

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506775

(P2004-506775A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C09B 11/00

C07C 215/16

C09B 11/18

C09D 11/00

D21H 17/07

F I

C09B 11/00

C07C 215/16

C09B 11/18

C09D 11/00

D21H 17/07

G

テーマコード (参考)

4H006

4H056

4J039

4L055

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-519567 (P2002-519567)

(86) (22) 出願日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(85) 翻訳文提出日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/009396

(87) 国際公開番号 W02002/014436

(87) 国際公開日 平成14年2月21日 (2002.2.21)

(31) 優先権主張番号 100 39 701.8

(32) 優先日 平成12年8月14日 (2000.8.14)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069

ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ  
フトドイツ連邦共和国 デー-67056 ル  
ートビヒシャフェン (番地なし)

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74) 代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74) 代理人 100114890

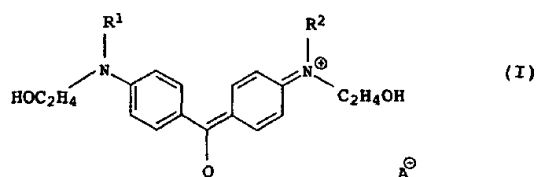
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ  
ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアリールメタン染料

(57) 【要約】

本発明は式 I (式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに無関係にメチル、エチル又はヒドロキシエチルを表し、Qは場合により置換されたフェニル又はナフチルを表し、かつ  $A^-$  は等価のアニオンを表す) のトリアリールメタン染料に関する。該トリアリールメタン染料は発癌性のミヒラーのケトンを分離しない。

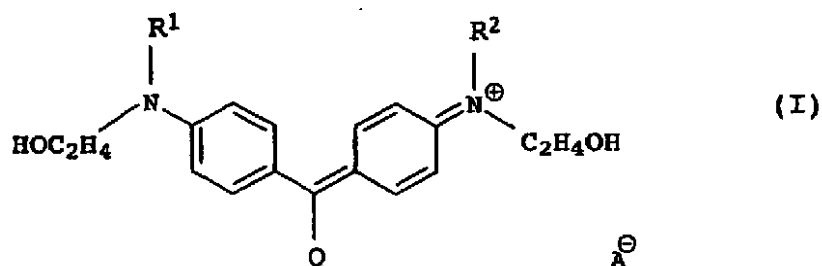


【特許請求の範囲】

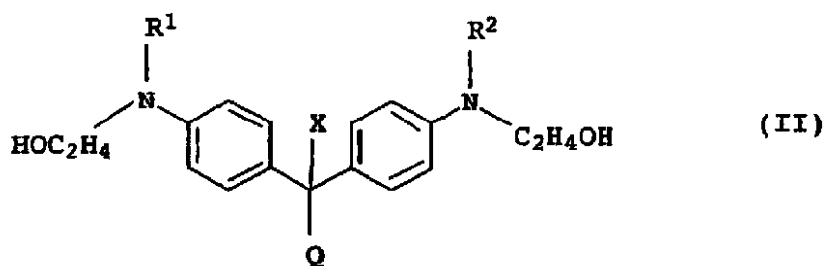
【請求項 1】

式 I 又は I I

【化 1】



10



20

〔式中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は無関係にメチル、エチル又はヒドロキシエチルを表し、

Q は、メチル、塩素、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-エチル-N-メチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-エチル-N-フェニルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ヒドロキシ、メトキシ及びヒドロキシスルホニルから選択される 1 つ又は 2 つの置換基を有してよいフェニル又はナフチルを表し、

30

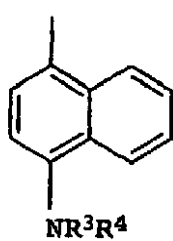
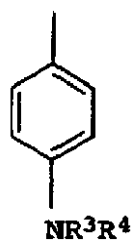
A<sup>(-)</sup> は等価のアニオンを表し、かつ

X はヒドロキシ又はアミノを表す〕のトリアリールメタン染料。

【請求項 2】

Q が式 I I I 又は I V

【化 2】



40

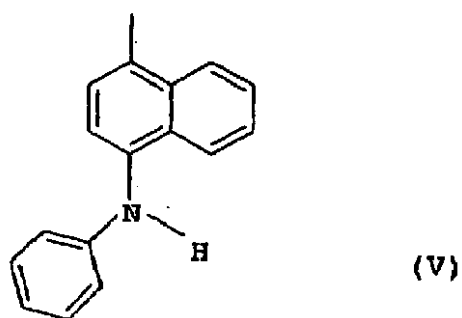
〔式中、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は互いに無関係に水素、メチル、エチル又はフェニルを表す〕の基を表す、請求項 1 記載の式 I 又は I I のトリアリールメタン染料。

【請求項 3】

Q が式 V

50

【化 3】



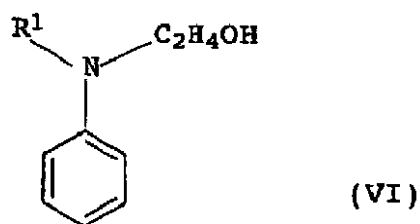
10

の基を表す、請求項 1 記載の式 I 又は I I 記載のトリアリールメタン染料。

【請求項 4】

式 V I

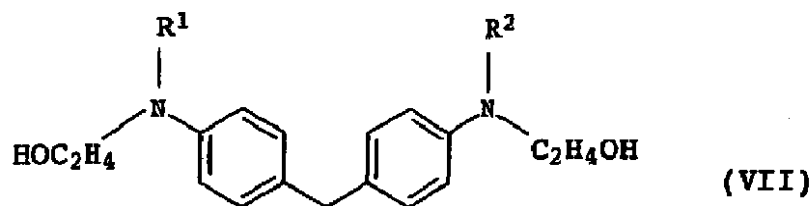
【化 4】



20

の N-ヒドロキシエチルアニリンをホルムアルデヒドと反応させて、式 V I I

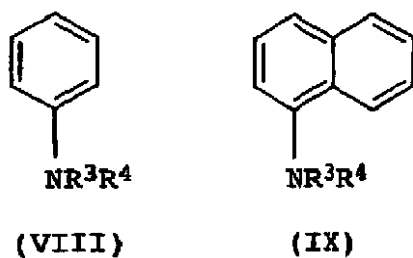
【化 5】



30

の 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンにし、かつ 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタン V I I を式 V I I I 又は I X

【化 6】



40

のアミノ芳香族化合物及びアニオン源の存在下に酸化剤で処理することで請求項 1 記載の式 I 又は I I のトリアリールメタン染料を製造し、その際、アルカリ金属水酸化物又はアンモニアを用いて式 I I のトリアリールメタン染料に変換し、 $R^1$  及び  $R^2$  が請求項 1 記

50

載の意味を有し、かつ  $R^3$  及び  $R^4$  が請求項 2 記載の意味を有する方法。

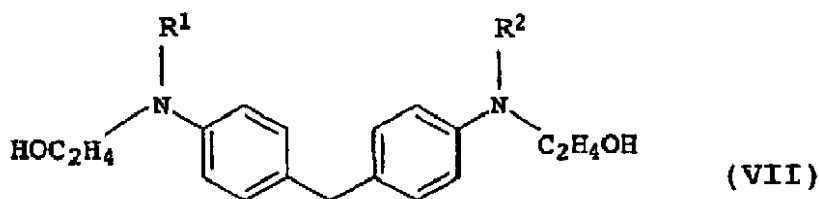
【請求項 5】

酸化剤が分子酸素であり、かつ酸素活性化する重金属含有の触媒及びレドックス媒介物質の存在下に処理を行う、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

式 V I I

【化 7】



10

〔式中、 $R^1$  及び  $R^2$  が請求項 1 記載の意味を有する〕の 4, 4'-ビス（ヒドロキシエチルアミノ）ジフェニルメタン。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの請求項 1 記載の式 I 又は I I のトリアリールメタン染料及び少なくとも 1 つのビヒクルを含有する着色剤調製物。

20

【請求項 8】

紙繊維の染色又はインクリボン、スタンプ台インキ、印刷インキ及び記録液の製造のための、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の式 I 又は I I のトリアリールメタン染料の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、トリアリールメタン染料、その製造方法及び中間生成物並びにトリアリールメタン染料の使用に関する。

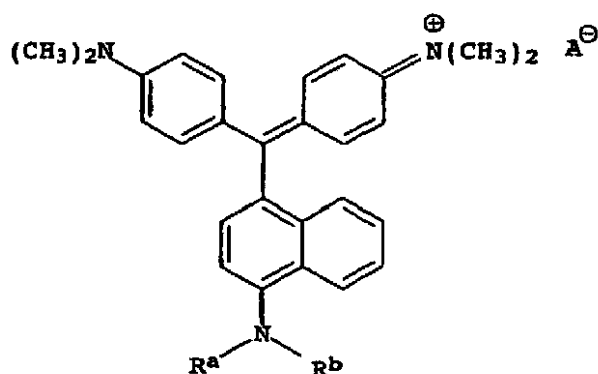
【0002】

トリアリールメタン染料は広い範囲において紙用染料、印刷インキ、ボールペン用ペースト等の製造のために使用される。名称“ビクトリアブルー”としてアルキルアミノ及び／又はアリールアミノ置換されたナフチル基を有し、かつ変色しないブリリアントブルーの顔料の製造のための及び紙繊維の染色のために用いられるカチオン性トリアリールメタン染料のグループが知られている。ビクトリアブルー染料の構造を以下に示す：

