



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 705**

51 Int. Cl.:  
**C07D 487/04** (2006.01)  
**C07D 403/04** (2006.01)  
**C07D 235/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03735569 .0**  
86 Fecha de presentación : **06.06.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1521755**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2005**

54 Título: **Nuevos pigmentos de dicetopirrolopirrol.**

30 Prioridad: **10.07.2002 DE 102 31 105**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2008**

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**  
**Brüningstrasse 50**  
**65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es: **Grimm, Felix, W.;**  
**Metz, Hans, Joachim;**  
**Weber, Joachim y**  
**Wacker, Andreas**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 299 705 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

Nuevos pigmentos de dicetopirrolopirrol.

5 El presente invento se refiere a nuevos 1,4-dicetopirrolo-[3,4-c]-pirroles, en lo sucesivo denominados dicetopirrolopirroles, que constituyen valiosos pigmentos, así como a su preparación y a su utilización para la pigmentación de materiales de alto peso molecular.

10 En el documento de solicitud de patente europea EP-A-0.061.426 se divulga un procedimiento para la tinción en la masa de un material orgánico de alto peso molecular, que está caracterizado por la utilización de un dicetopirrolopirrol.

En el documento EP-A-0.094.911 se divulga un procedimiento para la preparación de dicetopirrolopirroles.

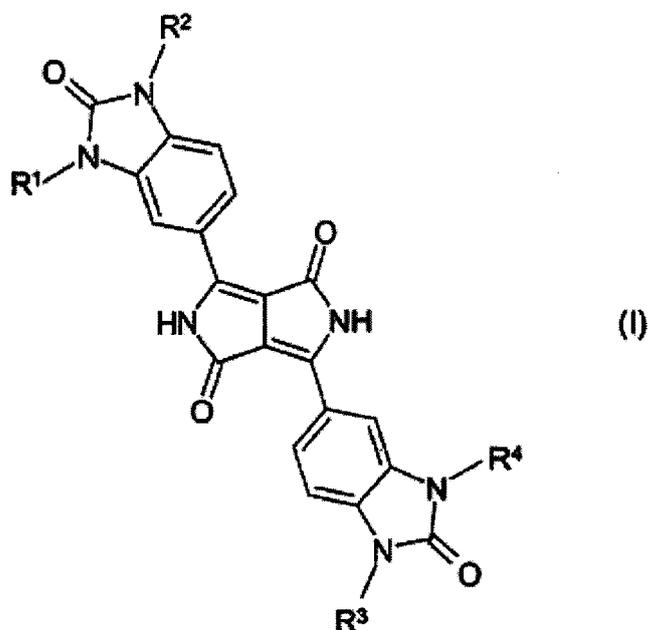
15 En el caso de la utilización de pigmentos para la tinción de materiales orgánicos de alto peso molecular, se establecen altos requisitos para las propiedades técnicas de aplicaciones de los pigmentos, tales como una alta intensidad de color, una buena solidez frente a la luz y a las condiciones atmosféricas, en el caso del empleo en sistemas de barnices, unas irreprochables solidez frente al sobrebarnizado, una baja viscosidad de los concentrados para barnices (en inglés millbase) altamente pigmentados, y en particular en el caso de barnizados metalizados, una alta transparencia y brillantes tonos de colores. En el caso de la tinción de materiales sintéticos se solicita una buena dispersabilidad, lo cual pasa a expresarse p.ej. en unas altas intensidades de color. También en sistemas de impresión y estampación se solicitan unas altas intensidades de color. Los pigmentos se deben poder emplear del modo más universal que sea posible.

25 Sin embargo, numerosos de los dicetopirrolopirroles divulgados en los documentos arriba mencionados ya no satisfacen los actuales requisitos.

Subsistía por lo tanto la misión de encontrar nuevos pigmentos de dicetopirrolopirroles que, comparados con los pigmentos de dicetopirrolopirroles conocidos hasta ahora, posean propiedades superiores.

30 Se encontró que el problema planteado por esta misión se resuelve sorprendentemente mediante unos pigmentos de dicetopirrolopirroles seguidamente definidos.

Son objeto del invento unos dicetopirrolopirroles de la fórmula general (I)



en la que

65  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$  o un radical fenilo sustituido o sin sustituir, pudiendo el radical fenilo estar sustituido con 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes, seleccionados entre el conjunto formado por alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ , CN, F, Cl, Br,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , S-alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , fenilo o alquilen (de  $C_1$ - $C_2$ )-fenilo,

## ES 2 299 705 T3

con la condición de que por lo menos uno de los radicales  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  ha de significar uno de los mencionados radicales fenilo sustituidos o sin sustituir.

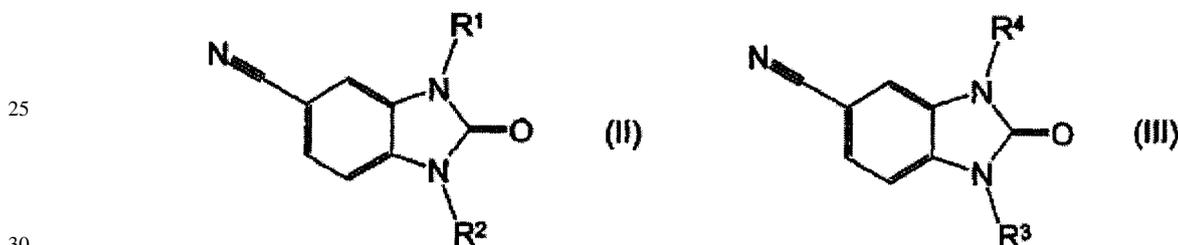
5 Son objeto del presente invento también mezclas de dos o más, p.ej. 2 ó 3, dicetopirrolpirroles de la fórmula general (I).

De manera preferida  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente unos de otros, significan metilo, etilo, fenilo, o un fenilo que está sustituido con 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por metilo, etilo, metoxi, etoxi, CN, F, Cl, S-metilo, fenilo o bencilo.

10 Presentan un interés especial unos dicetopirrolpirroles simétricos de la fórmula (I), en la que  $R^1$  y  $R^4$  son iguales, y  $R^2$  y  $R^3$  son iguales, en particular unos dicetopirrolpirroles de la fórmula (I), en la que  $R^1$  y  $R^4$  representan en cada caso un grupo metilo o etilo, y  $R^2$  y  $R^3$  son iguales y representan en cada caso un radical fenilo, que está sin sustituir o sustituido con 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por metilo, etilo, metoxi, etoxi, F, Cl,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , fenilo o bencilo.

15 Los pigmentos de dicetopirrolpirroles conformes al invento y las mezclas conformes al invento se pueden preparar por reacción de un diéster de ácido succínico con un nitrilo de la fórmula (II) o (III),

20



o con una mezcla de 2, 3 ó 4 diferentes nitrilos de la fórmula (II) o (III), en el seno de un disolvente orgánico, en presencia de una base fuerte, y por subsiguiente hidrólisis, teniendo los  $R^1$  hasta  $R^4$  los significados arriba mencionados.

35

En los casos de los diésteres de ácido succínico que se han de utilizar, se puede tratar de ésteres dialquílicos, diarílicos o monoalquílicos - monoarílicos, pudiendo también los ésteres dialquílicos y los ésteres diarílicos de ácido succínico ser asimétricos. De manera preferida, se utilizan diésteres simétricos de ácido succínico, en particular ésteres dialquílicos simétricos de ácido succínico. Si se presenta un éster diarílico o un éster monoarílico - monoalquílico de ácido succínico, entonces el arilo significa en particular fenilo sin sustituir o sustituido con 1, 2 ó 3 sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por halógeno, tal como cloro, alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , tal como metilo, etilo, isopropilo, terc.-butilo o terc.-amilo, o alcoxi de  $C_1$ - $C_6$ , tal como metoxi o etoxi, y fenilo sustituido. El arilo significa de manera preferida fenilo sin sustituir. Si se trata de un éster dialquílico o monoalquílico - monoarílico de ácido succínico, entonces el alquilo puede ser no ramificado, ramificado o cíclico, de manera preferida ramificado, y puede contener de manera preferida de 1 a 18, en particular de 1 a 12, sobre todo de 1 a 8, y de manera especialmente preferida de 1 a 5 átomos de C. El alquilo es de manera preferida sec.- o terc.-alquilo, tal como p.ej. isopropilo, sec.-butilo, terc.-butilo, terc.-amilo, ciclohexilo, heptilo, 2,2-dimetil-hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo.

