

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4485611号
(P4485611)

(45) 発行日 平成22年6月23日 (2010. 6. 23)

(24) 登録日 平成22年4月2日 (2010. 4. 2)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 B 19/02 (2006. 01)

C 0 9 B 19/02

C 0 7 D 498/22 (2006. 01)

C 0 7 D 498/22

C 0 8 K 5/353 (2006. 01)

C 0 8 K 5/353

C 0 9 D 11/00 (2006. 01)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/02 (2006. 01)

C 0 9 D 11/02

請求項の数 5 外国語出願 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-301438
 (22) 出願日 平成10年10月22日 (1998. 10. 22)
 (65) 公開番号 特開平11-335575
 (43) 公開日 平成11年12月7日 (1999. 12. 7)
 審査請求日 平成17年10月20日 (2005. 10. 20)
 (31) 優先権主張番号 19747175.7
 (32) 優先日 平成9年10月24日 (1997. 10. 24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 397054015
 クラリアント ファイナンス (ビーブイ
 アイ) リミティド
 イギリス領バージン諸島, トートラ, ロー
 ド タウン, ビー. オー. ボックス 6 6
 2, ウィッカムズ ケイ, シトコ ビルデ
 イング
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100140523
 弁理士 渡邊 千尋
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

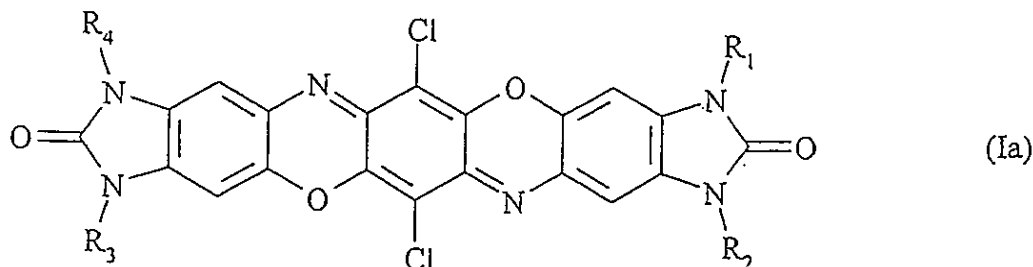
(54) 【発明の名称】 新規トリフェンジオキサジン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

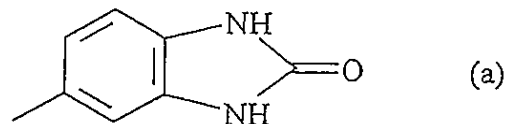
式 (I a)

【化 1】



【ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は互いに独立的に、水素、メチル基、エチル基、 n -または i -プロピル基、 n -、 i -、 sec -または $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基、ベンズアニリド基、ナフチル基、式

【化 2】



の基、未置換フェニル基、1回またはそれ以上ハロゲン、ニトロ基、フェニル基、 C_{1-2} アルコキシ基および C_{1-4} アルキル基から成る群から選択された基により置換されたフェニル基であり、但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 がいずれも水素の場合、 R_1 および R_2 がいずれも水素であり且つ R_3 および R_4 の一方が水素であって他方が C_{1-4} アルキルまたは未置換フェニルの場合、 R_3 および R_4 がいずれも水素であり且つ R_1 および R_2 の一方が水素であって他方が C_{1-4} アルキルまたは未置換フェニルの場合、 R_1 および R_2 の一方が水素であって他方が C_{1-4} アルキルまたは未置換フェニルであり且つ R_3 および R_4 の一方が水素であって他方が C_{1-4} アルキルまたは未置換フェニルの場合は除外される、トリフェンジオキサジン化合物。