30

【0003】

【化 8】



40

【0004】

〔式中、 $R^a$  はメチル、エチル又はフェニルを表し、 $R^b$  は水素又はメチルを表し、かつ

50

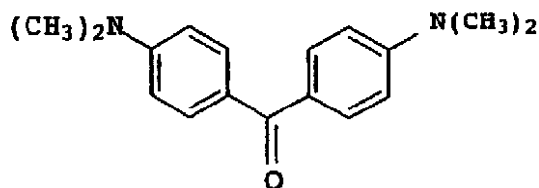
A<sup>(-)</sup> は等価のアニオンを表す]。

【0005】

ビクトリアブルー染料の調製は、特に製造限定的に又は加水分解に基づいて貯蔵時、特に高温時に微量の以下に示される式

【0006】

【化9】



10

【0007】

のミヒラーのケトンを含むことがある。

【0008】

より新しい調査は、ミヒラーのケトンは毒性学的に懸念されるべきであり、特に発癌特性を有することを示している。従って製造時にミヒラーのケトンでの汚染の危険がなく、貯蔵時に、またより高められた温度及び空気湿気の条件下にもミヒラーのケトンが分離しないトリアリールメタン染料への要求が存在する。

20

【0009】

WO 92/04416号は前記の問題の解決のために、ジメチルアミノフェニル基の少なくとも1つのメチル基を別のアルキル基、アラルキル基又はアリール基によって置き換えることを提案している。これは、前記のように特に満足な染料特性を有するが、該染料の溶解特性はメチル基の交換によって大きく変化するトリアリールメタン染料を得ることができる。このことは、WO 92/04416号で提案される染料を印刷インキ、ボールペン用ペーストにおいて及び紙繊維の染色のために、導入される処方をもより大きく適合させることなくビクトリアブルー染料又は別の従来使用されるトリアリールメタン染料を使用できない点で欠点である。

30

【0010】

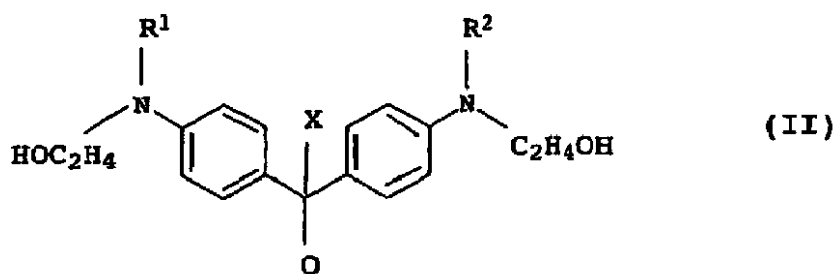
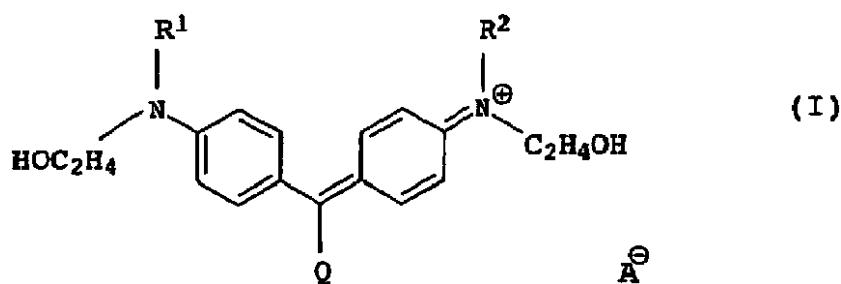
従って本発明の課題は、製造時にミヒラーのケトンを副産物として形成せず、かつ／又は貯蔵時に、特に高められた温度及び湿度においてミヒラーのケトンを分離せず、かつその応用技術的特性、例えば溶解特性がジメチルアミノフェニル基を有する相応の染料のそれと類似しているトリアリールメタン染料を調製することである。

【0011】

前記課題は、式 I 又は I I

【0012】

【化10】



10

【0013】

〔式中、

20

$R^1$  及び  $R^2$  は互いに無関係にメチル、エチル又はヒドロキシエチルを表し、  
 Qはメチル、塩素、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-エチル-N-メチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-エチル-N-フェニルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ヒドロキシ、メトキシ及びヒドロキシスルホニルから選択される1つ又は2つの置換基を有してよいフェニル又はナフチルを表し、

$A^{(-)}$  は等価のアニオンを表し、かつ

Xはヒドロキシ又はアミノを表す〕のトリアリールメタン染料によって解決される。

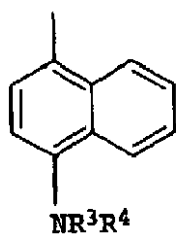
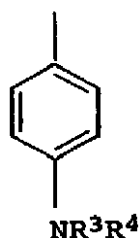
【0014】

Qは有利には式 I I I 又は I V

30

【0015】

【化11】



40

【0016】

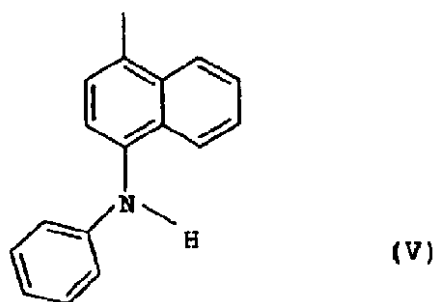
〔式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は互いに無関係に水素、メチル、エチル又はフェニルを表す〕の基を表す。

【0017】

特に有利にはQは式 V

【0018】

【化12】



10

【0019】

の基を表す。

【0020】

殆どの場合に、 $R^1$  及び  $R^2$  が同一であることが有利である。

【0021】

$A^{(-)}$  は等価の無機酸又は有機酸のアニオンを表す。例として、ハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物；硫酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、乳酸塩、ラウリン酸塩、ミリスチン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、アジピン酸塩、オレイン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、ナフトエ酸塩；アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩又はアルキルアリールスルホン酸塩、例えばメタンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩；リン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステルのアニオン又はN-オレイルサルコシンのアニオンが挙げられる。

20

【0022】

式 I のトリアリールメタン染料は慣用のように、X が殆どの場合に錯体の無機酸、例えばリンモリブデン酸又はリンタングステン酸のアニオンを表すレーキに変換できる。

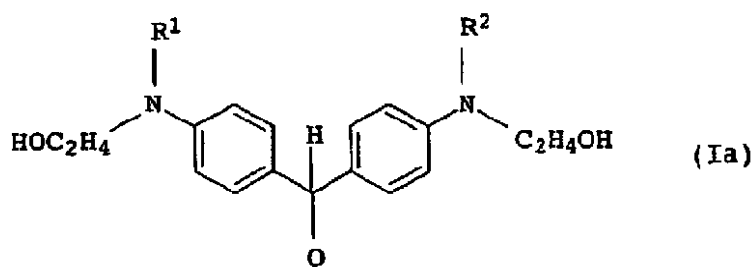
【0023】

式 I のトリアリールメタン染料は種々のように、例えば式 I a

【0024】

【化13】

30



【0025】

の白色化合物をアニオン源の存在下に酸化剤で酸化させることによって製造できる。適当な酸化剤は、例えば重金属含有の無機酸化剤、例えばマンガン (IV) 酸化物又はジクロム酸塩、並びにクロラニルである。有利な酸化剤は更に過酸化水素、過酸化水素遊離化合物、有機ヒドロペルオキシド又は過炭酸であり、その際、前記の化合物は有利にはポルフィリン、テトラアザ [14] アヌレン、ナフタロシアニン又はテトラアザシクロテトラデカンのクラスからなる酸素転移触媒 (Sauerstoff-uebertragenden Katalysator) が使用される (EP-A-0568806 号を参照のこと)。他の有利な酸化剤は分子酸素であり、その際、本願では一般に以下に詳細に示される酸素活性化する重金属含有触媒、特に鉄及び／又はコバルト含有触媒及びレドックス媒介物質と一緒に使用する。

40

【0026】

50

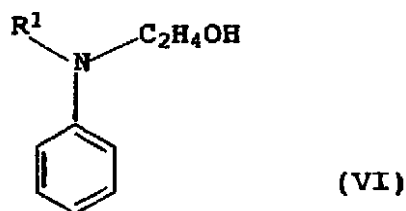
選択的に式 I のトリアリールメタン染料は式 I I の色素塩基と酸 H A との反応によって得ることができる。

【0027】

Q が式 I I I 又は I V の基を表す式 I のトリアリールメタン染料は有利には、式 V I

【0028】

【化14】



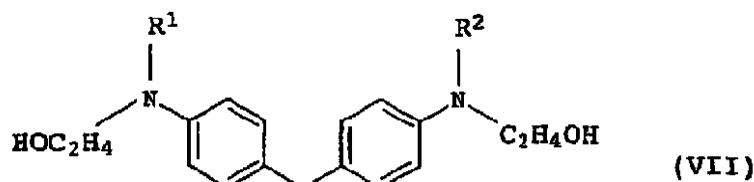
10

【0029】

の N-ヒドロキシエチルアニリンとホルムアルデヒドとを反応させて式 V I I

【0030】

【化15】



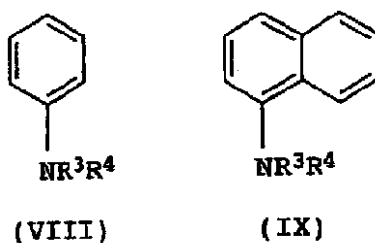
20

【0031】

の 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンにし、かつ 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタン V I I を式 V I I I 又は I X

【0032】

【化16】



30

【0033】

のアミノ芳香族化合物及びアニオン源の存在下に酸化剤で処理し、その際、式 I のトリアリールメタン染料が得られる方法によって得られる。これは場合によりアルカリ金属水酸化物又はアンモニアで式 I I のトリアリールメタン染料に変換される。式 V I 乃至 I X において、基 R¹、R²、R³ 及び R⁴ は既に示した意味を有する。