40

45

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

55

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

60

Los diésteres de ácido succínico y los nitrilos son compuestos conocidos y se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos.

65

La cantidad del nitrilo empleado, o respectivamente la cantidad total de los nitrilos empleados, debería ser estequiométrica, referida a la cantidad del diéster de ácido succínico, esto es de 2 moles del nitrilo por 1 mol del diéster de ácido succínico. Sin embargo, se ha manifestado como favorable emplear un exceso del nitrilo o del diéster de ácido succínico, a fin de conseguir unos rendimientos más altos. De manera conveniente, se emplean, referido a las cantidades estequiométricas, unos excesos hasta de 10 veces del nitrilo o del diéster de ácido succínico, preferiblemente unos excesos hasta de 5 veces, en particular unos excesos hasta de 3 veces. Un nitrilo en exceso se puede recuperar.

## ES 2 299 705 T3

La reacción del diéster de ácido succínico con el nitrilo se lleva a cabo en el seno de un disolvente orgánico. Como disolventes son apropiados por ejemplo alcoholes primarios, secundarios o terciarios con 1 a 10 átomos de C, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, terc.-butanol, pentanoles, tales como n-pentanol o 2-metil-2-butanol, hexanoles, tales como 2-metil-2-pentanol o 3-metil-3-pentanol, 2-metil-2-hexanol, 3-  
5 etil-3-pentanol, octanoles, tales como 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol, o glicoles, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol) o glicerol, o poliglicoles, tales como poli(etilenglicoles) o poli(propilenglicoles), éteres, tales como metil-isobutil-éter, tetrahidrofurano, dimetoxietano, o dioxano, éteres de glicoles, tales como el éter monometílico o monoetílico de etilenglicol o propilenglicol, el éter monometílico de di(etilenglicol) o el éter monoetílico de di(etilenglicol), butilglicoles o metoxibutanol, disolventes dipolares apróticos, por ejemplo amidas  
10 de ácidos tales como dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida o N-metil-pirrolidona, derivados de urea, tales como tetrametil-urea, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como ciclohexano o benceno, o un benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro o halógeno, tal como tolueno, xilenos, etil-benceno, anisol, nitrobenceno, clorobenceno, o-di-clorobenceno, o 1,2,4-triclorobenceno, N-heterociclos aromáticos, tales como piridina, picolina o quinolina, así como hexametil-triamida de ácido fosfórico, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, dimetil-sulfóxido o sulfolano.

15  
Convenientemente, se utilizan de 2 a 25 partes en peso de un disolvente por 1 parte en peso de los partícipes en la reacción. La cantidad debería ser suficiente como para garantizar una suspensión agitable. Además también es posible utilizar el nitrilo de la fórmula (II) o respectivamente (III), que se ha de hacer reaccionar, al mismo tiempo como disolvente, en el caso de que él sea líquido en el intervalo de temperaturas, en el que se efectúa la reacción.

20  
En el procedimiento conforme al invento se utiliza preferiblemente un alcohol como disolvente, en particular un alcohol secundario o terciario. Alcoholes terciarios preferidos son terc.-butanol y alcohol terc.-amílico.

25  
Se pueden emplear también mezclas de los disolventes, en particular de los alcoholes secundarios y terciarios preferidos, con hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno o xileno, o benceno sustituido con un halógeno, tal como clorobenceno.

30  
El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en presencia de una base fuerte. Bases fuertes apropiadas son en particular los propios metales alcalinos, tales como litio, sodio o potasio, o amiduros de metales alcalinos, tales como amiduro de litio, sodio o potasio, o hidruros de metales alcalinos, tales como hidruro de litio, sodio o potasio, o alcoholatos de metales alcalino-térreos o alcalinos, que se derivan en particular de alcoholes alifáticos primarios, secundarios o terciarios, con 1 a 10 átomos de C, tales como p.ej. los metilatos, etilatos, n-propilatos, isopropilatos, n-butilatos, sec.-butilatos, terc.-butilatos, 2-metil-2-butilatos, 2-metil-2-pentilatos, 3-metil-3-pentilatos o 3-etil-3-pentilatos de litio, sodio o potasio. También se pueden emplear mezclas de las mencionadas bases.

35  
En el procedimiento conforme al invento se utilizan como base fuerte, de manera preferida, alcoholatos de metales alcalinos, significando el metal alcalino en particular sodio o potasio, y el alcoholato se deriva de manera preferida de un alcohol secundario o terciario. Bases fuertes especialmente preferidas son por lo tanto los isopropilatos, sec.-butilatos, terc.-butilatos y terc.-amilatos de sodio o potasio. En tal caso, los alcoholatos de metales alcalinos se pueden preparar también *in situ*, haciendo reaccionar el correspondiente alcohol con el metal alcalino, el hidruro de metal alcalino o el amiduro de metal alcalino.

40  
En el procedimiento conforme al invento, la base fuerte se puede emplear en una cantidad de 0,1 a 10 moles, de manera preferida de 1,9 a 5,0 moles, referida a 1 mol del partícipe en la reacción, empleado en un defecto. Aún cuando fundamentalmente son suficientes unas cantidades estequiométricas de una base, en muchos casos un exceso de la base influye favorablemente sobre el rendimiento.

45  
La reacción conforme al invento del diéster de ácido succínico con los nitrilos de la fórmula (II) o de la fórmula (III) se lleva a cabo en particular a una temperatura de 60 a 200°C, de manera preferida de 80 a 140°C, eventualmente  
50 bajo presión.

Para la reacción, los componentes individuales se pueden añadir en un orden de sucesión arbitrario, de manera preferida a la temperatura de la reacción. También es posible disponer previamente todos los componentes a una temperatura más baja y luego calentar la mezcla hasta la región de la temperatura de reacción. Una forma preferida  
55 de realización, que repercute por regla general de una manera especialmente favorable sobre el rendimiento, consiste en que se dispone previamente el nitrilo, que se ha de hacer reaccionar, en común con la base, y el diéster de ácido succínico se añade dosificadamente en la región de la temperatura de la reacción. Una posibilidad adicional consiste en añadir dosificadamente el diéster de ácido succínico y el nitrilo, que se ha de hacer reaccionar, al mismo tiempo que la base previamente dispuesta, a la temperatura de reacción. Es posible llevar a cabo el procedimiento conforme al invento  
60 de un modo discontinuo (por tandas) o continuo. En particular, en el caso de diésteres de ácido succínico con radicales alquilo inferiores y en el caso de alcoholatos, que se derivan de alcoholes inferiores, tales como p.ej. metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o terc.-butanol, se puede manifestar como necesario eliminar el alcohol inferior, resultante durante la reacción, constantemente a partir del medio de reacción, con el fin de conseguir unos rendimientos más altos.

65  
Si se utiliza como disolvente un alcohol y como base un alcoholato, entonces puede ser ventajoso escoger un alcohol y un alcoholato con las mismas partes alquilo. Asimismo puede ser ventajoso, que además también el diéster de ácido succínico contenga los mismos grupos alquilo.

## ES 2 299 705 T3

Para la hidrólisis del producto de reacción se pueden utilizar como agentes de hidrólisis agua, uno o varios disolventes próticos orgánicos, o uno o varios ácidos. Como disolventes próticos entran en consideración p.ej. alcoholes, de manera preferida con 1 a 4 átomos de C, tales como metanol o etanol. Como ácidos entran en consideración ácidos orgánicos, tales como p.ej. ácidos carboxílicos o sulfónicos alifáticos o aromáticos, tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido fenil-acético, ácido benceno-sulfónico, o ácido p-tolueno-sulfónico, así como ácidos inorgánicos tales como p.ej. ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico. De manera preferida, para la hidrólisis se usa un ácido orgánico, en particular un ácido carboxílico alifático, tal como ácido acético y ácido fórmico. Se pueden utilizar también agua, un disolvente prótico orgánico y/o un ácido en combinaciones arbitrarias. La hidrólisis se puede llevar a cabo también en presencia de disolventes apróticos orgánicos.