10

【請求項 2】

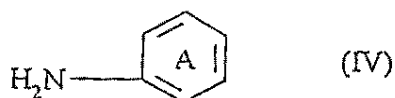
R_1 から R_4 の少なくとも一つが、o-、m-およびp-メチル-、エチル-およびメトキシフェニル、2,4-および3,5-ジメチルフェニル、2,5-ジクロロ-、ジメトキシ-およびジエトキシフェニル、m-およびp-ニトロフェニル、2,5-ジクロロ-および2,5-ジエトキシ-4-ニトロフェニル、2-メトキシ-4-ニトロフェニル、3-クロロ-4-メチル-および3-クロロ-4-メトキシフェニルおよびp-エトキシフェニルから成る群から選択される置換フェニル基である、請求項1に記載のトリフェンジオキサジン化合物。

20

【請求項 3】

請求項1に記載の式(I a)のトリフェンジオキサジン化合物を製造する方法において、2モルの式(I V)

【化 3】

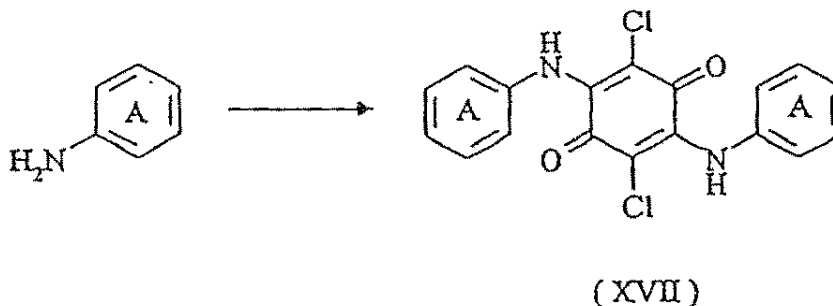


30

〔ここで、環Aは、1,2-、2,3-または3,4-および8,9-、9,10-または10,11-の位置にて線状的にまたは角度を成して縮合された、少なくとも1個の置換窒素原子を含有する複素環式環を担持する〕

の化合物と1モルの2,3,5,6-テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン(クロラニル)との反応

【化 4】



40

(IV)

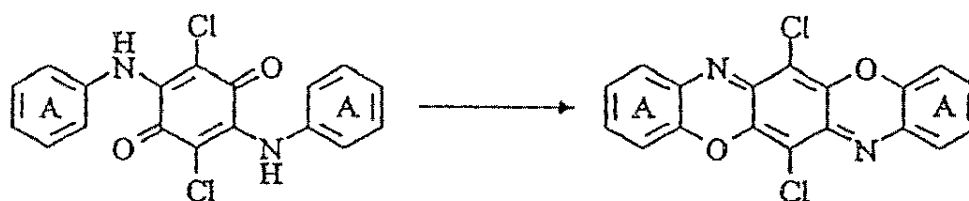
〔ここで、Aの符号が付された環は上記で定義された通りである〕

後、式(I a)の化合物への式(XVII)の化合物の環化を二酸化マンガンおよび濃硫

50

酸の存在下で行う

【化 5】



(XVII)

(I)

10

ことを特徴とする上記方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の式 (I a) の化合物の、顔料としての使用。

【請求項 5】

ポリマー組成物もしくは製紙用パルプを着色するための着色剤としての、電子写真のトナーおよび現像剤中の着色剤としての、インキジェット用インキ中の着色剤としての、塗料工業における着色剤としての、捺染用の着色剤としてのまたはグラフィック工業における印刷インキとしての、請求項 4 に記載の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な塩素含有トリフェンジオキサジン化合物並びに顔料としてのそれらの使用に関する。本発明はまた、これらのトリフェンジオキサジン化合物を製造するための特に有利な方法に関する。