40

【0034】

ホルムアルデヒドは適宜に慣用のオリゴマー形で、例えばメタホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒドで、又は水溶液として使用される。式 V I の N-ヒドロキシエチルアニリンとホルムアルデヒドとの反応は適宜に適当な溶剤、例えば酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、クロロホルム、トルエン、ギ酸、テトラヒドロフラン、ジオキサン、n-ブチルエーテル、安息香酸メチルエステル、エ

50

チレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、ジメトキシエタン又はエチルアセテート中で行われる。反応は、有利には酸性触媒下で行われ、その際、触媒として、例えば少量の濃硫酸、スルファニル酸、p-トルエンスルホン酸などが適当である。式V I Iの4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンは所望であれば、慣用の方法により単離できる。しかしながら有利には得られる溶液は後続の酸化/縮合反応のために直接使用して、式Iのトリアリールメタン染料にすることができる。このための酸化剤として、例えば二酸化マンガン又はクロラニルが適当である。

#### 【0035】

特に有利には酸化剤として分子酸素を酸素ガス又は酸素含有ガス混合物、例えば特に空気10  
の形で使用する。酸素による酸化は、酸素活性化する重金属含有触媒及びレドックス媒介物質の存在下に行われる。

#### 【0036】

酸化のための溶剤として、前記の(酢酸が特に有利である)同時にアニオン源として用いられる溶剤が適当である。別の溶剤の使用の際に、アニオン源として酢酸又はギ酸の添加が推奨される。

#### 【0037】

レドックス媒介物質として、酸化された形及び還元された形で存在してよい化合物が適当である。酸化された形から還元された形への移行のためのレドックス能は有利には標準水素電極に対して0~1.0ボルトの範囲にあるべきである。レドックス媒介物質として、20  
特にベンゾキノン又はフェナントレンキノンが適当である。有利なレドックス媒介物質はF、Cl、Br又はCNで置換されたベンゾキノン又はNO<sub>2</sub>で置換されたフェナントレンキノンである。特定の例として、例えばテトラフルオロー1, 4-ベンゾキノン、テトラクロロー1, 4-ベンゾキノン、テトラブロム-1, 4-ベンゾキノン、ジクロロジシアニ-1, 4-ベンゾキノン又はテトラシアニ-1, 4-ベンゾキノン、2-ニトロフェナントレンキノン、2, 7-ジニトロフェナントレンキノン又は4, 5-ジニトロフェナントレンキノン、テトラクロロー1, 2-ベンゾキノン又はテトラブロム-1, 2-ベンゾキノンが挙げられる。特に有利にはテトラクロロー1, 4-ベンゾキノン又はテトラブロム-1, 4-ベンゾキノンを使用する。これらのキノンはそれ自体で又はヒドロキノンの形で使用できる。ニトロフェナントレンキノン並びにハロゲンキノンは純粋形又は合30  
成により生じる混合物として使用してよい。

#### 【0038】

レドックス媒介物質を、4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンV I Iに対して、有利には0.1~15モル%、特に1~10モル%の量で使用する。

#### 【0039】

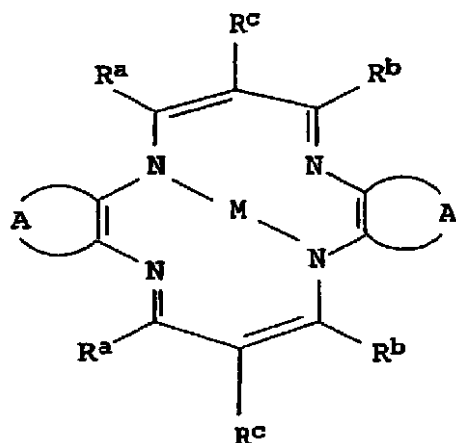
酸素活性化する重金属含有触媒は、遷移金属、有利には鉄又はコバルトの、有利には多価の配位子及び平坦な配置を有する錯体である。配位子のなかでも、テトラアザ[14]アヌレン又は2-ヒドロキシベンズアルデヒドとジアミンとのアゾメチンが特に有利である。  
。

#### 【0040】

有利なテトラアザアヌレン錯体は以下の一般構造を有する：

#### 【0041】

#### 【化17】



10

## 【0042】

〔式中、

MはFe又はCoを表し、

$R^a$  及び  $R^b$  は水素、 $C_1 \sim C_6$  -アルキル又は  $C_6 \sim C_{14}$  -アリール、特に水素を表し、かつAはそれぞれ基Aを有する炭素原子と一緒に芳香環、例えばベンゼン環又は複素環、例えばピロール環を形成する二価の基を表す〕。前記の基は基、メチル及び塩素を有してよい。

## 【0043】

$R^c$  は水素、 $C_1 \sim C_6$  -アルキル、 $C_1 \sim C_6$  -アルコキシ、アリールアゾ、ヒドロキシ、 $COOR'$  ( $R' =$  例えば  $C_1 \sim C_6$  -アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$  -アリール又は  $C_7 \sim C_{14}$  -アラキル)、4-ピリジニル又はN-ピリジニオを表す。

## 【0044】

鉄-5, 14-ジヒドロジベンゾ [b, i] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシネートは最も有利である。

## 【0045】

本発明による染料の製造のために類似に引き合いに出すことができる接触酸化によるトリアリールメタン染料の製造方法はDE-A 2334918号並びにDE-P 2152703号に記載され、全内容が記載されたものとする。

## 【0046】

更に本発明は、少なくとも1つの式Iのカチオン性のトリアリールメタン染料又は式IIの色素塩基並びにビヒクル及び場合によりバインダー及び場合により他の慣用の助剤、例えば分散剤又は増粘剤を含有する染料調製物に関する。該染料調製物は、例えば紙繊維の染色のため、スタンプ台インキ、プリンタ及びタイプライターのためのインクリボン、例えば特に熱転写インクリボン又はタイプライター又はインパクトプリンタのためのインクリボン；印刷インキ、特に凹版印刷、スクリーン印刷又はオフセット印刷のための印刷インキ又は記録液、例えばボールペンのためのペーストインキとして使用できる。

## 【0047】

適当なビヒクルは、とりわけ親油性溶剤、例えば油、例えばナタネ油、ヒマシ油又はダイズ油；脂肪、脂肪酸、例えばオレイン酸；芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン；脂肪族炭化水素、例えばベンジン；アルコール、例えばベンジルアルコール、プロパノール、イソブタノール；エーテル、例えばテトラヒドロフラン；ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン；ケトン、例えばメチルエチルケトン、クロロペンタノン、シクロヘキサノン；グリコール、グリコールエーテル又はポリグリコールである。

## 【0048】

更に室温で固体のビヒクル、特にワックス、例えばカンデリラワックス、カルナウバワックス、パラフィン又は熱可塑性樹脂が適当である。

## 【0049】

バインダーとして、例えば天然の変性又は合成された樹脂、セルロースエステル、例えば

20

30

40

50

エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース；ポリビニルブチレート、ポリビニルアセテート、セルロースプロピオネートなどが適当である。

#### 【0050】

適当な分散剤は、例えばソルビタン脂肪酸エステルである。

#### 【0051】

本発明によるトリアリールメタン染料は所望の色調を獲得するために別の染料又は顔料とも混合してよい。

#### 【0052】

染料調製物は、熱転写インクリボンの製造のためにシート状の担体などに施与されてよい。タイプライター及びインパクトプリンタのためのインクリボンの製造のために、テキスタイル担体、例えばナイロンバンドに染料調製物を染み込ませてよい。 10

#### 【0053】

式 I のトリアリールメタン染料は更に紙をパルプで染着及び色直しするために適当である。パルプ染着のために、前記染料を一般に液体配合物において製紙の際に水性繊維パルプに添加する。

#### 【0054】

本発明を以下の実施例によって詳細に具体的に示す（全ての部は質量部である）：

#### 実施例

##### 例 1

340 部の N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン、329 部の酢酸及び 2 部のスルファニル酸からなる混合物に、攪拌下に 40～70℃において 111 部の 30% のホルマリン溶液を滴加する。反応混合物を引き続き更に 1 時間 65～70℃で保持する。35℃に冷却された反応溶液に、325 部の酢酸、231 部のプロピレングリコール、231 部の N-フェニル-1-ナフチルアミン、5 部のクロラニル及び 9 部のジヒドロジベンゾテトラアザ [14] アヌレンの Fe-錯体（水湿気；47%）を添加し、かつ該混合物を 40～50℃で激しく攪拌しながら空気中でガス処理する。引き続き該溶液を澄明に濾過する。1480 部の濃縮された、式 I ( $R^1 = R^2 = \text{エチル}$ 、 $A^{(-)} = \text{アセテート}$ ) の染料の青色溶液が形成する。610 nm でのエタノール中での吸光極大は 96% である。染料溶液を直接又は水で希釈して、パルプでの紙の染着のために使用できる。 20

#### 【0055】

##### 例 2

1500 部の水及び 427 部の 50% のアルカリ溶液の溶液に、攪拌下に 50～70℃において 600 部の例 1 の染料溶液を滴加する。懸濁液が形成し、これを 50～70℃で 6 時間保持する。沈殿した色素塩基を濾過分離し、かつ水で中性的に洗浄する。収率は乾燥後に 223 部である。色素塩基はボールペン用ペーストの製造のために、かつトルエン-凹版印刷インキの着色のために適当である。

#### 【0056】

##### 例 3

728 部の水中に 165 部の例 2 の色素塩基を懸濁し、かつ攪拌下に 20～35℃において 38 部の 32% の塩酸を 2 時間にわたり添加する。該懸濁液を 30～40℃において 6 時間保持する。濾過及び乾燥の後に、181 部の式 I ( $R^1 = R^2 = \text{エチル}$ 、 $A^{(-)} = \text{クロリド}$ ) の染料が得られる。染料は、とりわけ溶剤含有インキの製造のために適当である。 40

