

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 795**

51 Int. Cl.:

**C09B 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2012 PCT/IN2012/000695**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098836**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2012 E 12839176 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2771406**

54 Título: **Un pigmento de bis-quinofalona y un proceso para preparar el mismo**

30 Prioridad:

**24.10.2011 IN 2991MU2011**

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

**25.09.2017**

73 Titular/es:

**GHARDA, KEKI HORMUSJI (100.0%)  
Gharda House 48 Hill Road Bandra (West)  
Mumbai 400 050, IN**

72 Inventor/es:

**GHARDA, KEKI HORMUSJI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 633 795 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Un pigmento de bis-quinofalona y un proceso para preparar el mismo

**Campo de la descripción:**

5 La presente descripción se refiere a los pigmentos de quinofalona. La presente descripción se refiere en particular a los pigmentos de bis-quinofalona y a un proceso para preparar los mismos.

**Antecedentes:**

10 Se sabe que los pigmentos tienen amplias aplicaciones en la vida humana, tales como revestimientos, pinturas, papeles, adhesivos, látex, tóners, telas, fibras, plásticos, cosméticos y tintas. Cuando la luz blanca de 380 o 400 nanómetros a 760 o 780 nanómetros incide en un pigmento, los enlaces químicos conjugados y otros componentes presentes en el pigmento absorben una parte del espectro. Otra parte no absorbida se refleja o se dispersa. La longitud de onda reflejada o dispersada confiere color al pigmento. Este conocimiento de la absorción y reflexión por parte de un compuesto químico particular se usa para desarrollar la diversidad de pigmentos.

15 Hay disponible un gran número de pigmentos amarillos orgánicos e inorgánicos. Difieren por el brillo del tono, opacidad, requisitos de resistencia, propiedades fisiológicas, y consideraciones económicas. Estas propiedades influyen en la elección de los pigmentos dependiendo de la aplicación final. Además de usarse en las pinturas amarillas, los pigmentos amarillos también se usan en las pinturas naranjas, verdes y marrones. El pigmento de quinofalona es un pigmento orgánico amarillo usado como sustitución de matiz en acabados de gran calidad. El pigmento de quinofalona se prepara a partir de compuestos de quinaldina.

La solicitud 2990/MUM/2011 pendiente junto con la presente describe compuestos nuevos de bis-quinaldina.

20 La patente alemana 429176 describe un proceso para preparar mono quinofalona haciendo reaccionar 3-hidroxi quinaldina con anhídrido o imida de ácido dicarboxílico, seguido de una reacción de halogenación o sulfonación en la posición 3-hidroxilo.

25 La patente de EE.UU. 5106980 describe un proceso para preparar mono quinofalona condensando 8-aminoquinaldina con un anhídrido ftálico sustituido opcionalmente en presencia de ácido benzoico fundido como diluyente a una temperatura que oscila entre 123 °C y 200 °C.

Se describe un método para la preparación de bis-quinofalona que tienen sustituyentes de hidrógeno o cloro o metilo en la posición 8 en un artículo titulado "Study on Quinophthalone Pigments", Shikizai Kyokaishi, 44 (1971), 316-324. El método incluye hacer reaccionar anhídrido ftálico fundido con 6,6'-bis-quinaldina y calentar a una temperatura de 170 °C a 180 °C durante 6 horas a 12 horas.

30 Sin embargo, las bis-quinofalona descritas en Shikizai Kyokaishi, 44 (1971), 316-324, muestran una pérdida de color notable cuando se exponen durante muchas horas, y son poco resistentes a la luz.

Las mono-quinofalona y bis-quinofalona de la técnica anterior en general tienen desventajas tales como una resistencia escasa a la luz, resistencia escasa a disolventes, tono escaso y menos estabilidad.

35 Así, se considera una necesidad desarrollar pigmentos nuevos de bis-quinofalona que puedan evitar las desventajas asociadas a la técnica anterior.