【0002】

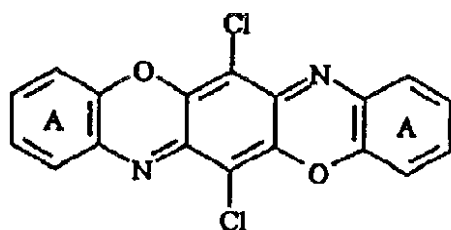
【従来の技術】

GB 2 284 427 A は、次の一般式

【0003】

30

【化 10】



【0004】

40

〔ここで、A の符号が付された環は、線状的にまたは角度を成して縮合された、とりわけ式 $-NR_1-(CO)_m-NH-$ および $-CR_1=CH-CO-NH-$ の基員から成る環を担持し、 R_1 は水素、 C_1-4 アルキルまたはフェニル、好ましくは水素、メチルまたはエチルであり、そして m は 1 または 2 である〕

の塩素含有の対称二置換トリフェンジオキサジン化合物を記載する。

【0005】

GB 2 284 427 A に開示された製造方法は、アルコキシ基によりオルト置換されかつ比較的複雑な合成によってのみ得られ得る中間体即ちアミノ化合物から出発する。GB 2 284 427 A に開示された顔料は難分散性であり、容易には顔料形態にもたらされ得ない。

50

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、溶媒、移染および光に対して高い耐性を有しかつ良好な熱安定性および高い着色力を有ししかも易分散性であり、顔料形態にもたらしのに容易な新規顔料を提供することである。

【 0 0 0 7 】

本発明の別の目的は、該新規顔料が得られ得る方法であってしかも容易に入手できる中間体から出発する方法を提供することである。

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

10

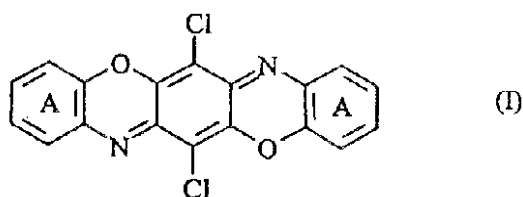
これらの目的は、請求項 1 による新規トリフェンジオキサジン化合物および請求項 7 による顔料を製造するためのそれらの使用により並びにこれらの新規トリフェンジオキサジン化合物が得られ得る請求項 6 による製造方法により達成される。

【 0 0 0 9 】

それ故、本特許出願は、第一に、一般式 (I)

【 0 0 1 0 】

【 化 1 1 】



20

【 0 0 1 1 】

〔ここで、A の符号が付された環は、1, 2 -、2, 3 - または 3, 4 - および 8, 9 -、9, 10 - または 10, 11 - の位置にて線状的にまたは角度を成して縮合されたかつ少なくとも 1 個の置換または未置換窒素原子を含有する複素環式環を担持する〕

の化合物であって、但し未置換窒素原子のみを有する化合物並びに C_{1-2} アルキルおよび未置換フェニル置換基で対称二置換された化合物は除外される上記化合物を提供する。かかる縮合複素環式環の例は、GB 2 284 427 (参照により組み込まれる) に列举されている。

30

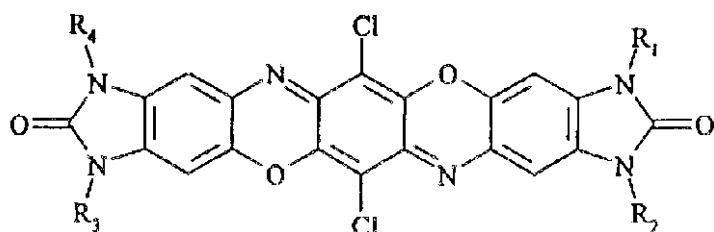
【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

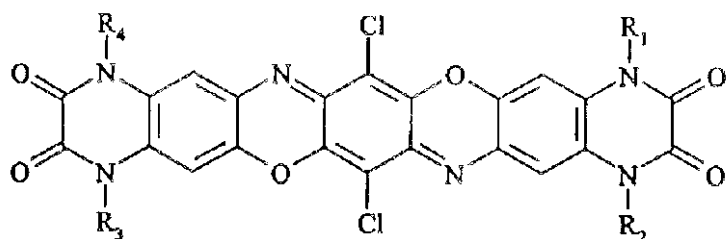
式 (I) の好ましい化合物は、式 (I a)、(I I a)、(I I I a) および (I I I b)