La hidrólisis se puede realizar directamente, por adición de un agente de hidrólisis a la suspensión de reacción, o indirectamente, por adición de la suspensión de reacción al agente de hidrólisis. Los agentes de hidrólisis, agua, un disolvente prótico orgánico y un ácido, se pueden añadir y/o disponer previamente en un orden de sucesión arbitrario y también en forma de mezclas. También es posible una adición simultánea de componentes individuales a una carga previa, por ejemplo un ácido y la suspensión de reacción se pueden añadir al mismo tiempo al agua y/o al alcohol que previamente se habían dispuesto.

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

La temperatura en el caso de la hidrólisis puede ser de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , de manera preferida de  $-5$  a  $180^{\circ}\text{C}$ , en particular de  $0$  a  $160^{\circ}\text{C}$ , eventualmente la hidrólisis tiene lugar bajo presión. En tales casos, la suspensión de reacción y el agente de hidrólisis pueden tener también unas temperaturas diferentes. Por ejemplo la hidrólisis puede realizarse también mediante vapor de agua.

La cantidad total del agente de hidrólisis es convenientemente una cantidad por lo menos estequiométrica referida a la base. Por ejemplo, el agua y/o un disolvente prótico orgánico se pueden emplear en una cantidad entre 0,5 y 50 partes en peso por 1 parte del pigmento resultante. El ácido se emplea convenientemente en un exceso molar de 0,1 a 10 veces, referido a la base. Si, después de la hidrólisis, se presenta una suspensión acuosa, el pH puede estar situado tanto en el intervalo alcalino, en el neutro así como también en el ácido.

Dependiendo del modo de procedimiento, en el caso de la hidrólisis, el dicetopirrolpirrol de la fórmula (I) precipita como un pigmento, como un prepigmento finamente dividido o como un pigmento en bruto de cristales gruesos. Los pigmentos presentes después de la hidrólisis se pueden aislar de un modo usual por filtración. Antes del aislamiento del pigmento, el disolvente se puede eliminar por destilación, eventualmente bajo presión reducida, o también por destilación con vapor de agua. Esto puede realizarse ya durante la hidrólisis.

Los prepigmentos y los pigmentos en bruto deben ser sometidos todavía a un tratamiento posterior. Para esto, la suspensión de hidrólisis se puede emplear directamente, pero el pigmento se puede también aislar en primer lugar y luego tratar posteriormente. El tratamiento posterior puede ser un tratamiento posterior térmico en agua y/o en un disolvente orgánico a un pH arbitrario y a una temperatura de  $50$  a  $250^{\circ}\text{C}$ , de manera preferida de  $80$  a  $190^{\circ}\text{C}$ , eventualmente bajo presión, durante 10 minutos a 45 horas, de manera preferida durante 30 minutos a 8 horas, o una molienda, o una combinación de estos dos procesos.

La molienda puede efectuarse mediante molienda tanto en seco como también en húmedo. Para la molienda en seco son adecuados todos los molinos oscilantes o de rodillos discontinuos y continuos, y para la molienda en húmedo son adecuados todos los molinos de bolas con mecanismo de agitación, de rodillos y oscilantes discontinuos y continuos, así como amasadores discontinuos y continuos. La molienda en húmedo tiene lugar en agua y/o en un disolvente orgánico a un pH arbitrario.

De manera preferida, se lleva a cabo una molienda en húmedo con una alta aportación de energía, p.ej. en un molino de bolas con mecanismo de agitación con una densidad de potencia situada por encima de  $1,0$  kW por litro del espacio de molienda y con una velocidad periférica del mecanismo agitador de por encima de  $12$  m/s. La adición del agente de hidrólisis o de la suspensión de reacción puede efectuarse también en porciones y de un modo secuencial, de manera tal que entre las porciones individuales pueda efectuarse un tratamiento intermedio, tal como por ejemplo una agitación más prolongada, eventualmente a una temperatura elevada.

De manera preferida, para el tratamiento posterior se utiliza la suspensión de hidrólisis sin aislamiento intermedio del dicetopirrolpirrol.

Con el fin de mejorar las propiedades colorísticas y de conseguir determinados efectos técnicos de aplicaciones se pueden emplear agentes coadyuvantes, tales como por ejemplo agentes tensioactivos, agentes dispersivos pigmentarios y no pigmentarios, materiales de carga y relleno, agentes de ajuste, resinas, ceras, agentes antiespumantes, agentes contra el polvillo, agentes extendedores, agentes colorantes para el matizado, agentes conservantes, agentes retardadores de la desecación, aditivos para regular la reología, agentes humectantes, agentes antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV (ultravioletas), agentes estabilizadores frente a la luz, o una combinación de ellos.

## ES 2 299 705 T3

La adición de agentes coadyuvantes puede efectuarse en un momento arbitrario antes, durante o después de la reacción, de la hidrólisis y/o del tratamiento posterior, de una sola vez o en varias porciones.

La cantidad total de los agentes coadyuvantes añadidos puede ser de 0 a 40% en peso, de manera preferida de 1 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 2,5 a 25% en peso, referida al pigmento de dicetopirrolpirrol.

Como agentes tensioactivos entran en consideración sustancias aniónicas o aniómicamente activas, catiónicas o catiónicamente activas y no iónicas, o mezclas de estos agentes. Se prefieren los agentes tensioactivos o las mezclas de agentes tensioactivos que no forman espuma.

Como sustancias aniómicamente activas entran en consideración por ejemplo tauridas de ácidos grasos, N-metil-tauridas de ácidos grasos, isetionatos de ácidos grasos, alquil-fenil-sulfonatos, alquil-naftaleno-sulfonatos, alquilfenol-poliglicol-éter-sulfatos, (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfatos, (amida de ácido graso)-poliglicol-éter-sulfatos, alquil-sulfo-succinatos, semiésteres de ácidos alquenil-succínicos, (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfosuccinatos, alcanosulfonatos, (ácido graso)-glutamatos, alquil-sulfosuccinatos, sarcosidas de ácidos grasos; ácidos grasos, por ejemplo los ácidos palmítico, esteárico y oleico; jabones, por ejemplo sales de metales alcalinos de ácidos grasos, ácidos nafténicos y ácidos resínicos, por ejemplo ácido abiético, resinas solubles en álcalis, por ejemplo resinas de maleato modificadas con colofonia y productos de condensación sobre la base de cloruro de cloruro cianúrico, taurina, N,N'-dietilaminopropil-amina y p-fenilen-diamina. Se prefieren especialmente jabones de resinas, es decir sales de metales alcalinos de ácidos resínicos.