**Objetivos de la descripción:**

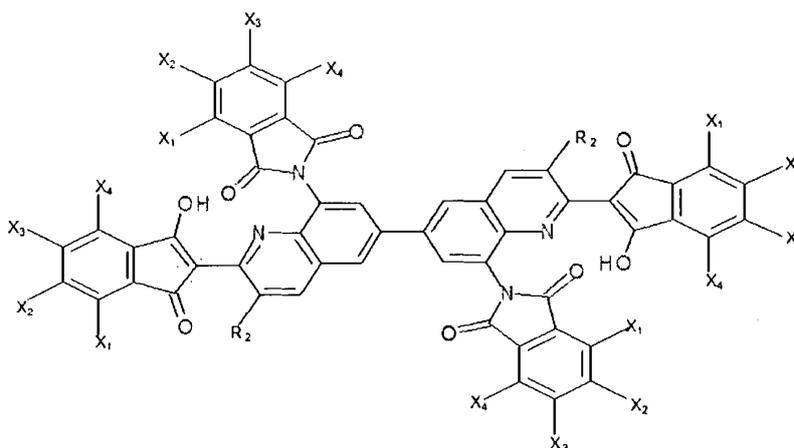
Un objetivo de la presente descripción es proporcionar un pigmento de bis-quinofalona que tenga resistencia a la luz y resistencia a disolventes.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un pigmento de bis-quinofalona que sea estable.

40 Otro objetivo de la presente descripción es proporcionar un proceso viable para la preparación de un pigmento de bis-quinofalona.

**Sumario**

De acuerdo con la presente descripción, se proporciona un pigmento de bis-quinofalona de Fórmula (I)



Fórmula (I)

en la que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son independientemente H o halógeno, preferiblemente Cl o Br;

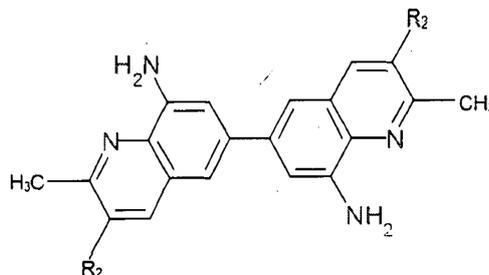
5 R<sub>2</sub> es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada, sustituyentes aromáticos, sustituyentes alifáticos, y combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, el sustituyente incluye, pero sin limitación, aminas, aminas sustituidas, aminas aromáticas, alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, fenoles, éteres alifáticos o aromáticos, y similares.

En una realización preferida de la presente descripción, R<sub>2</sub> es H y X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son Cl.

10 En otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un proceso para preparar un compuesto de Fórmula (I); y dicho proceso comprende las etapas siguientes:

i. la condensación de un compuesto de Fórmula (II) en presencia de monoclorobenceno y ácido benzoico a una temperatura en el intervalo de 90 °C a 250 °C,

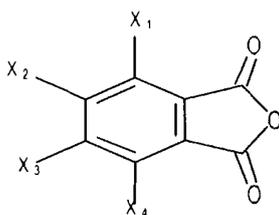


15

Fórmula (II)

en la que R<sub>2</sub> es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada, sustituyentes aromáticos, sustituyentes alifáticos, y combinaciones de los mismos.

con un anhídrido ftálico sustituido de Fórmula (III)



20

Fórmula (III)

en la que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son independientemente H o halógeno, preferiblemente Cl o Br,

para obtener un compuesto de bis-quinoftalona bruto de Fórmula (I); y

ii. la pigmentación de un compuesto de bis-quinoftalona bruto para obtener un pigmento de bis-quinoftalona de fórmula (I).

5 En general, la cantidad de monoclorobenceno está en el intervalo de 1500 ml a 3000 ml por mol de compuesto de Fórmula (II).

En general, el compuesto de Fórmula (II) es 8,8'-diamino-6,6'-bis-quinaldina.

En general, la cantidad de ácido benzoico está en el intervalo de 3000 gm a 6000 gm por mol de compuesto de Fórmula (II).

10 En general, la cantidad de anhídrido ftálico de fórmula (III) está en el intervalo de 4,0 moles a 6,0 moles por mol de compuesto de Fórmula (II).

En general, el compuesto de fórmula III es anhídrido tetracloroftálico.

En general, la etapa de pigmentación se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente polar seleccionado del grupo que consiste en dimetilacetamida, dimetilformamida, N-metilpirrolidona y alcohol isobutílico, a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 150 °C.

15 En general, el pigmento bruto se somete a molienda de bolas durante un periodo de 20 horas a 36 horas antes de la pigmentación con un disolvente polar.

