



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 656 139 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤ Int. Cl.4: C 09 B 19/02
C 09 B 67/22
C 09 D 11/02
C 09 D 17/00

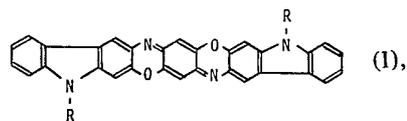
// D 06 P 1/642, C 08 K 5/35

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑰ Gesuchsnummer: 6123/82</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 21.10.1982</p> <p>㉓ Priorität(en): 02.11.1981 DE 3143403</p> <p>㉔ Patent erteilt: 13.06.1986</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 13.06.1986</p>	<p>㉗ Inhaber: Sandoz AG, Basel</p> <p>㉘ Erfinder: Deur, Michel, Mulhouse (FR)</p>
--	---

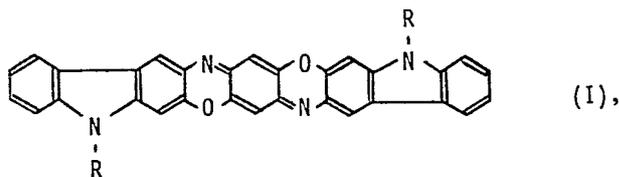
⑤④ Dioxazin-Verbindungen.

⑤⑦ Die neuen Dioxazin-Pigmente entsprechen der Formel I worin die beiden R unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl bedeuten. Sie dienen als Pigmentfarbstoffe.



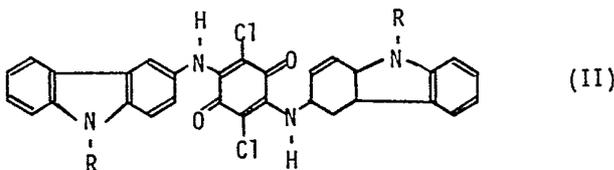
PATENTANSPRÜCHE

1. Die Verbindungen der Formel I

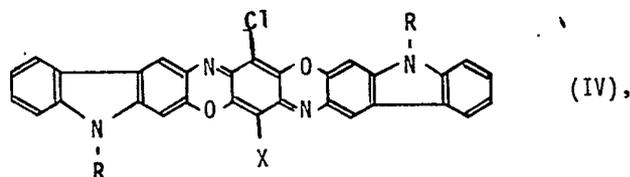


worin die beiden R unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II



mit einem organischen, sauren Kondensationsmittel behandelt, wobei im Reaktionsgemisch, nach der Reaktion auch Verbindungen der Formel IV



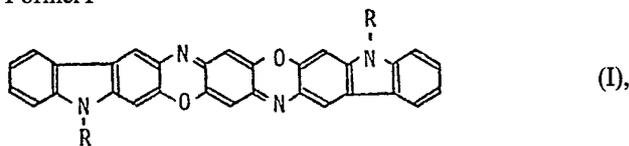
vorhanden sind, worin X a) Chlor und b) Wasserstoff ist.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als saures Kondensationsmittel eines oder mehrere aus der Gruppe Benzolsulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure und Terephthalsäure, insbesondere para-Toluolsulfonsäure verwendet.

4. Gemisch von Verbindungen der Formeln I und IV, erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 2 oder 3.

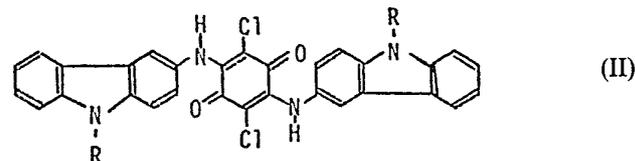
5. Verwendung der Verbindungen der Formel I zum Färben von Kunststoffmassen, als Druckfarben im graphischen Gewerbe und in der Lackindustrie.

Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen der Formel I



worin die beiden R unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl bedeuten. Vorzugsweise bedeuten die beiden R Methyl oder Äthyl, insbesondere Äthyl.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II

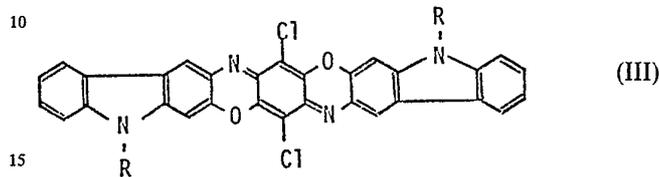


mit einem organischen, sauren Kondensationsmittel behandelt.

Als organische, saure Kondensationsmittel kommen Car-

bonsäure, z.B. Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, oder Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, oder Sulfonsäuren, z.B. Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure, insbesondere para-Toluolsulfonsäure, in Betracht.

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt, sie werden in grossen Mengen mit vorzugsweise Benzolsulfonsäurechlorid zu den bekannten Dichlordioxazin-Pigmenten der Formel III



umgesetzt.