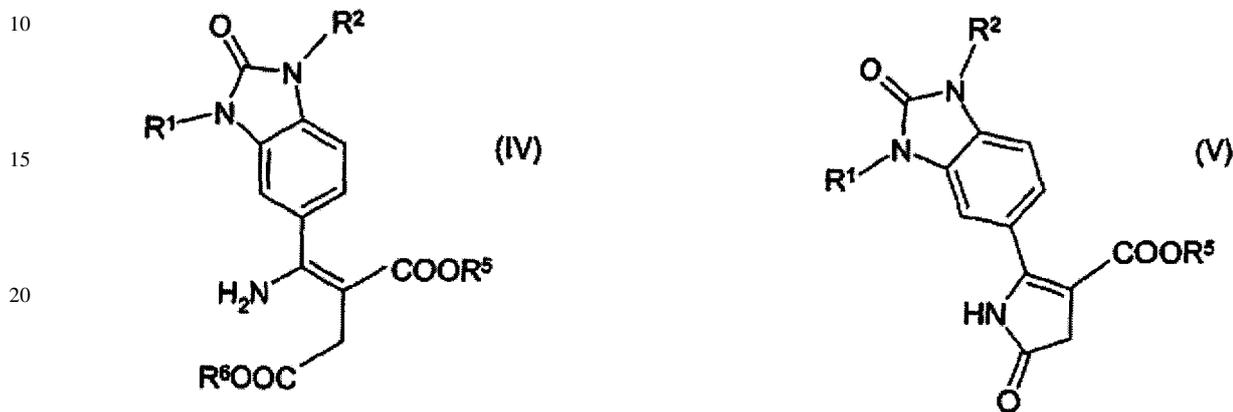
Como sustancias catiónicamente activas entran en consideración por ejemplo sales cuaternarias de amonio, o compuestos oxialquilados de aminas grasas, poliaminas oxialquiladas, (amina grasa)-poliglicol-éteres, aminas grasas, di- y poliaminas derivadas de aminas grasas o de alcoholes grasos y sus compuestos oxialquilados, imidazolininas derivadas de ácidos grasos, y sales de estas sustancias catiónicamente activas, tales como por ejemplo los acetatos. Como sustancias no ionógenas entran en cuestión por ejemplo óxidos de aminas, poliglicol-éteres de alcoholes grasos, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, betaínas tales como (amida de ácido graso)-N-propil-betaínas, ésteres con ácidos fosfóricos de alcoholes alifáticos y aromáticos, alcoholes grasos o de poliglicol-éteres de alcoholes grasos, compuestos etoxilados de amidas de ácidos grasos, aductos de alcoholes grasos y óxidos de alquileo, y alquilfenol-poliglicol-éteres.

Por el concepto de agentes dispersivos no pigmentarios se entienden las sustancias que estructuralmente no se derivan por modificación química de pigmentos orgánicos. Ellos se añaden como agentes dispersivos o bien ya durante la preparación de pigmentos, pero con frecuencia también durante la incorporación de los pigmentos en los medios de aplicación que se han de teñir, por ejemplo al realizar la preparación de barnices o tintas de imprenta, por dispersamiento de los pigmentos en los agentes aglutinantes correspondientes. Pueden ser sustancias poliméricas, por ejemplo poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliiminas, poliacrilatos, poliisocianatos, y copolímeros de bloques a base de los mismos, copolímeros a base de los correspondientes monómeros o polímeros de una clase, que se han modificado con unos pocos monómeros de otra clase. Estas sustancias poliméricas llevan grupos de anclaje polares tales como por ejemplo grupos hidroxí, amino, imino y amonio, grupos de ácidos carboxílicos y carboxilatos, grupos de ácidos sulfónicos y sulfonatos o grupos de ácidos fosfónicos y fosfonatos, y se pueden modificar también con sustancias aromáticas no pigmentarias. Pueden ser agentes dispersivos no pigmentarios, además, también sustancias aromáticas modificadas químicamente con grupos funcionales, que no se derivan de pigmentos orgánicos. Tales agentes dispersivos no pigmentarios son conocidos para un experto en la especialidad y en parte son obtenibles en el comercio (p.ej. Solsperse®, de Avecia; Disperbyk®, de Byk, Efka®, de Efka). Se han de mencionar a continuación de manera representativa algunos tipos, pero pueden pasar a emplearse sin embargo en principio otras sustancias arbitrarias que se han descrito, por ejemplo productos de condensación de isocianatos y alcoholes, di- o polioles, aminoalcoholes o di- o poliaminas, polímeros de ácidos hidroxí-carboxílicos, copolímeros de monómeros olefínicos o monómeros vinílicos, y ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, polímeros que contienen uretanos de monómeros etilénicamente insaturados, poliésteres modificados con uretanos, productos de condensación sobre la base de halogenuros cianúricos, polímeros que contienen compuestos nitroxílicos, poli(éster-amidas), poliamidas modificadas, polímeros acrílicos modificados, agentes dispersivos de peine a base de poliésteres y polímeros acrílicos, ésteres de ácidos fosfóricos, polímeros que se derivan de triazina, poliéteres modificados, o agentes dispersivos que se derivan de sustancias aromáticas, no pigmentarias. En tal caso estas estructuras fundamentales son modificadas adicionalmente múltiples veces, por ejemplo por reacción química con otras sustancias, que llevan grupos funcionales, o mediante una formación de sales.

Por el concepto de agentes dispersivos pigmentarios se entienden agentes dispersivos pigmentarios que se derivan de un pigmento orgánico como estructura fundamental y se preparan por modificación química de esta estructura fundamental, por ejemplo agentes dispersivos pigmentarios que contienen sacarina, agentes dispersivos pigmentarios que contienen piperidilo, agentes dispersivos pigmentarios que se derivan de naftaleno o perileno, agentes dispersivos pigmentarios con grupos funcionales, que están unidos con la estructura fundamental del pigmento a través de un grupo metileno, estructuras fundamentales de pigmentos que se han modificado químicamente con polímeros, agentes dispersivos pigmentarios que contienen grupos de ácidos sulfónicos, de amidas de ácidos sulfónicos o de ésteres de ácidos sulfónicos, agentes dispersivos pigmentarios que contienen grupos de éter o tioéter, o agentes dispersivos pigmentarios que contienen grupos de ácidos carboxílicos, de ésteres de ácidos carboxílicos o de amidas de ácidos carboxílicos.

Se pueden preparar mezclas de compuestos de la fórmula (I) también mediante una hidrólisis en común de soluciones de reacción diferentes, preparadas independientemente unas de otras, con o sin mezcladura previa de las soluciones de reacción, o también mediante una reprecipitación en común de dos o más compuestos de la fórmula (I).

5 Los dicetopirrolpirroles sustituidos asimétricamente de la fórmula (I) se pueden preparar también, en vez de la reacción de un nitrilo con un diéster de ácido succínico, haciendo reaccionar un éster de la fórmula (IV) o de la fórmula (V),



30 con un nitrilo de la fórmula (III) en el seno de un disolvente orgánico, en presencia de una base fuerte, y por una subsiguiente hidrólisis, teniendo  $R^1$  y  $R^2$  los significados indicados, y significando  $R^5$  y  $R^6$  un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, de manera preferida los radicales de ésteres, que se han mencionado en el caso de los diésteres de ácido succínico.

En tal caso, la reacción puede llevarse a cabo de una manera análoga a las condiciones que se han descrito para la reacción de diésteres de ácido succínico con un nitrilo.

35 Los ésteres de la fórmula (IV) y de la fórmula (V) se pueden preparar de una manera análoga a la de los procedimientos divulgados en los documentos de patente de los EE.UU. US-B1-6.207.697 o de solicitud de patente internacional WO 00/34248.

40 Los pigmentos de dicetopirrolpirrol conformes al invento pueden pasar a emplearse como tortas de prensa preferiblemente acuosas, por regla general, sin embargo, se trata de sistemas sólidos con una constitución pulverulenta capaz de corrimiento, o de granulados.

45 Los pigmentos de dicetopirrolpirrol conformes al invento se distinguen especialmente en barnices por unas sobresalientes propiedades colorísticas y reológicas, en particular por una sobresaliente reología, una alta transparencia, un buen comportamiento de brillo, una alta intensidad de color, unas irreprochables solideces frente al sobrebarnizado, así como unas muy buenas solideces frente a la luz y a las condiciones atmosféricas. Ellos se pueden emplear en sistemas que contienen disolventes o en sistemas acuosos. También en materiales sintéticos y sistemas de impresión y estampación, ellos muestran buenas propiedades, y por consiguiente se pueden emplear de una manera universal.

50 Los pigmentos de dicetopirrolpirrol preparados conforme al invento se pueden emplear para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular de procedencia natural o sintética, por ejemplo de materiales sintéticos, resinas, barnices, pinturas o tóneres y reveladores electrofotográficos, así como de tintas en general y tintas de impresión.