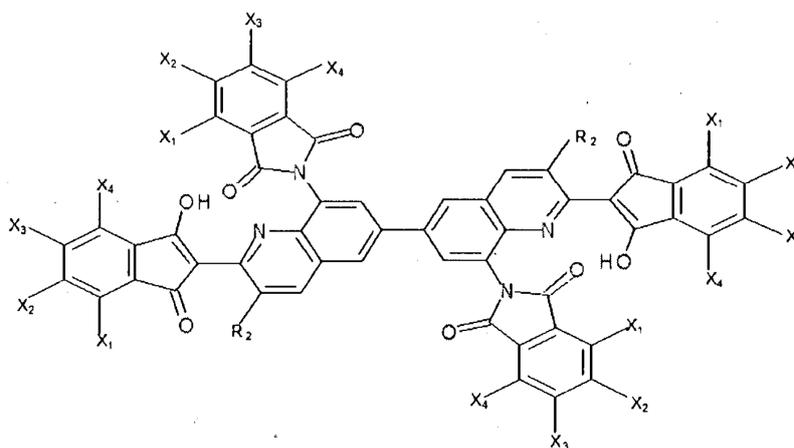
En otra realización de la presente descripción, el pigmento bruto se somete a molienda de bolas con una sal durante un periodo de 20 horas a 36 horas antes de la pigmentación con un disolvente polar.

20 En general, la sal es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sales inorgánicas y sales orgánicas, preferiblemente sulfato sódico.

En general, la cantidad de dimetilacetamida está en el intervalo de 8 ml a 16 ml por gm de pigmento bruto.

### Descripción detallada de la descripción

La presente descripción proporciona un pigmento de bis-quinoftalona de Fórmula (I)



I

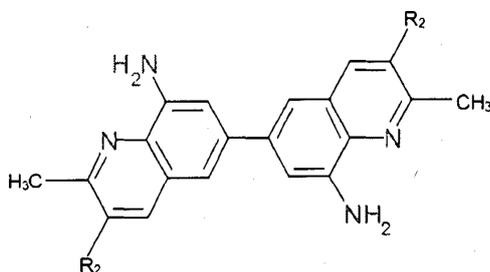
25 en la que  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son independientemente H o halógeno, preferiblemente Cl o Br;

$R_2$  es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, sustituyentes alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  de cadena lineal o ramificada, sustituyentes aromáticos, sustituyentes alifáticos, y combinaciones de los mismos.

30 Preferiblemente, el sustituyente incluye, pero sin limitación, aminas, aminas sustituidas, aminas aromáticas, alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, fenoles, éteres alifáticos o aromáticos, y similares.

Los pigmentos de quinoftalona se preparan en general a partir de compuestos de quinaldina.

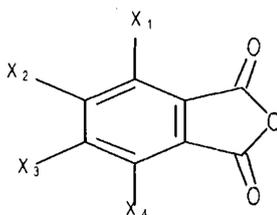
La presente descripción proporciona un proceso para preparar el pigmento de bis-quinoftalona de fórmula I mediante el uso del compuesto de bis-quinaldina de fórmula II.



II

5 En la que  $R_2$  es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, sustituyentes alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  de cadena lineal o ramificada, sustituyentes aromáticos, sustituyentes alifáticos y combinaciones de los mismos.

La etapa del proceso de acuerdo con la presente descripción implica una condensación de un compuesto de fórmula II con un anhídrido ftálico sustituido de Fórmula (III)



Fórmula (III)

10 en la que  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son independientemente H o halógeno, preferiblemente Cl o Br,

en presencia de monoclorobenceno y ácido benzoico a una temperatura en el intervalo de 90 °C a 250 °C, para obtener un compuesto de bis-quinoftalona bruto de Fórmula (I), y la pigmentación del compuesto de bis-quinoftalona bruto para obtener un pigmento de bis-quinoftalona de fórmula (I).

La cantidad de monoclorobenceno está en el intervalo de 1500 ml a 3000 ml por mol de compuesto de Fórmula (II).

15 La cantidad de ácido benzoico está en el intervalo de 3000 gm a 6000 gm por mol de compuesto de Fórmula (II).

La cantidad de anhídrido ftálico de fórmula (III) está en el intervalo de 4,0 moles a 6,0 moles por mol de compuesto de Fórmula (II).

La etapa de pigmentación del compuesto de bis-quinoftalona bruto se lleva a cabo en presencia de un disolvente polar. El disolvente polar incluye dimetilacetamida, dimetilformamida, N-metilpirrolidona y alcohol isobutílico.

20 El disolvente más preferido es dimetilacetamida. La cantidad de dimetilacetamida está en el intervalo de 8 ml a 16 ml por gm de pigmento bruto.

La pigmentación se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 80 °C y 150 °C.

El pigmento bruto se somete a molienda de bolas durante un periodo de 20 horas a 36 horas antes de la pigmentación con un disolvente polar.