#### 【0057】

##### 例 4

288 部の例 2 の色素塩基を 400 g のフェニルグリコール、100 g のベンジルアルコール及び 170 g のオレイン酸中で 50～70℃において攪拌下に溶解させる。式 I ( $R^1 = R^2 = \text{エチル}$ 、 $A^{(-)} = \text{オレエート}$ ) の染料の、ボールペン用ペーストの製造のために及びトルエン-凹版印刷インキの着色のために使用できる溶液が形成する。オレイン酸の代わりに、N-オレイルサルコシン又はリン酸のモノ-／ジ-2-エチルヘキシルエ 50

ステルを使用してよい。

【0058】

例 5

311部のN-ヒドロキシエチル-N-メチルアニリン、680部の酢酸、33部のパラホルムアルデヒド及び2部のスルファニル酸からなる混合物を攪拌下に40℃に加熱する。開始する縮合によって温度は65～70℃に上昇する。該反応混合物を引き続き更に1時間65～75℃で保持する。35℃に冷却された反応混合物に、224部のプロピレングリコール、231部のN-フェニル-1-ナフチルアミン、5部のクロラニル及び9部のジヒドロジベンゾテトラアザ[14]アヌレンのFe-錯体(水湿気; 47%)を添加し、かつ該混合物を40～50℃において激しい攪拌下に空気でガス処理する。751部の濃縮された、式I ( $R^1 = R^2 = \text{メチル}$ 、 $A^{(-)} = \text{アセテート}$ )の染料の青色溶液が形成する。604nmでのエタノール中での吸光極大は96%である。該染料溶液は直接、

10

【0059】

例 6

32.8g (0.15モル)のN-フェニル-1-ナフチルアミン及び56.1g (0.15モル)の4,4'-ビス[ジ-(2-ヒドロキシエチル)-アミノ]ジフェニルメタンを150gの酢酸及び30gの1,2-プロパンジオール中に100℃において溶解させる。該溶液を44～46℃に冷却した後に、1.5gのクロラニル及び1.5gの鉄-5,14-ジヒドロジベンゾ[b,i][5,9,14,18]テトラアザ[14]アヌレンを添加する。引き続き該溶液を、3.4lが吸収されるまで酸素でガス処理する。深青色の溶液を室温に冷却し、かつ澄明に濾過する。270gの染料溶液が得られた。

20

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Februar 2002 (21.02.2002)

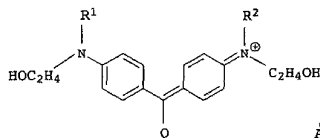
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/14436 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09B 11/18, C09D 11/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09396
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. August 2001 (14.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 39 701.8 14. August 2000 (14.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAST, Hellmut [DE/DE]; An der Tüchleiche 4, 67240 Bohnheim-Roxheim (DE). GESSNER, Thomas [DE/DE]; Gundolfstrasse 1, 69120 Heidelberg (DE). TRESCH, Rainer [DE/DE]; Nibelungenweg 5, 67133 Maxdorf (DE).
- (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reistötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRIARYLMETHANE DYES

(54) Bezeichnung: TRIARYLMETHANFARBSTOFFE



(57) Abstract: The invention relates to a triarylmethane dye of formula (I), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent independently methyl, ethyl or hydroxyethyl. Q represents optionally substituted phenyl or naphthyl and A<sup>+</sup> represents the equivalent of an anion. The triarylmethane dyes do not abstract any carcinogenic Michler's Keton.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Triarylmethanfarbstoff der Formel (I), worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl stehen, Q für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht und A<sup>+</sup> für das Äquivalent eines Anions steht. Die Triarylmethanfarbstoffe spalten kein karzinoogenes Michler's Keton ab.

WO 02/14436

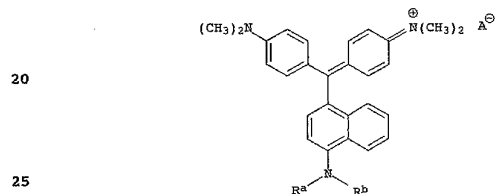
PCT/EP01/09396

1

## Triarylmethanfarbstoffe

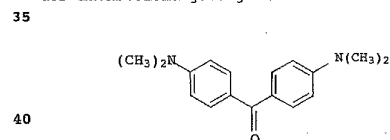
Die vorliegende Erfindung betrifft Triarylmethanfarbstoffe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ein Zwischenprodukt sowie die Verwendung der Triarylmethanfarbstoffe.

Triarylmethanfarbstoffe werden in großem Umfang zur Herstellung von Papierfarbstoffen, Druckfarben, Kugelschreiberpasten usw. verwendet. Unter der Bezeichnung "Victoriablau" ist eine Gruppe von kationischen Triarylmethanfarbstoffen bekannt, die einen Alkylamino- und/oder Arylamino-substituierten Naphthylrest enthalten und zur Herstellung lichtechter brillanter Blaupigmente und zum Färben von Papierfasern dienen. Die Struktur der Victoria-blau-Farbstoffe ist nachstehend angegeben



wobei  $R^a$  für Methyl, Ethyl oder Phenyl,  $R^b$  für Wasserstoff oder Methyl und  $A^\ominus$  für das Äquivalent eines Anions steht.

Zubereitungen von Victoriablau-Farbstoffen können insbesondere herstellungsbedingt oder aufgrund von Hydrolyse bei der Lagerung, insbesondere bei hohen Temperaturen, Spuren von Michlers Keton der nachstehend gezeigten Formel enthalten.



WO 02/14436

PCT/EP01/09396

2

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass Michlers Keton toxikologisch bedenklich ist und insbesondere karzinogene Eigenschaften aufweist. Es besteht daher ein Bedürfnis nach Triarylmethanfarbstoffen, bei deren Herstellung nicht die Gefahr einer Kontamination mit Michlers Keton besteht und die bei der Lagerung, auch unter Bedingungen erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit, kein Michlers Keton abspalten.

Die WO 92/04416 schlägt zur Lösung dieses Problems vor, wenigstens eine Methylgruppe des Dimethylaminophenylrests durch eine andere Alkyl-, eine Aalkyl- oder Arylgruppe, z. B. durch Ethylgruppen, zu ersetzen. Es hat sich gezeigt, dass auf diese Weise zwar Triarylmethanfarbstoffe mit zufriedenstellenden färberischen Eigenschaften erhalten werden können, die Löslichkeitseigenschaften der Farbstoffe aber durch den Ersatz der Methylgruppe stark verändert werden. Dies ist insofern nachteilig, als die in der WO 92/04416 vorgeschlagenen Farbstoffe in Druckfarben, Kugelschreiberpasten und zum Färben von Papierfasern nicht ohne größere Anpassungen der eingeführten Rezepturen anstelle von Victoria- oder anderen bisher verwendeten Triarylmethanfarbstoffen verwendet werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Triarylmethanfarbstoffe bereitzustellen, bei deren Herstellung Michlers Keton nicht als Nebenprodukt gebildet wird und/oder die bei der Lagerung, insbesondere bei erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit, kein Michlers Keton abspalten und deren anwendungstechnischen Eigenschaften, z. B. Löslichkeitseigenschaften, im Wesentlichen ähnlich denen der entsprechenden, Dimethylaminophenylgruppen enthaltenden Farbstoffe sind.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Triarylmethanfarbstoffe der Formel I oder II,

35

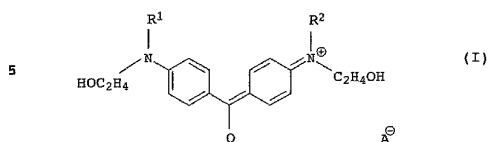
40

45

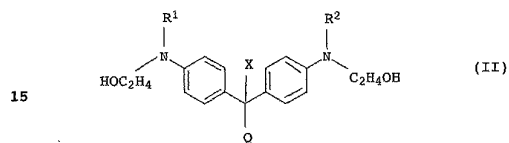
WO 02/14436

PCT/EP01/09396

3



10



worin

20  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl stehen,

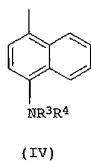
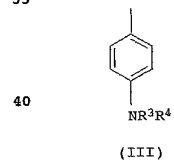
25  $Q$  für Phenyl oder Naphthyl steht, welche ein oder zwei unter Methyl, Chlor, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-phenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, Phenylamino, Diphenylamino, Hydroxy, Methoxy und Hydroxysulfonyl ausgewählte Substituenten tragen können;

30  $A^\ominus$  für das Äquivalent eines Anions steht, und

$X$  für Hydroxy oder Amino steht.

$Q$  steht vorzugsweise für einen Rest der Formel III oder IV,

35



45

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

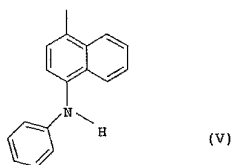
4

worin  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen.

Besonders bevorzugt steht Q für einen Rest der Formel V

5

10



15

In den meisten Fällen ist bevorzugt, dass  $R^1$  und  $R^2$  gleich sind.

$A^\ominus$  steht für das Äquivalent eines Anions einer anorganischen oder organischen Säure. Als Beispiele lassen sich Halogenid, z. B.

20

Chlorid oder Bromid; Sulfat, Phosphat, Carboxylat, z. B. Formiat, Acetat, Lactat, Laurat, Myristat, Palmitat, Stearat, Adipat, Oleat, Benzoat, Phthalat, Isophthalat, Terephthalat, Naphthoat; Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfonat, wie Methansulfonat, Dodecylbenzolsulfonat; das Anion von Mono- und Dialkylestern der

25

Phosphorsäure oder das Anion des N-Oleylsarcosins nennen.