55 Los materiales orgánicos de alto peso molecular, que se pueden pigmentar con los mencionados pigmentos, son por ejemplo éteres y ésteres de celulosa, tales como etil-celulosa, nitro-celulosa, acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas naturales o resinas artificiales, tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de formaldehído con urea y con melamina, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas, tales como un poliestireno, un poli(cloruro de vinilo), un polietileno, un polipropileno, un poli(acrilonitrilo), poli(ésteres de ácido acrílico), poliamidas, poliuretanos o poliésteres, un caucho vulcanizado, una caseína, una silicona y resinas de siliconas, individualmente o en mezclas. En tal caso carece de importancia que los mencionados compuestos orgánicos de alto peso molecular se presenten como masas plásticas, masas fundidas o en forma de soluciones de hilatura, barnices, pinturas o tintas de impresión. Dependiendo de la finalidad de utilización, se manifiesta como ventajoso usar los pigmentos obtenidos conforme al invento en forma de una mezcla preparada o en forma de preparaciones o dispersiones. Referido al material orgánico de alto peso molecular que se ha de pigmentar, los pigmentos conformes al invento se emplean en una proporción de 0,05 a 30% en peso, de manera preferida de 0,1 a 15% en peso.

60

65

## ES 2 299 705 T3

Los pigmentos conformes al invento son apropiados también como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, tales como por ejemplo tóneres en polvo de un solo componente o de dos componentes (también denominados reveladores de un solo componente o de dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de polimerización así como tóneres especiales. Típicos agentes aglutinantes para tóneres son resinas de polimerización, de poliadición y de policondensación, tales como resinas epoxídicas y de estireno, de acrilato y estireno, de estireno y butadieno, de acrilato, de poliéster y de fenol, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, así como polietilenos y polipropilenos, que pueden contener además otras sustancias ingredientes, tales como agentes para el control de las cargas eléctricas, ceras o agentes coadyuvantes de fluidez, o posteriormente se pueden modificar con estos aditivos.

Además, los pigmentos conformes al invento son apropiados como agentes colorantes en polvos y barnices en polvo, en particular en barnices en polvo atomizables triboeléctrica o electrocinéticamente, que pasan a utilizarse para el revestimiento superficial de objetos hechos por ejemplo de metal, madera, material sintético, vidrio, material cerámico, hormigón, material textil, papel o caucho.

Como resinas para barnices en polvo se emplean típicamente resinas epoxídicas, resinas de poliésteres que contienen grupos carboxilo e hidroxilo, resinas de poliuretanos y acrílicas, en común con agentes endurecedores usuales. También encuentran utilización combinaciones de resinas. Así, por ejemplo, frecuentemente se emplean por ejemplo resinas epoxídicas en combinación con resinas de poliésteres que contienen grupos carboxilo e hidroxilo. Típicos componentes endurecedores (dependiendo del sistema de resina) son por ejemplo anhídridos de ácidos, imidazoles así como dicianidamida y sus derivados, isocianatos rematados, bis-aciluretanos, resinas de fenoles y de melamina, isocianuratos de triglicidilo, oxazolininas y ácidos dicarboxílicos.

Además, los pigmentos conformes al invento son apropiados como agentes colorantes en tintas para la impresión por chorros de tinta (en inglés Ink-Jet) sobre una base acuosa y no acuosa, así como en aquellas tintas que trabajan según el procedimiento de fusión térmica (Hot-melt).

Las tintas para la impresión por chorros de tinta contienen por lo general en total de 0,5 a 15% en peso, de manera preferida de 1,5 a 8% en peso (calculado en seco) de uno o varios de los compuestos preparados conforme al invento.

Las tintas en microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua y eventualmente una sustancia hidrótropa adicional (agentes mediadores interfaciales).

Las tintas en microemulsión contienen por lo general de 0,5 a 15% en peso, de manera preferida de 1,5 a 8% en peso, de uno o varios de los compuestos preparados conforme al invento, de 5 a 99% en peso, y de 0,5 a 94,5% en peso de un disolvente orgánico y/o de un compuesto hidrótrópico.

Las tintas para impresión por chorros de tinta basadas en disolventes (en inglés "solvent based") contienen de manera preferida de 0,5 a 15% en peso de uno o varios de los compuestos preparados conforme al invento, de 85 a 99,5% en peso de un disolvente orgánico y/o de compuestos hidrótrópicos.

Las tintas para fusión térmica se basan en la mayor parte de los casos en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que son sólidas/os a la temperatura ambiente y que se vuelven líquidas/os al calentar, estando situado el preferido intervalo de fusión entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 140°C. Las tintas para impresión por chorros de tinta y para fusión térmica se componen p.ej. en lo esencial de 20 a 90% en peso de una cera y de 1 a 10% en peso de uno o varios de los compuestos preparados conforme al invento. Además, pueden estar contenidos de 0 a 20% en peso de un polímero adicional (como "disolvente de colorantes"), de 0 a 5% en peso de un agente coadyuvante del dispersamiento, de 0 a 20% en peso de un agente modificador de la viscosidad, de 0 a 20% en peso de un agente plastificante, de 0 a 10% en peso de un aditivo que confiere pegajosidad, de 0 a 10% en peso de un agente estabilizador de la transparencia (que impide p.ej. la cristalización de las ceras) así como de 0 a 2% en peso de un agente antioxidante. Típicas sustancias aditivas y típicos agentes coadyuvantes se describen p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. US-PS 5.560.760.

Además, los pigmentos conformes al invento son apropiados también como agentes colorantes para filtros cromáticos tanto para la generación de color tanto aditiva como substractiva, así como para tintas electrónicas (en inglés "electronic inks").

Para la evaluación de las propiedades de los pigmentos en el sector de los materiales sintéticos, entre el gran número de los materiales sintéticos conocidos se escogió un poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado.

Para la evaluación de las propiedades de los pigmentos en el sector de la impresión, entre el gran número de los sistemas de impresión conocidos se escogió un sistema de impresión por huecograbado sobre la base de una nitrocelulosa (NC).

Para la evaluación de las propiedades de los pigmentos en el sector de los barnices, entre el gran número de los barnices conocidos se seleccionó un barniz de curado en horno a base de una resina acrílica con un alto contenido en materiales sólidos, sobre la base de una dispersión no acuosa (HS), un barniz acuoso sobre la base de un poliuretano

## ES 2 299 705 T3

(PUR), así como un barniz de resina alquídica y de melamina (AM) sobre la base de una resina alquídica media en aceite y de una resina de melamina eterificada con butanol.

5 La determinación de la intensidad de color y del tono de color se efectuó de acuerdo con la norma DIN 55986. La reología del material molido después del dispersamiento (reología de la millbase) se valoró visualmente con ayuda de la siguiente escala de cinco escalones.

- 5 5. líquida diluida
- 10 4. líquida
- 3. líquida espesa
- 15 2. ligeramente conglomerada
- 1. conglomerada.

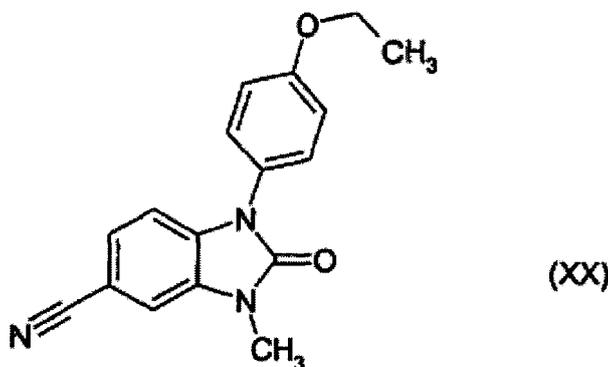
20 La determinación de la solidez frente al sobrebarnizado se efectuó de acuerdo con la norma DIN 53221.

La determinación de la viscosidad se efectuó después de la dilución del material molido hasta la concentración final del pigmento, con una viscoespátula de acuerdo con Rossmann, tipo 301 de la entidad Erichsen.

25 En los siguientes Ejemplos, las partes significan en cada caso partes en peso y los porcentajes significan en cada caso tantos por ciento en peso.