25 En otra realización de la presente descripción, el pigmento bruto se somete a molienda de bolas con una sal durante un periodo de 20 horas a 36 horas antes de la pigmentación con un disolvente polar. La sal es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sales inorgánicas y sales orgánicas. La sal es preferiblemente sulfato sódico.

30 En una realización preferida de la presente descripción, el compuesto de Fórmula (II) es 8,8'-diamino-6,6'-bis-quinaldina.

La presente descripción se ilustra adicionalmente con la ayuda de los siguientes ejemplos, que no se deberían considerar limitantes.

**Ejemplos:**

## Etapa 1: Preparación del Pigmento G Bruto

## Ejemplo 1:

## Preparación del Pigmento G Bruto (Pigmento bruto de Bis-Quinofalona)

- 5 Se añadieron lentamente 635 gm de ácido benzoico y 151 gm de anhídrido tetraclorofáltico a 320 ml de disolvente de monoclorobenceno a 90 °C. La temperatura se elevó después a 160 °C en 2 horas para obtener una mezcla. A esta mezcla se le añadió una disolución caliente de monoclorobenceno que contenía 40 gm de Bis-8-aminoquinaldina (0,126 moles), a lo largo de un periodo de 3,5 horas. La mezcla de reacción resultante se calentó a una temperatura de 180 a 200 °C durante un periodo de 3,5 horas y se mantuvo otras 3,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 205 °C y se mantuvo con agitación durante otras dos horas. Antes de enfriar a 150 °C, se añadieron lentamente 1270 ml de monoclorobenceno a la mezcla de reacción. La mezcla se filtró a 125 °C. La masa sólida obtenida se lavó con monoclorobenceno caliente y agua. El producto se secó para proporcionar 150 gm (85%) de pigmento bruto de bis-quinofalona (pigmento G bruto).

## Ejemplo 2

- 15 Preparación del Pigmento G Bruto (Pigmento bruto de Bis-Quinofalona)

Se añadieron lentamente 508 gm de ácido benzoico y 151 gm de anhídrido tetraclorofáltico a 320 ml de disolvente de monoclorobenceno a 90 °C. La temperatura se elevó después a 160 °C en 2 horas para obtener una mezcla. A esta mezcla se le añadió una disolución caliente de monoclorobenceno que contenía 40 gm de Bis-8-aminoquinaldina, a lo largo de un periodo de 3,5 horas. La mezcla de reacción resultante se calentó a una temperatura de 180 a 200 °C durante un periodo de 3,5 horas y se mantuvo otras 3,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 205 °C y se mantuvo con agitación durante otras dos horas. Antes de enfriar a 150 °C, se añadieron lentamente 1270 ml de monoclorobenceno a la mezcla de reacción. La mezcla se filtró a 125 °C. La masa sólida obtenida se lavó con monoclorobenceno caliente y agua. El producto se secó para proporcionar 141 gm (80%) de pigmento bruto de bis-quinofalona (pigmento G bruto).

- 25 Ejemplo 3

Se añadieron lentamente 635 gm de ácido benzoico y 151 gm de anhídrido tetraclorofáltico a 320 ml de disolvente de monoclorobenceno a 90 °C. La temperatura se elevó después a 160 °C en 2 horas para obtener una mezcla. A esta mezcla se le añadió una disolución caliente de monoclorobenceno que contenía 40 gm de Bis-8-aminoquinaldina, a lo largo de un periodo de 3,5 horas. La mezcla de reacción resultante se calentó a 180 °C durante un periodo de 3,5 horas y se mantuvo otras 6 horas. Antes de enfriar a 150 °C, se añadieron lentamente 1270 ml de monoclorobenceno a la mezcla de reacción. La mezcla se filtró a 125 °C. La masa sólida obtenida se lavó con monoclorobenceno caliente y agua. Finalmente, el producto se secó para proporcionar 123,2 gm (70%) de pigmento bruto de bis-quinofalona (pigmento G bruto).