Die Triarylmethanfarbstoffe der Formel I lassen sich auch in üblicher Weise in Farblacke überführen, wobei X in diesem Fall meist für das Anion einer komplexen anorganischen Säure, wie

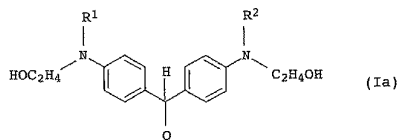
30

Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure steht.

Triarylmethanfarbstoffe der Formel I können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden, z. B. durch Oxidation einer Leukoverbindung der Formel Ia

35

40



mit einem Oxidationsmittel in Gegenwart einer Anionenquelle. Ge-

45

eignete Oxidationsmittel sind z. B. Schwermetall-enthaltende anorganische Oxidationsmittel, wie Mangan(IV)-oxid oder Dichromate, sowie Chloranil. Bevorzugte Oxidationsmittel sind außerdem Was-

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

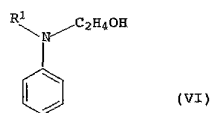
5

serstoffperoxid, Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindungen, organische Hydroperoxide oder Percarbonsäuren, wobei diese vorzugsweise mit einem Sauerstoff-übertragenden Katalysator aus der Klasse der Porphyrine, Tetraaza[14]annulene, Naphthalocyanine oder Tetraazacyclotetradecane verwendet werden (vgl. EP-A-0 568 806). Ein weiteres bevorzugtes Oxidationsmittel ist molekularer Sauerstoff, wobei hier in der Regel unten näher bezeichnete Sauerstoff-aktivierende, Schwermetall enthaltende Katalysatoren, insbesondere Eisen und/oder Cobalt enthaltende Katalysatoren, und Redoxmediatoren mitverwendet werden.

Alternativ können Triarylmethanfarbstoffe der Formel I durch Umsetzung einer Farbbase der Formel II mit einer Säure HA erhalten werden.

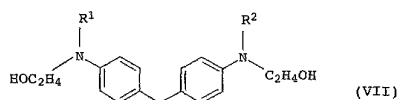
15 Triarylmethanfarbstoffe der Formel I, in denen Q für einen Rest der Formel III oder IV steht, werden vorzugsweise durch ein Verfahren erhalten, bei dem man ein N-Hydroxyethylanilin der Formel VI

20



25

30 mit Formaldehyd zu einem 4,4'-Bis(hydroxyethylamino)diphenylmethan der Formel VII



35

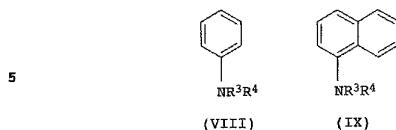
40 umgesetzt und das 4,4'-Bis(hydroxyethylamino)diphenylmethan VII in Gegenwart eines Aminoaromaten der Formel VIII oder IX

45

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

6



und einer Anionenquelle mit einem Oxidationsmittel behandelt, wo-  
 10 bei ein Triarylmethanfarbstoff der Formel I erhalten wird. Dieser  
 wird gegebenenfalls mit einem Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak  
 in einen Triarylmethanfarbstoff der Formel II überführt. In den  
 Formeln VI bis IX haben die Reste R¹, R², R³ und R⁴ die bereits  
 angegebene Bedeutung.

15 Formaldehyd wird zweckmäßigerweise in einer handelsüblichen oli-  
 gomerer Form, wie Metaformaldehyd oder Paraformaldehyd, oder als  
 wässrige Lösung eingesetzt. Die Umsetzung des N-Hydroxyethylani-  
 lins der Formel VI mit Formaldehyd erfolgt zweckmäßigerweise in  
 20 einem geeigneten Lösungsmittel, wie Essigsäure, Methanol, Etha-  
 nol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Chloroform, Toluol, Ameisen-  
 säure, Tetrahydrofuran, Dioxan, n-Butylether, Benzoesäureme-  
 thylester, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolethylether,  
 Propylenglykoldimethylether, Propylenglykolethylether, Dimetho-  
 25 xyethan oder Ethylacetat. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise un-  
 ter saurer Katalyse, wobei als Katalysator z. B. geringe Mengen  
 von konzentrierter Schwefelsäure, Sulfanilsäure, p-Toluolsulfon-  
 säure und dergleichen, geeignet sind. Das 4,4'-Bis(hydro-  
 xyethylamino)diphenylmethan der Formel VII kann gewünschtenfalls  
 30 nach üblichen Verfahren isoliert werden. Vorzugsweise wird die  
 erhaltene Lösung jedoch direkt für die nachfolgende Oxidations-/  
 Kondensationsreaktion zum Triarylmethanfarbstoff der Formel I  
 eingesetzt. Als Oxidationsmittel hierfür sind z. B. Mangandioxid  
 oder Chloranil geeignet.

35 Besonders bevorzugt verwendet man als Oxidationsmittel molekul-  
 aren Sauerstoff in Form von Sauerstoffgas oder einem Sauerstoff  
 enthaltenden Gasgemisch, wie insbesondere Luft. Die Oxidation  
 mittels Sauerstoff erfolgt in Gegenwart eines Sauerstoff-aktivie-  
 40 renden, Schwermetall enthaltenden Katalysators und eines Redoxme-  
 diators.

Als Lösungsmittel für die Oxidation eignen sich die vorstehend  
 genannten, wobei Essigsäure besonders bevorzugt ist, die gleich-  
 45 zeitig als Anionenquelle dient. Bei Verwendung anderer Lösungs-

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

7

mittel empfiehlt sich ein Zusatz von Essigsäure oder Ameisensäure als Anionenquelle.

Als Redoxmediatoren sind Verbindungen geeignet, die in einer oxidierten und einer reduzierten Form vorliegen können. Das Redoxpotential für den Übergang von der oxidierten zu der reduzierten Form sollte vorzugsweise im Bereich von 0 bis 1,0 Volt gegen Normalwasserstoffelektrode liegen. Als Redoxmediatoren sind insbesondere Benzochinone oder Phenanthrenchinone geeignet. Bevorzugte Redoxmediatoren sind durch F, Cl, Br, oder CN substituierte Benzochinone oder durch NO<sub>2</sub> substituierte Phenanthrenchinone. Als spezielle Beispiele lassen sich z. B. Tetrafluor-1,4-benzochinon, Tetrachlor-1,4-benzochinon, Tetrabrom-1,4-benzochinon, Dichlordicyan-1,4-benzochinon oder Tetracyan-1,4-benzochinon, 2-Nitrophenanthrenchinon, 2,7-Dinitrophenanthrenchinon oder 4,5-Dinitrophenanthrenchinon, Tetra-chlor-1,2-benzochinon oder Tetrabrom-1,2-benzochinon anführen. Besonders bevorzugt werden Tetrachlor-1,4-benzochinon oder Tetrabrom-1,4-benzochinon verwendet. Die Chinone können als solche oder in Form der Hydrochinone eingesetzt werden. Nitrophenanthrenchinone sowie die Halogenchinone können in reiner Form oder als bei der Synthese anfallende Gemische eingesetzt werden.

Der Redoxmediator wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Mol-%, insbesondere 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das 4,4'-Bis(hydroxyethylamino)diphenylmethan VII eingesetzt.

Bei dem Sauerstoff-aktivierenden, Schwermetall enthaltenden Katalysator handelt es sich um Komplexe von Übergangsmetallen, vorzugsweise Eisen oder Cobalt, mit vorzugsweise mehrzähligen Liganden und vorzugsweise planarer Konfiguration. Unter den Liganden sind Tetraaza[14]annulene oder Azomethine des 2-Hydroxybenzaldehyds mit Diaminen besonders bevorzugt.

Bevorzugte Tetraazaannulen-Komplexe weisen folgende allgemeine Strukturformel auf,

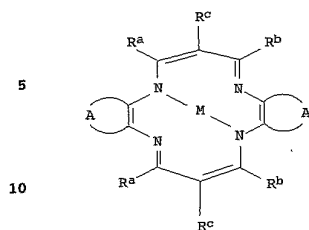
40

45

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

8



in der M für Fe oder Co steht,

- 15  $R^a$  und  $R^b$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl, insbesondere Wasserstoff, stehen und A jeweils für einen zweiwertigen Rest steht, der zusammen mit den den Rest A tragenden Kohlenstoffatomen einen aromatischen Ring, z. B. einen Benzolring, oder heterocyclischen Ring, z. B. einen Pyrrolring, ausbildet. Dieser
- 20 Ring kann Reste, wie Methyl und Chlor, tragen.

$R^c$  steht für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Arylazo, Hydroxy,  $COOR'$  (mit  $R' =$  z. B.  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{14}$ -Aralkyl), 4-Pyridinyl oder N-Pyridinio.

- 25 Eisen-5,14-dihydrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinat ist am meisten bevorzugt.

Ein Verfahren zur Herstellung von Triarylmethanfarbstoffen durch

30 katalytische Oxidation, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe analog herangezogen werden kann, ist in der DE-AS 2 334 918 sowie der DE-PS 2 152 703 beschrieben, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird.

- 35 Die Erfindung betrifft außerdem eine Farbmittelzubereitung, die wenigstens einen kationischen Triarylmethanfarbstoff der Formel I oder eine Farbbase der Formel II sowie ein Vehikel und gegebenenfalls ein Bindemittel und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsstoffe, wie Dispergiermittel oder Verdicker, enthält. Die Farbmittelzubereitung kann z. B. zum Färben von Papierfasern, als
- 40 Stempelfarbe, Farbbänder für Drucker und Schreibmaschinen, wie insbesondere Thermotransferfarbbänder oder Farbbänder für Schreibmaschinen oder Typenschlagdrucker; Druckfarbe, insbesondere für den Tiefdruck, Siebdruck oder Offsetdruck, oder Auf-
- 45 zeichnungsflüssigkeiten, wie insbesondere Pastentinten für Kugelschreiber, verwendet werden.