### Ejemplo 1a

30 En un matraz de cuatro bocas se disponen previamente 252,8 partes de alcohol terc.-amílico en estado anhidro. Después de la incorporación de 23 partes de sodio, se agita a reflujo durante tanto tiempo, hasta que el sodio haya reaccionado. A 100°C se introducen 58,6 partes del nitrilo de la fórmula (XX)



50 En el transcurso de 2 horas se añaden gota a gota a 100°C 30,4 partes del éster diisopropílico de ácido succínico. Luego se agita a reflujo durante 4 horas. Después de haber enfriado a 80°C la suspensión de reacción, ella se vierte sobre una mezcla de 300 partes de agua y de 400 partes de metanol a 25°C. La suspensión de hidrólisis se agita a reflujo durante 6,5 horas. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, se añaden 320 partes de metanol y se mezcla agitando, luego la suspensión se filtra, y el pigmento se lava con metanol. La torta de prensa se suspende en 1.280 partes de metanol y se mezcla agitando, la suspensión se filtra, el pigmento se lava con metanol y con agua, y se seca a 80°C.

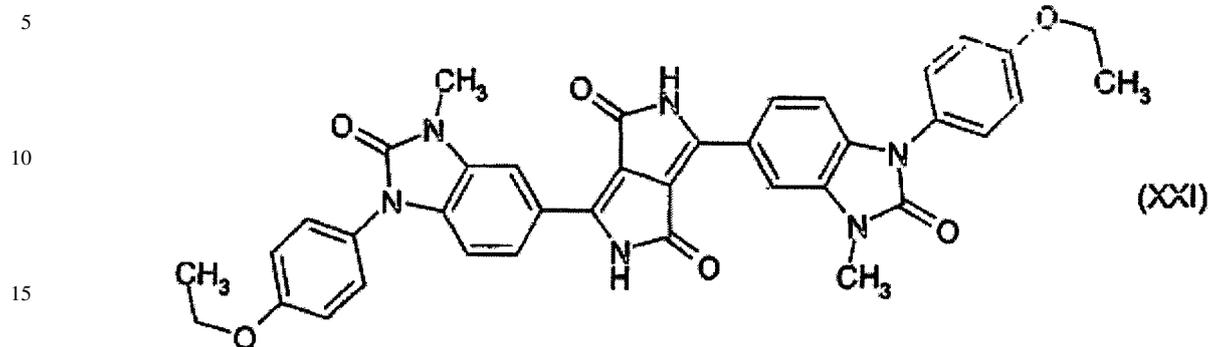
55

60

65

## ES 2 299 705 T3

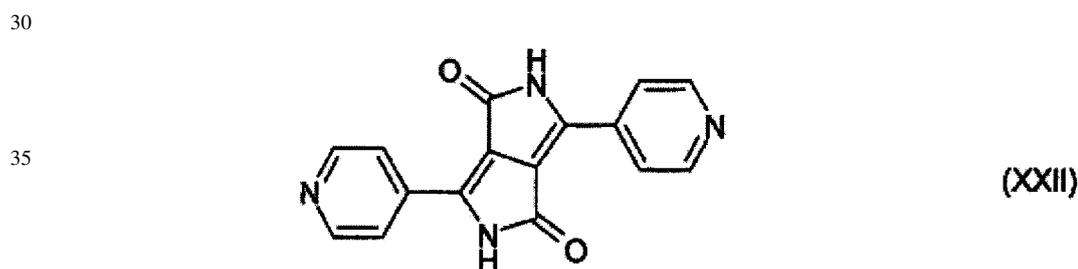
Se obtienen 36,6 partes de un pigmento de dicetopirrolpirrol de la fórmula (XXI).



20 El pigmento proporciona en un barniz HS unos barnizados transparentes y de color intenso con un tono de color puro anaranjado y una irreprochable solidez frente al sobrebarnizado. El barnizado metalizado es brillante y de color intenso y tiene un tono de color amarillo dorado. En un barniz PUR se obtienen unos barnizados metalizados de color intenso y brillantes, con un tono de color amarillo dorado, la reología es muy buena y se valora con la calificación de 5.

25 Ejemplo 1b

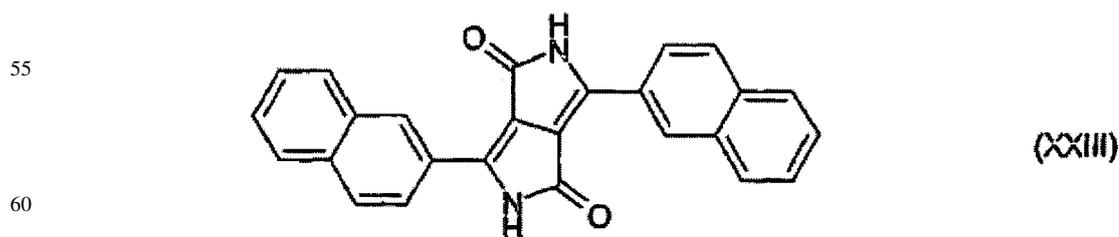
Ejemplo comparativo



45 El pigmento de dicetopirrolpirrol de la fórmula (XXII) se preparó de acuerdo con el documento de patente europea EP 94911, Ejemplo 12 y se comparó con el dicetopirrolpirrol de la fórmula (XXI), preparado de acuerdo con el Ejemplo 1a. En un barniz HS, los barnizados son esencialmente más cubrientes y opacos, de color más débil y tienen un tono de color rojo parduzco y esencialmente más turbio. También la solidez frente a las condiciones atmosféricas es peor. En un barniz PUR la reología se valora solamente con una calificación de 2 a 3.

Ejemplo 1c

50 Ejemplo comparativo

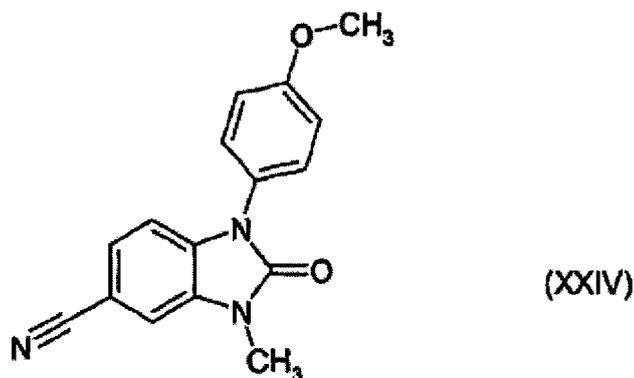


65 El pigmento de dicetopirrolpirrol de la fórmula ((XXIII) se preparó de acuerdo con el documento EP 94911, Ejemplo 14, y se comparó con el pigmento de dicetopirrolpirrol de la fórmula (XXI), preparado de acuerdo con el Ejemplo 1a. En un barniz HS, los barnizados son esencialmente más cubrientes y opacos, y tienen un tono de color violeta parduzco y esencialmente más turbio. El barniz metalizado es de color débil con un tono de color pardo grisáceo. También en un barniz PUR se obtiene una característica colorística similar, manifiestamente inferior.

## ES 2 299 705 T3

### Ejemplo 2

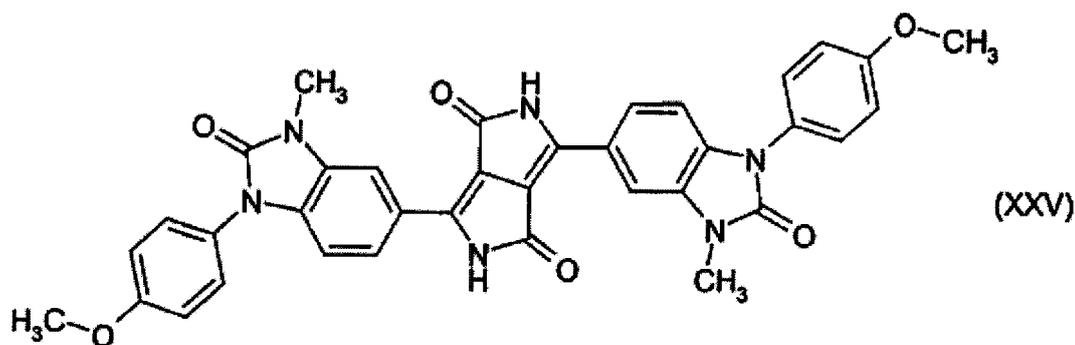
En un matraz de cuatro bocas se disponen previamente 189,6 partes de alcohol terc.-amílico en estado anhidro. Después de la incorporación de 17,3 partes de sodio, se agita a reflujo durante tanto tiempo, hasta que el sodio haya reaccionado. A 100°C se introducen 41,9 partes del nitrilo de la fórmula (XXIV).