【 0 0 1 3 】

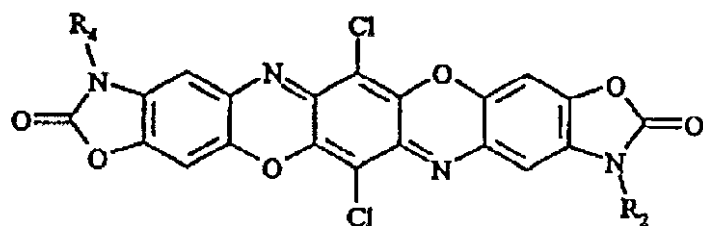
【 化 1 2 】



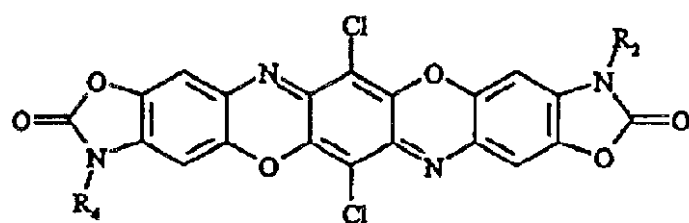
(Ia)



(IIa)



(III a)



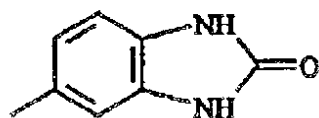
(III b)

【 0 0 1 4 】

〔ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は互いに独立的に、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキル基、置換もしくは未置換のフェニル、ベンジル、ベンズアニリドもしくはナフチル基、置換もしくは未置換 $C_5 \sim 6$ シクロアルキル基または式

【 0 0 1 5 】

【 化 1 3 】



【 0 0 1 6 】

の基である〕

を有するものであり、但し対称二置換化合物の場合において水素、 $C_1 \sim 2$ アルキル基および未置換フェニル基の定義は除外される。

【 0 0 1 7 】

水素置換基を有する化合物のみが水素橋を造ることが可能である事実（このことは顔料性にとって必要であると信じられる）にかんがみて、四置換化合物でも顔料性を有すること

10

20

30

40

50

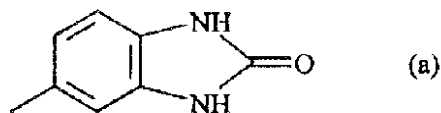
は驚くべきことである。

【 0 0 1 8 】

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は互いに独立的に、好ましくは水素、メチル基、エチル基、 n -または i -プロピル基、 n -、 i -、 sec -または $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基、置換または未置換ベンズアニリド基、ナフチル基、式 (a)

【 0 0 1 9 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 2 0 】

の基、未置換フェニル基、1回またはそれ以上ハロゲン好ましくは塩素、ニトロ基、フェニル基、 C_{1-8} アルキル基好ましくは C_{1-4} アルキル基および C_{1-2} アルコキシ基から成る群から選択された基により置換されたフェニル基であり、しかして対称二置換化合物については上記の但し書きを条件とする。

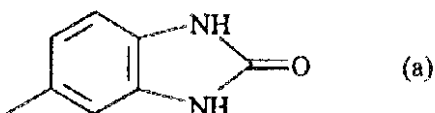
【 0 0 2 1 】

R_1 ないし R_4 の定義における上記の置換フェニル基は、好ましくは o -、 m -、 p -メチル-、エチル-、メトキシフェニル、2, 4-および 3, 5-ジメチルフェニル、2, 5-ジクロロ-、ジメトキシ-、ジエトキシフェニル、 m -、 p -ニトロフェニル、2, 5-ジクロロ-、2, 5-ジエトキシ-4-ニトロフェニル、2-メトキシ-4-ニトロフェニル、3-クロロ-4-メチル-、3-クロロ-4-メトキシフェニル、 p -エトキシフェニルおよび基