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

9

Geeignete Vehikel sind unter anderem oleophile Lösungsmittel wie Öle, z. B. Rapsöl, Rizinusöl oder Sojaöl; Fette, Fettsäuren, wie Ölsäure; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzine; Alkohole, wie Benzylalkohol, Propanol, Isobutanol; Ether, wie Tetrahydrofuran; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid; Ketone, wie Methylethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon; Glykole, Glykolether oder Polyglykole.

10 Weiterhin sind bei Raumtemperatur feste Vehikel geeignet, insbesondere Wachse, wie Candellilawachs, Carnaubawachs, Paraffine, oder thermoplastische Harze.

Als Bindemittel eignen sich z. B. natürliche, modifizierte oder 15 synthetische Harze, Celluloseester, wie Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose; Polyvinylbutyrat, Polyvinylacetat, Cellulosepropionat und dergleichen.

Geeignete Dispergiermittel sind z. B. Sorbitanfettsäureester.

20

Die erfindungsgemäßen Triarylmethanfarbstoffe können auch mit anderen Farbstoffen oder Pigmenten abgemischt werden, um erwünschte Farbtöne zu erzielen.

25 Die Farbmittelzubereitung kann zur Herstellung von Thermotransferfarbbändern auf einen folienförmigen Träger oder dergleichen aufgebracht werden. Zur Herstellung von Farbbändern für Schreibmaschinen und Typenschlagdrucker kann ein textiler Träger, z. B. ein Nylonband, mit der Farbmittelzubereitung getränkt werden.

30

Triarylmethanfarbstoffe der Formel I eignen sich außerdem zum Färben und Nuancieren von Papier in der Masse. Zur Massefärbung werden die Farbstoffe, in der Regel in flüssiger Formulierung, bei der Papierherstellung dem wässrigen Faserbrei zugesetzt.

35

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht (alle Teile sind Gewichtsteile):

Beispiele

40

Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 340 Teilen N-Hydroxyethyl-N-ethylanilin, 329 Teilen Essigsäure und 2 Teilen Sulfanilsäure werden unter

45 Rühren bei 40 bis 70 °C 111 Teile einer 30 %igen Formalinlösung zugeotropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend eine weitere Stunde bei 65 bis 70 °C gehalten. Zu der auf 35 °C abgekühlten Re-

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

## 10

aktionslösung werden 325 Teile Essigsäure, 231 Teile Propylenglykol, 231 Teile N-Phenyl-1-naphthylamin, 5 Teile Chloranil und 9 Teile des Fe-Komplexes von Dihydrodibenzotetraaza[14]annulens (wasserfeucht; 47 %ig) zugegeben und die Mischung bei 40 bis 50 °C unter intensivem Rühren mit Luft begast. Anschließend wird die Lösung klärfiltriert. Es bilden sich 1480 Teile einer konzentrierten blauen Lösung des Farbstoffs der Formel I mit  $R^1 = R^2 = \text{Ethyl}$ ,  $A^\ominus = \text{Acetat}$ . Extinktionsmaxima bei 610 nm in Ethanol 96 %. Die Farbstofflösung kann direkt oder mit Wasser verdünnt zum Färben von Papier in der Masse eingesetzt werden.

## Beispiel 2

Zu einer Lösung von 1500 Teilen Wasser und 427 Teilen einer 50 %igen Natronlauge werden unter Rühren bei 50 bis 70 °C 600 Teile der Farbstofflösung von Beispiel 1 zugetropft. Es bildet sich eine Suspension, die 6 Stunden bei 50 bis 70 °C gehalten wird. Die ausgefallene Farbbase wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Die Ausbeute beträgt nach Trocknung 223 Teile. Die Farbbase eignet sich zur Herstellung von Kugelschreiberpasten und zum Schönen von Toluol-Tiefdruckfarben.

## Beispiel 3

In 728 Teilen Wasser werden 165 Teile der Farbbase von Beispiel 2 suspendiert und unter Rühren bei 20 bis 35 °C 38 Teile von 32 %iger Salzsäure im Verlauf von zwei Stunden zugegeben. Die Suspension wird 6 Stunden bei 30 bis 40 °C gehalten. Nach Filtration und Trocknung werden 181 Teile des Farbstoffs der Formel I ( $R^1 = R^2 = \text{Ethyl}$ ,  $A^\ominus = \text{Chlorid}$ ) erhalten. Der Farbstoff eignet sich u. a. zur Herstellung von lösungsmittelhaltigen Tinten.

## Beispiel 4

288 Teile der Farbbase von Beispiel 2 werden in einer Lösung von 400 g Phenylglykol, 100 g Benzylalkohol und 170 g Ölsäure bei 50 bis 70 °C unter Rühren gelöst. Es bildet sich eine Lösung des Farbstoffs der Formel I ( $R^1 = R^2 = \text{Ethyl}$ ,  $A^\ominus = \text{Oleat}$ ), der zur Herstellung von Kugelschreiberpasten und zum Schönen von Toluol-Tiefdruckfarben benutzt werden kann. Anstelle von Ölsäure kann auch N-Oleylsarkosin oder ein Gemisch des Mono-/Di-2-ethylhexylesters der Phosphorsäure eingesetzt werden.

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

11

## Beispiel 5

Eine Mischung aus 311 Teilen N-Hydroxyethyl-N-methylanilin, 680 Teilen Essigsäure, 33 Teilen Paraformaldehyd und 2 Teilen Sulfanilsäure wird unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Durch die einsetzende Kondensation steigt die Temperatur auf 65 bis 70 °C. Die Reaktionsmischung wird anschließend eine weitere Stunde bei 65 bis 70 °C gehalten. Zu der auf 35 °C abgekühlten Reaktionsmischung werden 224 Teile Propylenglykol, 231 Teile N-Phenyl-1-naphthylamin, 5 Teile Chloranil und 9 Teile Fe-Komplexes von Dihydrodibenzotetraaza[14]annulen (wasserfeucht; 47 %ig) zugegeben und die Mischung bei 40 bis 50 °C unter intensivem Rühren mit Luft begast. Es bilden sich 751 Teile einer konzentrierten blauen Lösung des Farbstoffs der Formel I mit  $R^1 = R^2 = \text{Methyl}$ ,  $A^\ominus = \text{Acetat}$ . Extinctionsmaxima bei 604 nm in Ethanol 96 %. Die Farbstofflösung kann direkt zum Färben von Papier in der Masse eingesetzt werden.

## Beispiel 6

32,8 g (0,15 mol) N-Phenyl-1-naphthylamin und 56,1 g (0,15 mol) 4,4'-Bis(di-(2-hydroxyethyl)-amino)diphenylmethan wurden in 150 g Essigsäure und 30 g 1,2-Propandiol bei 100 °C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 44 - 46 °C wurden 1,5 g Chloranil und 1,5 g Eisen-5,14-dihydrodibenzo[b,i][5,9,14,18]tetraaza[14]-annulen zugegeben. Anschließend wurde die Lösung so lange mit Sauerstoff begast, bis 3,4 l aufgenommen worden waren. Die tiefblaue Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und klärfiltriert. Es wurden 270 g Farbstofflösung erhalten.

30

35

40

45

WO 02/14436

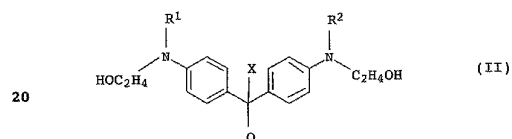
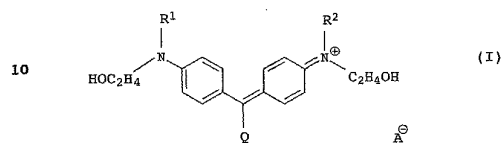
PCT/EP01/09396

12

## Patentansprüche

1. Triarylmethanfarbstoff der Formel I oder II,

5



25 worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl stehen,

30 Q für Phenyl oder Naphthyl steht, welche ein oder zwei unter Methyl, Chlor, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-phenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, Phenylamino, Diphenylamino, Hydroxy, Methoxy und Hydroxysulfonyl ausgewählte Substituenten tragen können;

35

A<sup>⊖</sup> für das Äquivalent eines Anions steht, und

X für Hydroxy oder Amino steht.

40

45

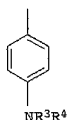
WO 02/14436

PCT/EP01/09396

13

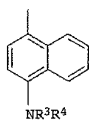
2. Triarylmethanfarbstoffe der Formel I oder II nach Anspruch 1, worin Q für einen Rest der Formel III oder IV steht,

5



10

(III)



(IV)

15

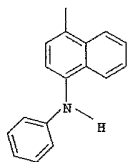
worin R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen.

3.

20

- Triarylmethanfarbstoffe der Formel I oder II nach Anspruch 1, worin Q für einen Rest der Formel V steht.

25



(V)

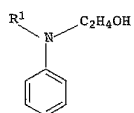
30

4.