## Ejemplo 4

- 35 Se añadieron 635 gm de ácido benzoico y 182 gm de anhídrido tetraclorofáltico lentamente a 320 ml de disolvente de monoclorobenceno a 90 °C. La temperatura se elevó después a 160 °C en 2 horas para obtener una mezcla. A esta mezcla se le añadió una disolución caliente de monoclorobenceno que contenía 40 gm de Bis-8-aminoquinaldina, a lo largo de un periodo de 3,5 horas. La mezcla de reacción resultante se calentó a una temperatura de 180 a 200 °C durante un periodo de 3,5 horas y se mantuvo otras 3,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 205 °C y se mantuvo con agitación durante otras dos horas. Antes de enfriar a 150 °C, se añadieron lentamente 1270 ml de monoclorobenceno a la mezcla de reacción. La mezcla se filtró a 125 °C. La masa sólida obtenida se lavó con monoclorobenceno caliente y agua. Finalmente, el producto se secó para proporcionar 152 gm (86%) de pigmento bruto de bis-quinofalona (pigmento G bruto).

## Etapa 2: Pigmentación

- 45 Ejemplo 5

Una mezcla de 100 gm de Pigmento G bruto [sometido a molienda de bolas con sulfato sódico (85 partes de pigmento:15 partes de sulfato sódico) durante 24 horas] y 1200 ml de dimetilacetamida se calentó a 127 °C y se mantuvo a 127 °C durante 2 horas. La mezcla se enfrió después a 100 °C, se filtró y se lavó con dimetilacetamida y agua. El producto obtenido se secó para obtener el pigmento G seco (90 gm, 90%). El pigmento muestra una buena resistencia a la luz.

## Ejemplo 6

Una mezcla de 100 gm de Pigmento G bruto [sometido a molienda de bolas con sal de sulfato sódico (85 partes de pigmento:15 partes de sulfato sódico) durante 24 horas] y 1200 ml de N-metilpirrolidona se calentó a 127 °C y se

mantuvo a 127 °C durante 2 horas. La mezcla se enfrió después a 100 °C, se filtró y se lavó con N-metilpirrolidona y agua. El producto obtenido se secó para obtener el pigmento G seco (89 gm, 89%). El pigmento es más resistente a disolventes.

Ejemplo 7

- 5 Una mezcla de 100 gm de Pigmento G bruto [sometido a molienda de bolas con sal de sulfato sódico (85 partes de pigmento:15 partes de sulfato sódico) durante 35 horas] y 1200 ml de dimetilacetamida se calentó a 127 °C y se mantuvo a 127 °C durante 2 horas. La mezcla se enfrió después a 100 °C, se filtró y se lavó con dimetilacetamida y agua. El producto obtenido se secó para obtener el pigmento G seco (90 gm, 90%). El pigmento tiene una buena resistencia a la luz. El tono del tinte es un 10% más intenso que en el ejemplo 5.

10 Ejemplo 8

- 15 Una mezcla de 100 gm de Pigmento G bruto [sometido a molienda de bolas con sulfato sódico en la proporción de 70 partes de pigmento:30 partes de sulfato sódico durante 24 horas] y 1200 ml de dimetilacetamida se calentó a 127 °C y se mantuvo a 127 °C durante 2 horas. La mezcla se enfrió después a 100 °C, se filtró y se lavó con dimetilacetamida y agua. El producto obtenido se secó para obtener el pigmento G seco (90 gm, 90%). El pigmento tiene una buena resistencia a la luz. El tono del tinte fue un 20% más intenso que en el pigmento del ejemplo 5.

Ejemplo 9

- 20 Una mezcla de 100 gm de Pigmento G bruto (sometido a molienda de bolas con sal de sulfato sódico en la proporción de 85 partes de pigmento:15 partes de sulfato sódico durante 24 horas) y 1200 ml de dimetilacetamida se calentó a 100 °C y se mantuvo a 100 °C durante 2 horas. La mezcla se enfrió después, se filtró y se lavó con dimetilacetamida y agua. El producto obtenido se secó para obtener el pigmento G seco (89 gm, 89%). El producto es adecuado para la coloración de plásticos.

Ejemplo 10

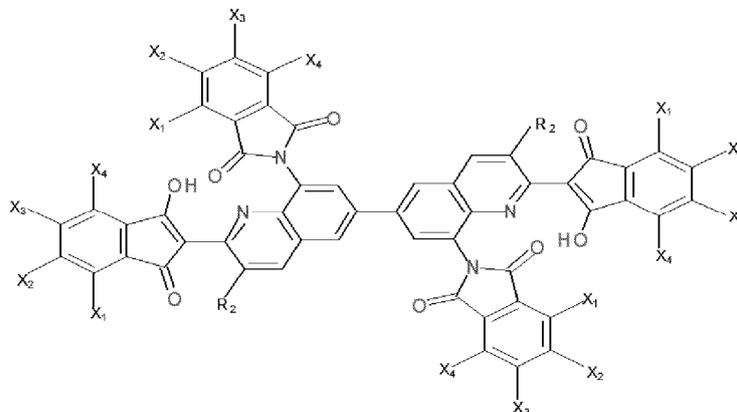
- 25 Una mezcla de 100 gm de Pigmento G bruto (sometido a molienda de bolas sin sal) y 1200 ml de dimetilacetamida se calentó a 127 °C y se mantuvo a 127 °C durante 2 horas. La mezcla se enfrió después a 100 °C, seguido de filtración y lavado con dimetilacetamida y agua. El producto obtenido se secó para obtener el pigmento G seco (90 gm, 90%). El pigmento muestra una buena resistencia a la luz. El tono del tinte fue un 10% más débil que en el pigmento del ejemplo 5.