20

【 0 0 2 2 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 2 3 】

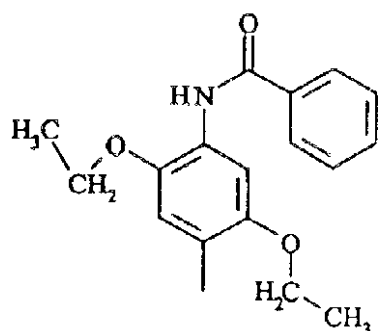
から成る群から選択される。

【 0 0 2 4 】

R_1 ないし R_4 の定義における上記の置換ベンズアニリド基は、好ましくは式 (b) および (c)

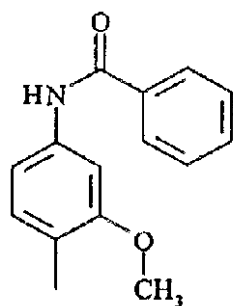
【 0 0 2 5 】

【 化 1 6 】



(b)

10



(c)

【 0 0 2 6 】

20

の基から成る群から選択される。

【 0 0 2 7 】

好ましいトリフェンジオキサジン化合物は、 R_2 および R_4 が水素でありそして R_1 がメチル基で R_3 がエチル基であるもの（非対称二置換化合物）または R_1 および R_3 が各々4 - メチルフェニルもしくは4 - メトキシフェニル基であるもの（対称二置換化合物）である。

【 0 0 2 8 】

好ましい対称四置換化合物は、テトラメチル、テトラエチル、テトラプロピル（*n* - または *i* - ）およびテトラブチル（*n* - 、 *i* - 、 *sec* - または *tert* - ）置換化合物である。

30

【 0 0 2 9 】

好ましい非対称四置換化合物は、 R_1 および R_2 の定義がメチル基、エチル基、プロピル基（*n* - または *i* - ）およびブチル基（*n* - 、 *i* - 、 *sec* - または *tert* - ）から成る群から選択されそして R_3 および R_4 が上記の定義のいずれかを有し得るものである。

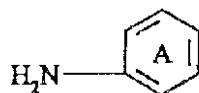
【 0 0 3 0 】

オルト置換されていないアミノ化合物でさえ、2, 3, 5, 6 - テトラクロロベンゾキノン（クロラニル）との反応に続く環化が二酸化マンガンの濃硫酸（例えば、80 ~ 100 % 強度好ましくは90 ~ 95 % 強度）でもって行われるならば中間体として適する、ということが見出された。それ故、式（I）の新規化合物を製造する方法もまた、本特許出願の対象である。1モルのクロラニルと2モルの一般式（IV）

40

【 0 0 3 1 】

【 化 1 7 】



(IV)

【 0 0 3 2 】

〔ここで、環Aは、少なくとも1個の置換または未置換窒素原子を含有する縮合複素環式環を上記条件で担持する〕

50

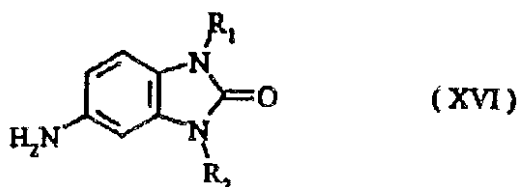
の化合物との反応後、二酸化マンガン (MnO_2) および濃硫酸 (例えば、80 ~ 100 % 強度好ましくは 90 ~ 95 % 強度) でもって行われる環化の特徴的プロセス工程が続く。

【0033】

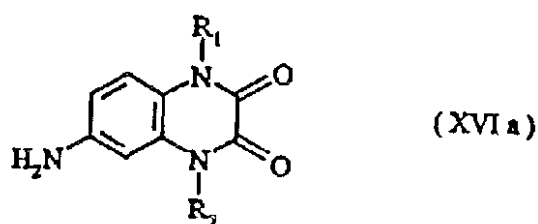
式 (IV) の好ましい中間体は、式 (XVI) ないし (XVIc) のものである。