35

- Verfahren zur Herstellung eines Triarylmethanfarbstoffs der Formel I oder II nach Anspruch 1, bei dem man ein N-Hydroxyethylanilin der Formel VI

40



(VI)

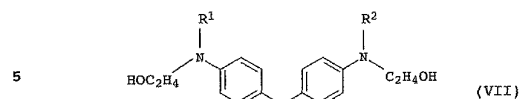
45

- mit Formaldehyd zu einem 4,4'-Bis(hydroxyethylamino)diphenylmethan der Formel VII

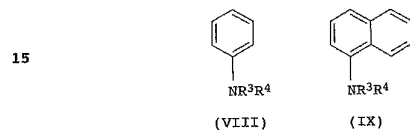
WO 02/14436

PCT/EP01/09396

14



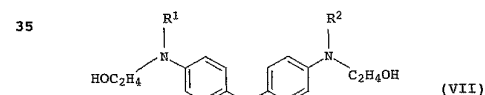
10 umsetzt und das 4,4'-Bis(hydroxyethylamino)diphenylmethan VII in Gegenwart eines Aminoaromaten der Formel VIII oder IX



20 und einer Anionenquelle mit einem Oxidationsmittel behandelt, wobei ein Triarylmethanfarbstoff der Formel I erhalten wird, der gegebenenfalls mit einem Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak in einen Triarylmethanfarbstoff der Formel II überführt wird, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

25 5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das Oxidationsmittel molekularer Sauerstoff ist und die Behandlung in Gegenwart eines Sauerstoff-aktivierenden, Schwermetall enthaltenden Katalysators und eines Redoxmediators erfolgt.

30 6. 4,4'-Bis(hydroxyethylamino)diphenylmethan der Formel VII



40 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

45 7. Farbmittelzubereitung, enthaltend wenigstens einen Triarylmethanfarbstoff der Formel I oder II nach Anspruch 1 und wenigstens ein Vehikel.

WO 02/14436

PCT/EP01/09396

15

8. Verwendung des Triarylmethanfarbstoffs der Formel I oder II nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Färbung von Papierfasern oder zur Herstellung von Farbbändern, Stempelkissenfarben, Druckfarben und Aufzeichnungsflüssigkeiten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

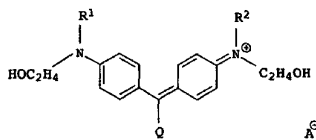
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/014436 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09B 11/18, C09D 11/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09396
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. August 2001 (14.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 39 701.8 14. August 2000 (14.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAST, Hellmut [DE/DE]; An der Tuchbleiche 4, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE); GESSNER, Thomas [DE/DE]; Gundolfstrasse 1, 69120 Heidelberg (DE); TRESCH, Rainer [DE/DE]; Nibelungenweg 5, 67133 Maxdorf (DE).
- (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitschütter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht: mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 18. Juli 2002
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRIARYLMETHANE DYES

(54) Bezeichnung: TRIARYLMETHANFARBSTOFFE

WO 02/014436 A3



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a triarylmethane dye of formula (I), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent independently methyl, ethyl or hydroxyethyl, Q represents optionally substituted phenyl or naphthyl and A<sup>-</sup> represents the equivalent of an anion. The triarylmethane dyes do not abstract any carcinogenic Michler's Ketone.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Triarylmethanfarbstoff der Formel (I), worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl stehen, Q für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht und A<sup>-</sup> für das Äquivalent eines Anions steht. Die Triarylmethanfarbstoffe spalten kein karzinogenes Michler's Keton ab.

【手続補正書】

【提出日】平成14年9月19日(2002.9.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

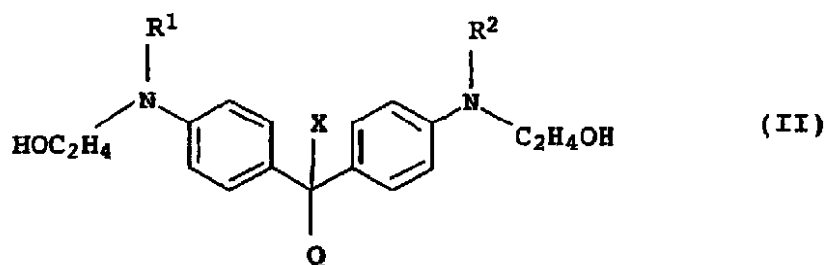
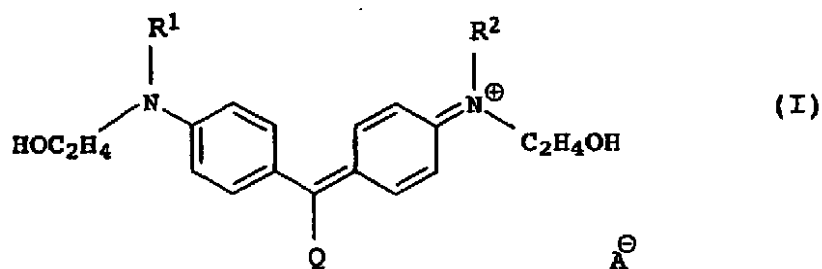
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I 又は II

【化1】

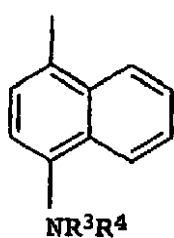
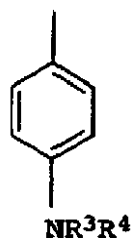


〔式中、

 $R^1$  及び  $R^2$  は無関係にメチル、エチル又はヒドロキシエチルであり、

Q は式 III 又は IV

【化2】

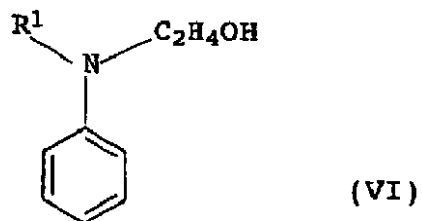


の基であり、

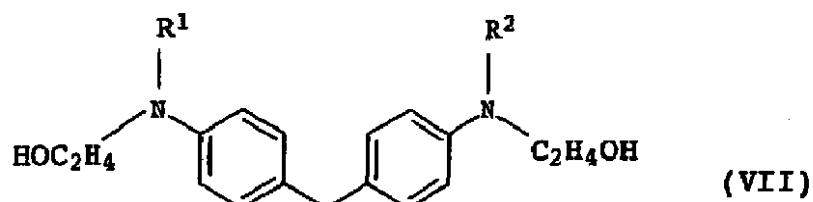
 $R^3$  及び  $R^4$  は無関係に水素、メチル、メチル又はフェニルであり、 $A^{(-)}$  は等価のアニオンであり、かつ

X はヒドロキシル又はアミノである〕のトリアリールメタン染料の製造方法において、式 V I

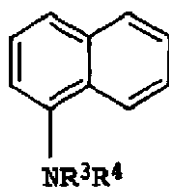
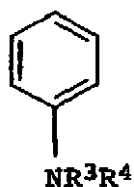
【化 3】



の N-ヒドロキシエチルアニリンとホルムアルデヒドとを反応させて、式 V I I  
【化 4】



の 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンにし、かつ 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタン V I I を式 V I I I 又は I X  
【化 5】

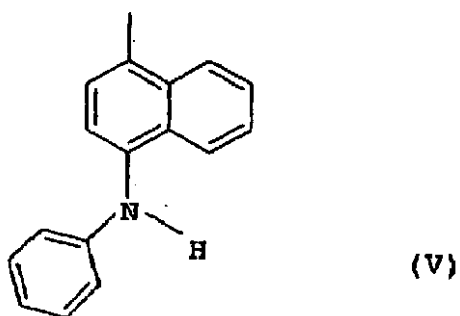


のアミノ芳香族化合物及びアニオン源の存在下に酸化剤で処理して、式 I のトリアリールメタン染料を得て、これを場合によりアルカリ金属水酸化物又はアンモニアを用いて式 I のトリアリールメタン染料に変換することを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

Q が式 V

【化 6】



の基である、請求項 1 記載の方法。

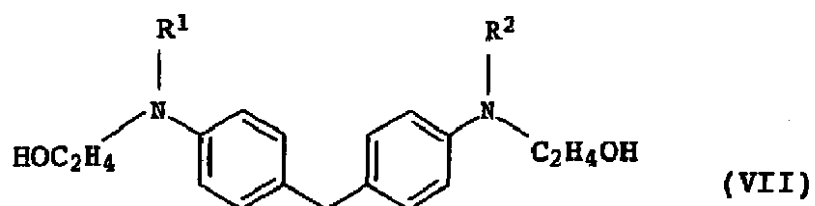
## 【請求項 3】

酸化剤が分子酸素であり、かつ処理を酸素活性化重金属触媒及びレドックス媒介物質の存在下を実施する、請求項 1 又は 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

式 V I I

## 【化 7】



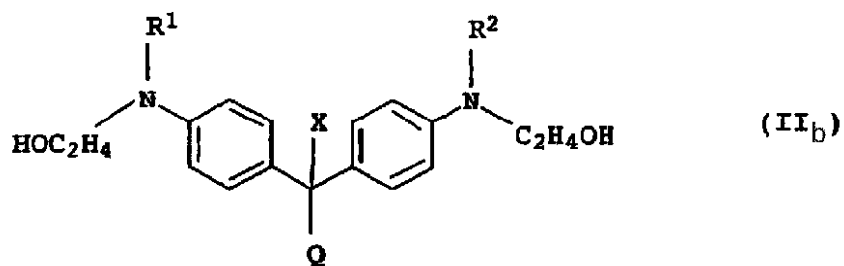
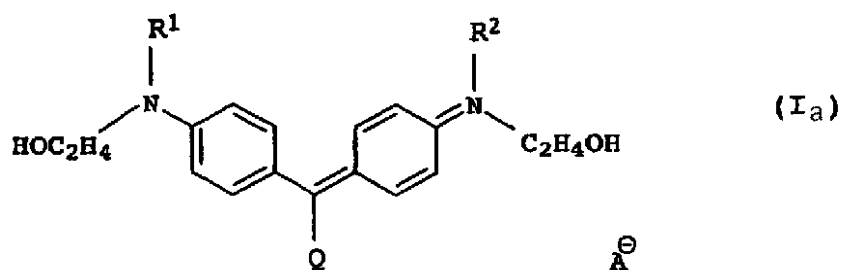
[式中、