En el transcurso de 2 horas se añaden gota a gota a 100°C 22,8 partes del éster diisopropílico de ácido succínico. Luego se agita a reflujo durante 4 horas. Después de haber enfriado a 80°C la suspensión de reacción, ella se vierte sobre una mezcla de 225 partes de agua y de 300 partes de metanol a 25°C.

La suspensión de hidrólisis se agita a reflujo durante 6,5 horas. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, se añaden 240 partes de metanol y se mezclan agitando, luego la suspensión se filtra, y el pigmento se lava con metanol. La torta de prensa se suspende en 960 partes de metanol y se mezcla agitando, la suspensión se filtra, el pigmento se lava con metanol y con agua, y se seca a 80°C.

Se obtienen 26,8 partes de un pigmento de dicetopirrolopirrol de la fórmula (XXV).



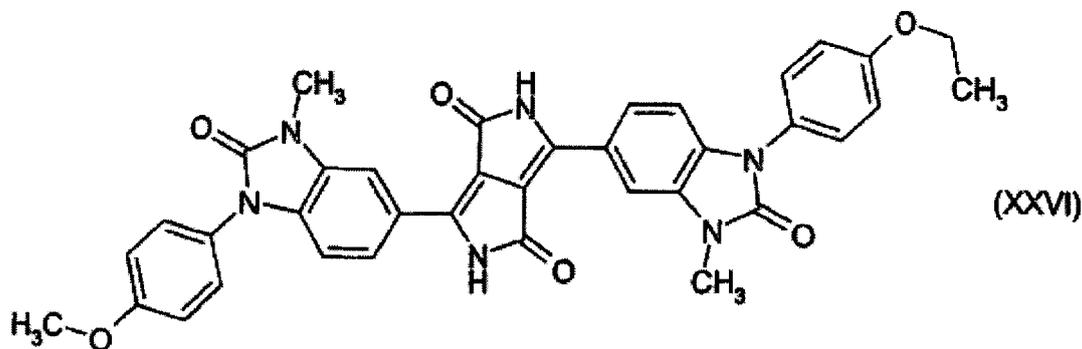
El pigmento proporciona en un barniz HS unos barnizados transparentes con un tono de color anaranjado puro y una irreprochable solidez frente al sobrebarnizado.

### Ejemplo 3

En un matraz de cuatro bocas se disponen 189,6 partes de alcohol terc.-amílico en estado anhidro. Después de la incorporación de 17,3 partes de sodio, se agita a reflujo durante tanto tiempo, hasta que el sodio haya reaccionado. A 100°C se introducen 5 partes del nitrilo de la fórmula (XXIV) y 38,6 partes del nitrilo de la fórmula (XX). En el transcurso de 2 horas se añaden gota a gota a 100°C 22,8 partes del éster diisopropílico de ácido succínico. Luego se agita a reflujo durante 4 horas. Después de haber enfriado a 80°C la suspensión de reacción, ella se vierte sobre una mezcla de 225 partes de agua y de 300 partes de metanol a 25°C. La suspensión de hidrólisis se agita a reflujo durante 2 horas. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente se añaden 240 partes de metanol y se mezcla agitando, luego la suspensión se filtra, y el pigmento se lava con etanol. La torta de prensa se suspende en 960 partes de metanol y se mezcla agitando, la suspensión se filtra, el pigmento se lava con metanol y con agua, y se seca a 80°C.

## ES 2 299 705 T3

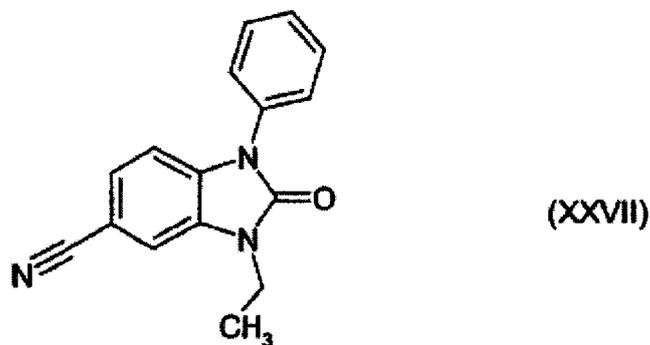
Se obtienen 25,9 partes de un pigmento de dicetopirrolpirrol, que se compone de una mezcla de pigmentos de las fórmulas (XXI), (XXV) y (XXVI)



20 El pigmento proporciona en un barniz PUR unos barnizados transparentes con un tono de color Burdeos y una irreprochable solidez frente al sobrebarnizado. Al contrario que esto, un pigmento P.R.255 usual en el comercio, preparado de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento EP 94911, muestra una insuficiente solidez frente al sobrebarnizado en el barniz PUR.

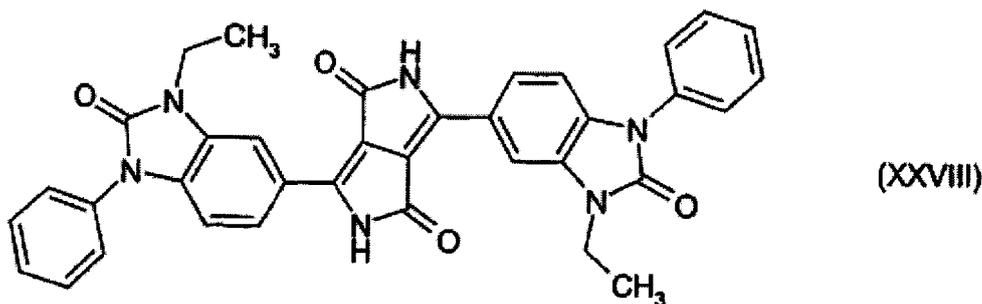
### Ejemplo 4

25 En un matraz de cuatro bocas se disponen previamente 176 partes de alcohol terc.-amílico en estado anhidro. Después de la introducción de 13,8 partes de sodio se agita a reflujo durante tanto tiempo hasta que haya reaccionado el sodio. A 100°C se introducen 39,5 partes del nitrilo de la fórmula (XXVII)



50 En el transcurso de 5 horas se añaden gota a gota a 100°C 22,7 partes del éster diisopropílico de ácido succínico. Luego se agita a reflujo durante 1 hora. Después de haber enfriado a 80°C la suspensión de reacción, ella se vierte sobre 430 partes de agua a 40°C. La suspensión de hidrólisis se agita a reflujo durante 4,5 horas. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, se añaden 670 partes de metanol y se mezcla agitando, luego la suspensión se filtra, el pigmento se lava con metanol y con agua y se seca a 80°C.

Se obtienen 32,8 partes de un pigmento de dicetopirrolpirrol de la fórmula (XXVIII).