Los valores numéricos mencionados para los diversos parámetros físicos, dimensiones o cantidades son solamente aproximaciones.

30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un pigmento de bis-quinoftalona de Fórmula (I), y dicho proceso comprende las etapas siguientes;

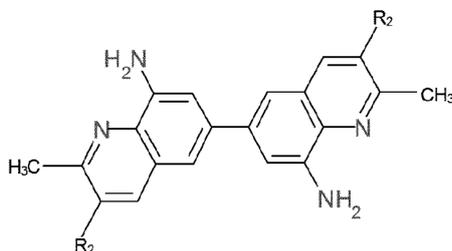


5 Fórmula (I)

en la que  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son independientemente H o halógeno, preferiblemente Cl o Br;

$R_2$  es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, sustituyentes alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  de cadena lineal o ramificada, sustituyentes aromáticos, sustituyentes alifáticos, y combinaciones de los mismos,

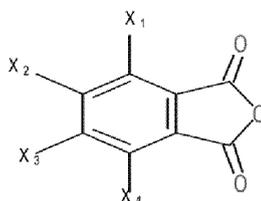
10 i. la condensación de un compuesto de Fórmula (II) en presencia de monoclorobenceno y ácido benzoico a una temperatura en el intervalo de 90 °C a 250 °C.



Fórmula (II)

en la que  $R_2$  es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, sustituyentes alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  de cadena lineal o ramificada, sustituyentes aromáticos, sustituyentes alifáticos y combinaciones de los mismos,

15 con un anhídrido ftálico sustituido de Fórmula (III)



Fórmula (III)

en la que  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son independientemente H o halógeno, preferiblemente Cl o Br,

para obtener un compuesto de bis-quinoftalona bruto de Fórmula (I); y

20 ii. la pigmentación de un compuesto de bis-quinoftalona bruto para obtener un pigmento de bis-quinoftalona de fórmula (I).

2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la cantidad de monoclorobenceno está en el intervalo de 1500 ml a 3000 ml por mol de compuesto de Fórmula (II).

3. El proceso según la reivindicación 1, en el que el compuesto de Fórmula (II) es 8,8'-diamino-6,6'-bis-quinaldina.
4. El proceso según la reivindicación 1, en el que la cantidad de ácido benzoico está en el intervalo de 3000 gm a 6000 gm por mol de compuesto de Fórmula (II).
5. El proceso según la reivindicación 1, en el que la cantidad de anhídrido ftálico de fórmula (III) está en el intervalo de 4,0 moles a 6,0 moles por mol de compuesto de Fórmula (II).
6. El proceso según la reivindicación 1, en el que la etapa de pigmentación se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente polar seleccionado del grupo que consiste en dimetilacetamida, dimetilformamida, N-metilpirrolidona y alcohol isobutílico, a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 150 °C.
7. El proceso según la reivindicación 1, en el que el pigmento bruto se somete a molienda de bolas durante un periodo de 20 horas a 36 horas antes de la pigmentación con un disolvente polar.
8. El proceso según la reivindicación 1, en el que el pigmento bruto se somete a molienda de bolas con una sal durante un periodo de 20 horas a 36 horas antes de la pigmentación con un disolvente polar.
9. El proceso según la reivindicación 8, en el que la sal es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sales inorgánicas y sales orgánicas.
10. El proceso según la reivindicación 9, en el que la sal es sulfato sódico.
11. El proceso según la reivindicación 6, en el que la cantidad de dimetilacetamida está en el intervalo de 8 ml a 16 ml por gm de pigmento bruto.
12. El proceso según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula III es anhídrido tetracloroftálico.
13. Un compuesto de fórmula I preparado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R<sub>2</sub> es H y X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son Cl.