【0034】

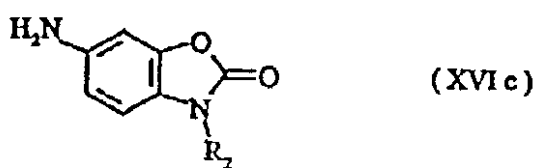
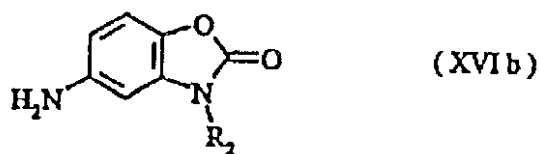
【化18】



10



20



30

【0035】

ここで、 R_1 および R_2 は上記に定義された通りである。

【0036】

本方法の利点は、オルト位置にアルコキシ基を担持するアミノ化合物とは違って、得るのが比較的容易である中間体 (XVI)、(XVIa)、(XVIb) および (XVIc) から出発することが可能であることである。例えば、式 (XVI) の化合物は、次の工程からなる方法により得られ得る。

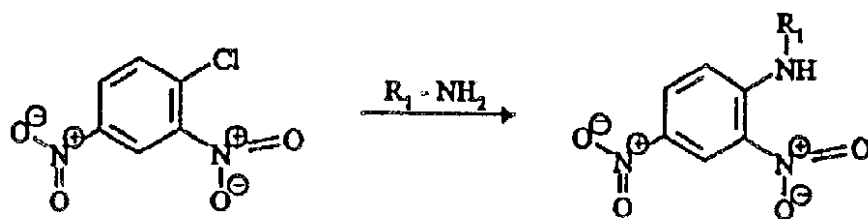
40

【0037】

第1工程において、2, 4 - ジニトロクロロベンゼン (XI) と対応する第1級アミンとの反応により、N - 置換 2, 4 - ジニトロアニリン (XII) を生じせしめる。

【0038】

【化19】



(XI)

(XII)

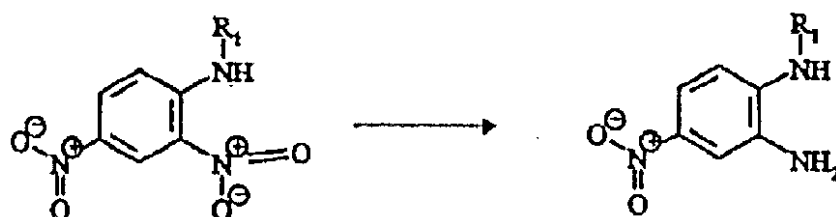
10

【 0 0 3 9 】

第2工程において、好ましくは水和硫化水素ナトリウムでの、式(XII)の化合物の還元により、1,2-ジアミン化合物(XIII)を生じせしめる。

【 0 0 4 0 】

【 化 2 0 】



(XII)

(XIII)

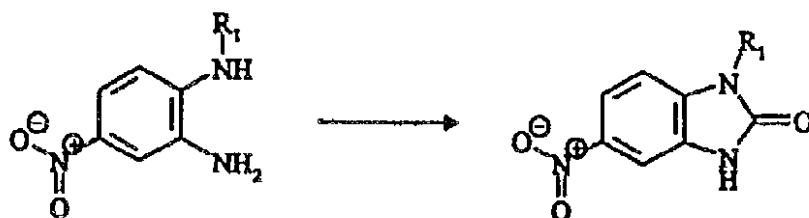
20

【 0 0 4 1 】

第3工程において、好ましくはホスゲン、クロロギ酸エステルまたは尿素での、式(XIII)の化合物の環化により、1,3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン化合物を生じせしめる。

【 0 0 4 2 】

【 化 2 1 】



(XIII)

(XIV)