## ES 2 299 705 T3

El pigmento proporciona en un barniz AM barnizados cubrientes, opacos y de color intenso con un tono rojo amarillento y una irreprochable solidez frente al sobrebarnizado la viscosidad es de 3 segundos (s). En un PVC se obtienen tinciones de color intenso con tono de color anaranjado, en una impresión por NC se obtienen tinciones de color intenso con un tono de color rojo amarillento.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

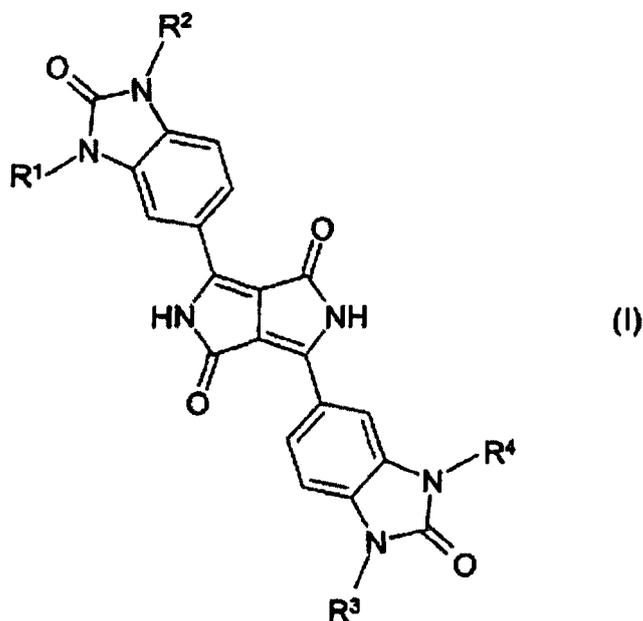
55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Dicotopirrolpirrol de la fórmula (I)



en la que

35  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente unos de otros, representan un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$  o un radical fenilo sustituido o sin sustituir, pudiendo el radical fenilo estar sustituido con 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ , CN, F, Cl, Br,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , S-alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , fenilo o alquilen (de  $C_1$ - $C_2$ )-fenilo,

con la condición de que por lo menos uno de los radicales  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  o  $R^4$  ha de significar uno de los radicales fenilo sustituidos o sin sustituir que se han mencionado.

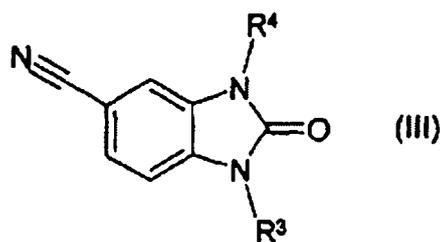
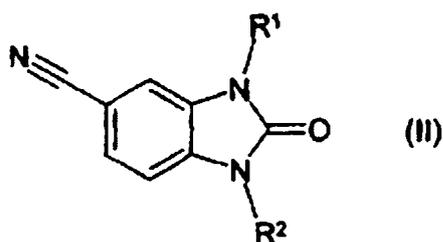
40 2. Dicotopirrolpirrol de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque los radicales  $R^1$  y  $R^4$  son iguales, y los radicales  $R^2$  y  $R^3$  son iguales.

45 3. Dicotopirrolpirrol de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque los radicales  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente unos de otros, significan metilo, etilo, fenilo o un fenilo que está sustituido con 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por metilo, etilo, metoxi, etoxi, CN, F, Cl, S-metilo, fenilo o bencilo.

50 4. Dicotopirrolpirrol de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque  $R^1$  y  $R^4$  son en cada caso un grupo metilo o etilo, y  $R^2$  y  $R^3$  son en cada caso un mismo radical fenilo, que está sin sustituir o sustituido con 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por metilo, etilo, metoxi, etoxi, F, Cl,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , fenilo o bencilo.

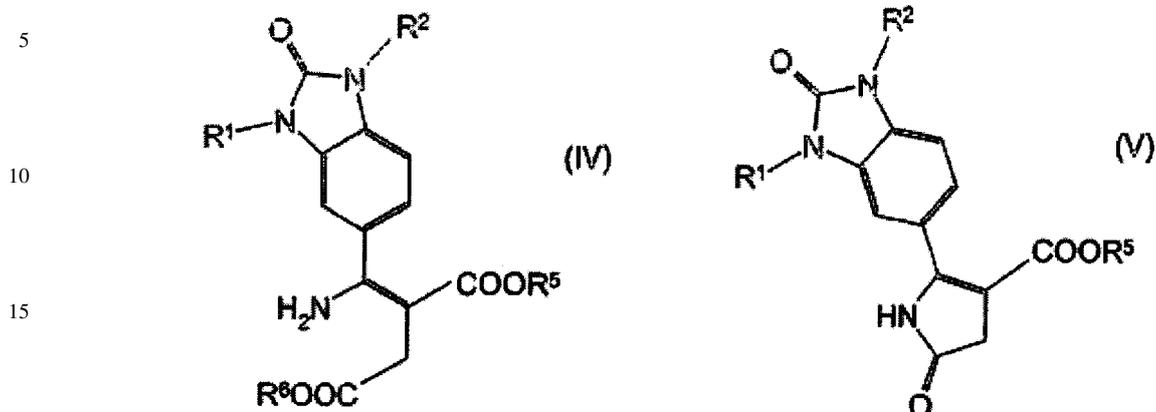
5. Mezcla de dos o más dicotopirrolpirroles de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4.

55 6. Procedimiento para la preparación de dicotopirrolpirroles de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se hace reaccionar un diéster de ácido succínico con un nitrilo de la fórmula (II) o (III), o con una mezcla de 2, 3 ó 4 diferentes nitrilos de la fórmula (II) o (III)



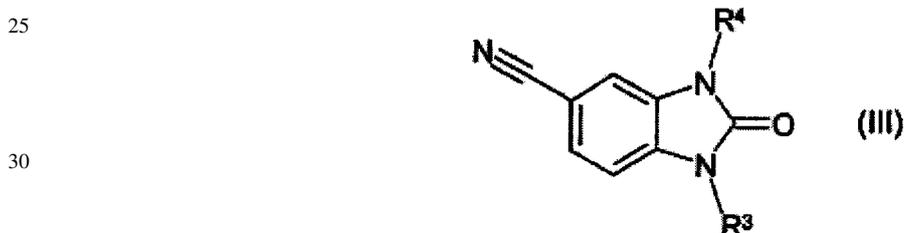
en el seno de un disolvente orgánico y en presencia de una base fuerte, y por subsiguiente hidrólisis.

7. Procedimiento para la preparación de dicetopirrolpirroles de la fórmula (I) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque un éster de las fórmulas (IV) o (V)



en las que  $R^5$  y  $R^6$  representan un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido,

se hace reaccionar con un nitrilo de la fórmula (III)

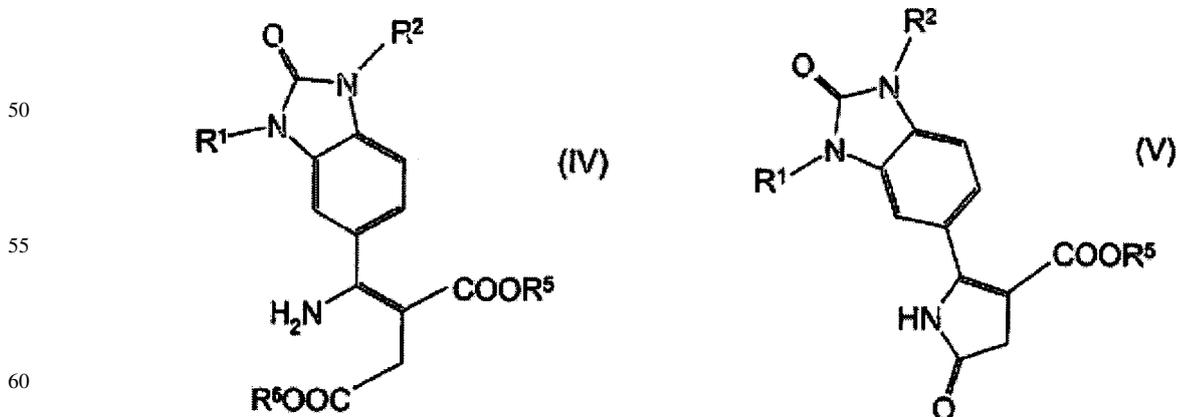


en el seno de un disolvente orgánico en presencia de una base fuerte, y por subsiguiente hidrólisis.

8. Utilización de un dicetopirrolpirrol de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular, de procedencia natural o sintética, preferiblemente de materiales sintéticos, barnices, resinas, pinturas, o de tóneres o reveladores electrofotográficos, filtros cromáticos así como de tintas en general y tintas de imprenta.

9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque la tinta es una tinta para la impresión por chorros de tinta.

10. Compuesto de la fórmula (IV) o (V)



en la que  $R^5$  y  $R^6$  representan un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido y  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significados mencionados en las reivindicaciones 1 a 4.

65