Der erfindungsgemässe Ringschluss und die Abspaltung zweier Moleküle Chlorwasserstoff erfolgen beim Erhitzen einer Verbindung der Formel II mit einem organischen, sauren Kondensationsmittel in einem hochsiedenden, inerten Lösungsmittel, z.B. Chlorbenzol oder Nitrobenzol, bei Temperaturen über 160 °C. Diese erfindungsgemässe Reaktion führt im allgemeinen nicht vollständig zum chlorfreien Dioxazin (der Formel I), es entsteht daneben praktisch immer eine gewisse Menge Monochlor- und eine gewisse Menge Dichlordioxazin (der Formel III). Je mehr organisches, saures Kondensationsmittel im Reaktionsgemisch vorhanden ist, desto reiner ist das Endprodukt. So erhält man bei der Umsetzung eines Mol einer Verbindung der Formel II mit 1,5 Mol para-Toluolsulfonsäure, ein Dioxazingemisch, das 4,5% Chlor enthält (entsprechend ca. 60% reines Pigment der Formel I) und wenn man pro Mol einer Verbindung der Formel II 2,5 Mol para-Toluolsulfonsäure anwendet, ca. 75% reines Pigment der Formel I. Nachdem die Abtrennung der chlorfreien Dioxazine sehr schwierig ist, andererseits die vorteilhaften Eigenschaften der neuen Dioxazin-Pigmente auch im Gemisch mit den chlorierten Dioxazinen zur Geltung kommen, werden im allgemeinen die nach der Herstellung der neuen Verbindungen anfallende Gemische, vorzugsweise nach der üblichen Konditionierung (Salzmahlung, Mahlung in einer Kugel- oder Sandmühle etc.), als Pigmente, z.B. zum Färben von Kunststoffmassen (z.B. Polyvinylchlorid), in der Lackindustrie, für den Textildruck oder als Druckfarben im graphischen Gewerbe verwendet. Sie können auch, nach üblichen Methoden, sulfoniert und so als Direktfarbstoff Verwendung finden.

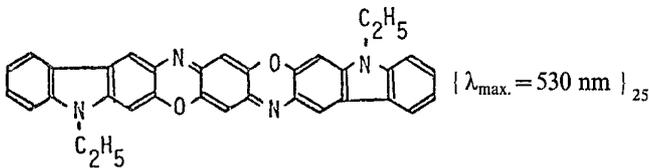
Die neuen Pigmente und die erfindungsgemäss hergestellten Gemische zeichnen sich, neben den hervorragenden Allgemeineigenschaften, durch einen ausserordentlichen Glanz der Volltonfärbung aus.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile, die Volumenteile entsprechen dem Volumen eines Teiles Wasser (bei +4 °C), die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

a) 157,5 Teile 3-Amino-N-äthylcarbazol und 0,75 Teile FeCl₃ (pulv.) werden mit 750 Volumenteilen ortho-Dichlorbenzol gemischt und auf 70° erwärmt. Unter gutem Rühren werden im Verlauf von 5 Stunden in kleinen Portionen und abwechselnd 24 Teile 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon und 16,5 Teile Natriumbicarbonat eingetragen und 2 Stunden nachgerührt. Man lässt über Nacht erkalten, destilliert unter vermindertem Druck, bei 80–85° ca. 50 Volumenteile ortho-Dichlorbenzol ab, versetzt dann mit 80 Teilen para-Toluolsulfonsäure und rührt noch ca. 15 Minuten bei dieser Temperatur.

b) Man erhitzt 200 Volumenteile ortho-Dichlorbenzol auf 180°, regelt die Heizung so, dass ständig eine kleine Menge ortho-Dichlorbenzol abdestilliert und leitet in das Reaktionsgefäß einen leichten Stickstoffstrom ein. Dann wird, immer bei Temperaturen zwischen 175 und 180°, die gemäss a) erhaltene Suspension unter Rühren, im Verlaufe einer Stunde, langsam in das kochende ortho-Dichlorbenzol einlaufen gelassen. Während dieser Zudosierung destillieren ca. 350 Volumenteile ortho-Dichlorbenzol ab. Das Gefäß, in dem die Suspension gemäss a) war, wird schliesslich mit 100–150 Volumenteilen ortho-Dichlorbenzol nachgespült. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 6 Stunden unter Rückflusskühlung auf 175–180° erhitzt, dann auf 120° abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Dabei fällt das Gemisch der Dioxazine aus, es wird abfiltriert, nacheinander mit ca. 600 Volumenteilen (120° heissem) ortho-Dichlorbenzol, 1250 Volumenteilen kaltem Methanol und ca. 1500 Volumenteilen Wasser gewaschen und bei 120° im Vakuum getrocknet. Man erhält so ein Gemisch von Dioxazinen, mit einem Chlorgehalt von 4,5%, entsprechend ca. 60% des neuen Dioxazins der Formel



und 40% des Mono- und Dichlorproduktes dieser Formel. Dieses Gemisch ist wesentlich rötter als das bekannte, reine

Dichlordioxazin der Formel III (oben), worin die beiden R Äthyl bedeuten.

Beispiel 2

Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, jedoch unter Zugabe von 64 Teilen Terephthalsäure an Stelle der 80 Teile para-Toluolsulfonsäure, so erhält man ein Produkt, das 4,0% Chlor enthält und in seinen Eigenschaften weitgehend dem des Beispiels 1 entspricht.

Beispiel 3

An Stelle der 157,5 Teile 3-Amino-N-äthylcarbazol werden äquimolare Mengen

a) 3-Amino-N-methylcarbazol und

b) 3-Amino-N-n-butylcarbazol eingesetzt, im übrigen wie im Beispiel 1 verfahren. Dabei erhält man sowohl im Fall a) als im Fall b) ein Pigmentgemisch, das in seinen färberischen Eigenschaften dem gemäss Beispiel 1 erhaltenen entspricht.

Anwendungsbeispiel

4 Teile des Pigments gemäss Beispiel 1 werden mit 96 Teilen einer Mischung aus 50 Teilen einer 60-prozentigen Lösung von Kokos-Aldehydmelaminharz mit 32% Fettgehalt in Xylol, 30 Teilen einer 50-prozentigen Melaminharzlösung in Butanol, 10 Teilen Xylol und 10 Teilen Äthylenglykolmono-äthyläther 24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt, 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 30 Minuten bei 120° eingebrannt. Man erhält so einen violetten Film mit sehr guter Licht- und Wetterbeständigkeit.