40

【 0 0 4 3 】

ここで、R₁は上記に定義された通りである。

【 0 0 4 4 】

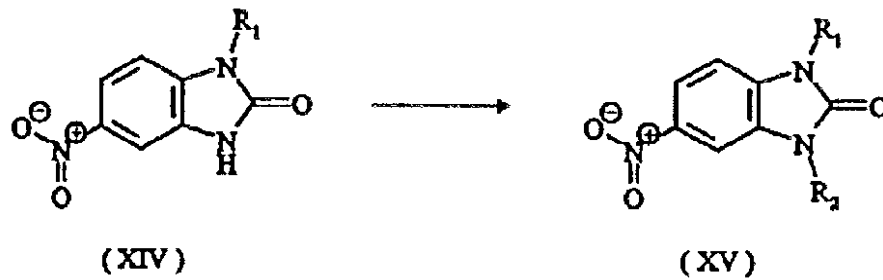
四置換トリフェンジオキサジン化合物を製造するために必要とされる二置換中間体は、例えば、好ましくはそれぞれジアルキルスルフェート、アルキルブロミドもしくはアルキルヨードまたはベンジルブロミドもしくはベンジルクロリドを用いて、式(XIV)（ここで、R₁は上記に定義された通りである）の化合物をN-アルキル化して式(XV)の

50

化合物を生じせしめることにより得られ得る。

【 0 0 4 5 】

【 化 2 2 】



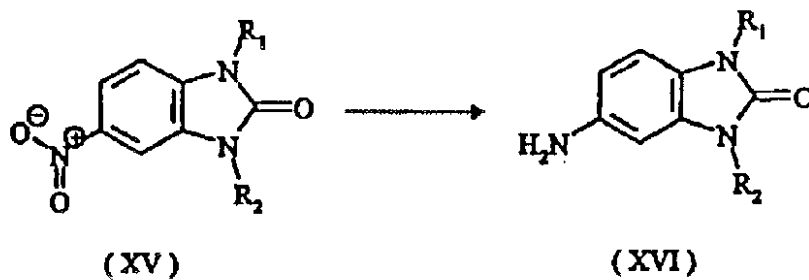
10

【 0 0 4 6 】

更なる工程において、式 (X V) のニトロ化合物は、好ましくはベシヤンの方法により、還元されて式 (X V I) のアミノ化合物を生じせしめる。

【 0 0 4 7 】

【 化 2 3 】



20

【 0 0 4 8 】

ここで、 R_1 および R_2 は上記に定義された通りである。

【 0 0 4 9 】

式 (X V I a) の化合物は、例えば、式 (X I I I) の化合物をシュウ酸またはシュウ酸

30

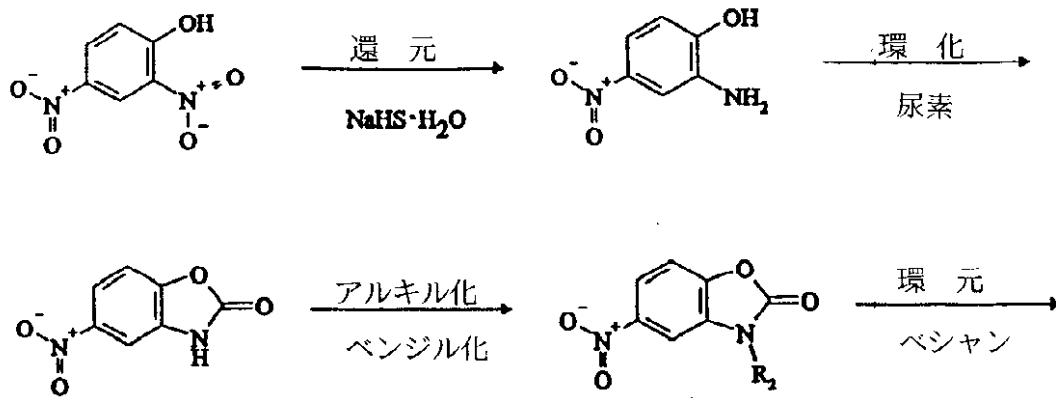
エステルで環化することにより得られ得る。

【 0 0 5 0 】

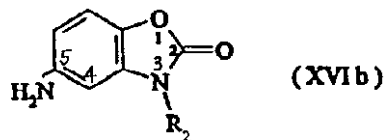
式 (X V I b) の化合物 (5 - アミノベンゾオキサゾロン) は、好ましくは、次の工程からなる方法により製造される。