$R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ請求項 1 記載のものである] の 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタン。

## 【請求項 5】

式 I a 又は I I a

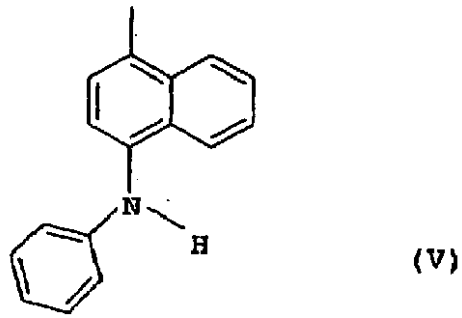
## 【化 8】



[式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は同一であり、かつそれぞれメチル、エチル又はヒドロキシエチルであり、  
Q は

【化 9】



であり、

A<sup>(-)</sup> は等価のアニオンであり、かつ

Xはヒドロキシル又はアミノである] のトリアリールメタン染料。

【請求項 6】

少なくとも 1 つの請求項 5 に記載の式 I a 又は I I a のトリアリールメタン染料及び少なくとも 1 つのビヒクルを含有する着色剤調製物。

【請求項 7】

紙繊維の染色又はインクリボン、スタンプ台インキ、印刷インキ及び記録液の製造のための、請求項 5 に記載の式 I a 又は I I a のトリアリールメタン染料の使用。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                    | International Application No.<br>PCT/EP 01/09396                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C09B11/18 C09D11/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C09B C09D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EP0-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                 | Relevant to claim No.                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | EP 0 568 806 A (BASF AG)<br>10 November 1993 (1993-11-10)<br>cited in the application<br>page 3, line 14<br>page 3, line 22 - line 27<br>page 7, line 22 - line 23<br>examples 7-9 | 1-3,7,8                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | EP 0 564 930 A (BASF AG)<br>13 October 1993 (1993-10-13)<br>page 3, line 1 - line 31<br>page 6, line 49 - line 50<br>examples 5-7                                                  | 1-3,7,8                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | DE 741 008 C (IG FARBENINDUSTRIE AG)<br>2 November 1943 (1943-11-02)<br>example 7                                                                                                  | 1                                                                |
| -/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| * Special categories of cited documents:<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>*Z* document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
| Date of the actual completion of the international search<br>8 April 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                    | Date of mailing of the international search report<br>22/04/2002 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentstrasse 2<br>NL - 2200 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                    | Authorized officer<br>Ketterer, M                                |

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1999)

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                          |                                                                                                                                                          | Int. l. Application No.<br>PCT/EP 01/09396 |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                          |                                            |
| Category *                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                       | Relevant to claim No.                      |
| X                                                    | FR 1 406 247 A (ALLIED CHEM)<br>16 July 1965 (1965-07-16)<br>page 2, column 1, line 6 - line 7<br>page 2, column 2, line 1<br>Page 2, formula and text — | 1,2                                        |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 information on patent family members

 International Application No.  
 PCT/EP 01/09396

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0568806                                | A | 10-11-1993          | CN 1101060 A               | 05-04-1995          |
|                                           |   |                     | DE 4211783 A1              | 14-10-1993          |
|                                           |   |                     | US 5659053 A               | 19-08-1997          |
|                                           |   |                     | DE 59306714 D1             | 17-07-1997          |
|                                           |   |                     | EP 0568806 A1              | 10-11-1993          |
|                                           |   |                     | JP 6025544 A               | 01-02-1994          |
|                                           |   |                     | US 5792879 A               | 11-08-1998          |
| -----                                     |   |                     |                            |                     |
| EP 0564930                                | A | 13-10-1993          | DE 4211782 A1              | 14-10-1993          |
|                                           |   |                     | DE 59305423 D1             | 27-03-1997          |
|                                           |   |                     | EP 0564930 A1              | 13-10-1993          |
|                                           |   |                     | JP 6065513 A               | 08-03-1994          |
|                                           |   |                     | US 5347022 A               | 13-09-1994          |
| -----                                     |   |                     |                            |                     |
| DE 741008                                 | C | 02-11-1943          | NONE                       |                     |
| -----                                     |   |                     |                            |                     |
| FR 1406247                                | A | 16-07-1965          | CH 445694 A                | 31-10-1967          |
|                                           |   |                     | GB 1027620 A               | 27-04-1966          |
|                                           |   |                     | US 3429900 A               | 25-02-1969          |
| -----                                     |   |                     |                            |                     |

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/09396

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br><b>IPK 7 C09B11/18 C09D11/00</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierte Mindestprüfzettel (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br><b>IPK 7 C09B C09D</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfzettel gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| <b>EPO-Internal</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Bedeutung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                             | Betr. Anspruch Nr.                                  |                                                                                                             |                                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | EP 0 568 806 A (BASF AG)<br>10. November 1993 (1993-11-10)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 3, Zeile 14<br>Seite 3, Zeile 22 - Zeile 27<br>Seite 7, Zeile 22 - Zeile 23<br>Beispiele 7-9 | 1-3, 7, 8                                           |                                                                                                             |                                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | EP 0 564 930 A (BASF AG)<br>13. Oktober 1993 (1993-10-13)<br>Seite 3, Zeile 1 - Zeile 31<br>Seite 6, Zeile 49 - Zeile 50<br>Beispiele 5-7                                                    | 1-3, 7, 8                                           |                                                                                                             |                                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | DE 741 008 C (IG FARBENINDUSTRIE AG)<br>2. November 1943 (1943-11-02)<br>Beispiel 7                                                                                                          | 1                                                   |                                                                                                             |                                                                |
| ---<br>-/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| <table border="1"> <tr> <td> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu enthalten         </td> <td> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentanträge         </td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                              |                                                     | <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu enthalten | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentanträge |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu enthalten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentanträge                                                                                                                               |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Prioritätsanforderung genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"M" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Vorlesung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>* "S" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Fähigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Fähigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann offensichtlich ist</p> <p>* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                              |                                                     |                                                                                                             |                                                                |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                              | Abschlusssdatum des internationalen Rechercherichts |                                                                                                             |                                                                |
| 8. April 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                              | 22/04/2002                                          |                                                                                                             |                                                                |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentamt 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70 340-2040) Tx. 31 651 epo nl<br>Fax: (+31-70 340-2016)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                              | Bevollmächtigter Beauftragter<br>Ketterer, M        |                                                                                                             |                                                                |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: ionales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/09396

| C:(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                       |                     |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Kategorie <sup>1</sup>                               | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                    | Blatt, Anspruch Nr. |
| X                                                    | FR 1 406 247 A (ALLIED CHEM)<br>16. Juli 1965 (1965-07-16)<br>Seite 2, Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 7<br>Seite 2, Spalte 2, Zeile 1<br>Seite 2, Formel und Text<br>----- | 1,2                 |

1

Formblatt PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT                                 |                               |                                 |                               | Internationales Aktenzeichen |  |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören |                               |                                 |                               | PCT/EP 01/09396              |  |
| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument               | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglieder der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |                              |  |
| EP 0568806 A                                                      | 10-11-1993                    | CN 1101060 A                    | 05-04-1995                    |                              |  |
|                                                                   |                               | DE 4211783 A1                   | 14-10-1993                    |                              |  |
|                                                                   |                               | US 5659053 A                    | 19-08-1997                    |                              |  |
|                                                                   |                               | DE 59306714 D1                  | 17-07-1997                    |                              |  |
|                                                                   |                               | EP 0568806 A1                   | 10-11-1993                    |                              |  |
|                                                                   |                               | JP 6025544 A                    | 01-02-1994                    |                              |  |
|                                                                   |                               | US 5792879 A                    | 11-08-1998                    |                              |  |
| EP 0564930 A                                                      | 13-10-1993                    | DE 4211782 A1                   | 14-10-1993                    |                              |  |
|                                                                   |                               | DE 59305423 D1                  | 27-03-1997                    |                              |  |
|                                                                   |                               | EP 0564930 A1                   | 13-10-1993                    |                              |  |
|                                                                   |                               | JP 6065513 A                    | 08-03-1994                    |                              |  |
|                                                                   |                               | US 5347022 A                    | 13-09-1994                    |                              |  |
| DE 741008 C                                                       | 02-11-1943                    | KEINE                           |                               |                              |  |
| FR 1406247 A                                                      | 16-07-1965                    | CH 445694 A                     | 31-10-1967                    |                              |  |
|                                                                   |                               | GB 1027620 A                    | 27-04-1966                    |                              |  |
|                                                                   |                               | US 3429900 A                    | 25-02-1969                    |                              |  |

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード (参考)  
D 2 1 H 21/28 D 2 1 H 21/28 A

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ヘルムート カスト

ドイツ連邦共和国 ボーベンハイムーロックスハイム アン デア トッフブライヒェ 4

(72)発明者 トーマス ゲスナー

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク グンドルフシュトラッセ 1

(72)発明者 ライナー トレシュ

ドイツ連邦共和国 マックスドルフ ニーベルンゲンヴェーク 5

F ターム (参考) 4H006 AA01 AB84 BJ50 BN10 BU48

4H056 BA02 BB01 BC01 BD01 BD03 BF26 FA01

4J039 AB02 AB04 AB12 AD01 AD07 BB01 BC01 BC03 BC05 BC07

BC09 BC20 BC32 BC64 BE01 BE02 GA03 GA04 GA07 GA27

4L055 AG35 AH03 BD10 FA30