemplo 1c	0,9	1,1
Ejemplo 1e	0,9	0,5
Ejemplo 1g	1,2	1,2
Ejemplo 1j	0,9	2,1
Ejemplo 1k	0,6	1,6
Ejemplo 1l	2,1	2,7
Ejemplo 1o	0,3	1,0
Ejemplo 1p	2,6	1,9

X₅ es cloro, y
 R₅ y X₆ son hidrógeno, y
 R₆ es fenilo sustituido o sin sustituir,
 con la condición de que los compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) sean diferentes.

- 5 3. Procedimiento para la preparación de una composición de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, por reacción de diésteres de ácido succínico con dos benzonitrilos sustituidos de forma diferente en un disolvente orgánico en presencia de una base a temperatura elevada para formar una suspensión de sal de pigmento y posterior liberación de la composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol, en el que

a) dos benzonitrilos sustituidos de forma diferente de fórmulas (X) y (XI)



10

en las que

X₁, X₂, R₁ y R₂ son como se definen en la reivindicación 1, se hacen reaccionar en una proporción molar en el intervalo de un 99,9 a un 0,1 % en moles del benzonitrilo de fórmula (X) con respecto a de un 0,1 a un 99,9 % en moles del benzonitrilo de fórmula (XI) para formar una sal de pigmento, y

- 15 b) la sal de pigmento de la etapa de procedimiento a) se protona a continuación en agua, y
 c) se acondiciona sin ácido.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que se hacen reaccionar

- 20 (i) 3,4-clorobenzonitrilo y 4-clorobenzonitrilo, o
 (ii) 3-clorobenzonitrilo y 4-clorobenzonitrilo, o
 (iii) 3-clorobenzonitrilo y 4-fenilbenzonitrilo, o
 (iv) 3,4-diclorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo, o
 (v) 3,4-diclorobenzonitrilo y 3-metilbenzonitrilo, o
 (vi) 4-clorobenzonitrilo y 4-metilbenzonitrilo

en una proporción molar de un 80 a un 20 con respecto a de un 20 a un 80 % en moles.

25 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se hacen reaccionar

- 30 (i) de un 45 a un 55 % en moles de 3,4-clorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles de 4-clorobenzonitrilo, o
 (ii) de un 45 a un 75 % en moles de 3-clorobenzonitrilo y de un 25 a un 55 % en moles de 4-clorobenzonitrilo, o
 (iii) de un 45 a un 55 % en moles de 3-clorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles de 4-fenilbenzonitrilo, o
 (iv) de un 45 a un 55 % en moles de 3,4-diclorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles de 4-metilbenzonitrilo,
 o
 (v) de un 45 a un 55 % en moles de 3,4-diclorobenzonitrilo y de un 45 a un 55 % en moles de 3-metilbenzonitrilo,
 o
 (vi) de un 75 a un 65 % en moles de 4-clorobenzonitrilo y de un 25 a un 35 % en moles de 4-metilbenzonitrilo.

35 6. Revestimiento base que comprende materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la reivindicación 1 o una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la reivindicación 2 o preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 o 5.

7. Pintura metálica de dos capas que consiste en un revestimiento base de acuerdo con la reivindicación 6 y un revestimiento transparente.

40 8. Uso de una composición que comprende materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la reivindicación 1 en la preparación de revestimientos base.

9. Uso de una composición que comprende materiales de revestimiento basados en agua y una composición ternaria de 1,4-diceto-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la reivindicación 1 o una composición ternaria de 1,4-

diceto3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol de acuerdo con la reivindicación 2 o preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 o 5 en la pigmentación de material orgánico de bajo o alto peso molecular.