【 0 0 5 1 】

【 化 2 4 】



10



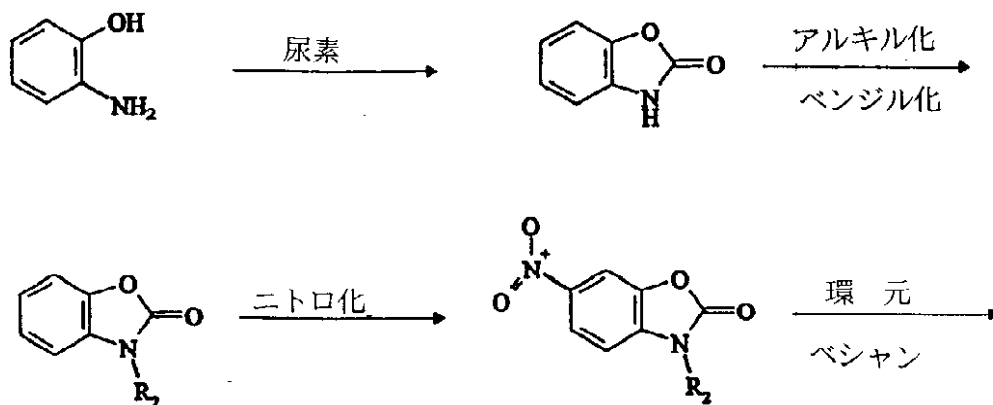
【 0 0 5 2 】

式 (XVIc) の化合物 (6 - アミノベンゾオキサゾロン) は、例えば、次の工程からなる方法により製造され得る。

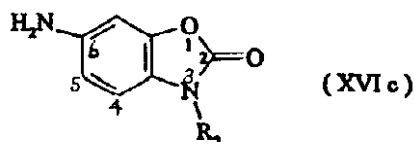
20

【 0 0 5 3 】

【 化 2 5 】



30



40

【 0 0 5 4 】

角度を成して縮合された環を有する化合物は、異性置換を有する出発化合物例えば 2, 4 - ジニトロアニリンの代わりに 3, 4 - ジニトロアニリンを用いて同様な方法により製造され得る。

【 0 0 5 5 】

本発明による式 (I) のトリフェンジオキサジン化合物は、顔料として用いられる。

【 0 0 5 6 】

顔料それら自体が溶解されない有機溶媒中で高温例えば 60 ~ 200 特に 70 ~ 150

50

好ましくは75～100にて粗製顔料を後処理することが、顔料性を更に改善させるためにしばしば用いられ得る。後処理は、好ましくは、摩砕または混練操作と組み合わせられる。

【0057】

本発明による顔料は、ポリマー組成物（プラスチックまたは合成樹脂からなる溶媒不含のおよび溶媒含有の組成物を意味する）の着色に対して優秀的に適合する（ビスコースもしくはセルロースアセテートの回転染色のために、またはポリアミド、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニルクロリド、ゴムおよび合成皮革のようなプラスチックを着色するために、油性または水性ペイントにて、様々な種類の塗料にて）。それらはまた、グラフィック工業用印刷インキにおいて、製紙用パルプの着色のために、布のコーティングのためにまたは顔料捺染のために用いられ得る。

10

【0058】

生じた着色物は、それらの顕著な熱、光および天候堅牢性、耐薬品性、着色強度および非常に良好な施用性（例えば、それらの結晶化耐性および分散耐性）のために並びに特に移行、ブリージング、上塗りおよび溶媒に対するそれらの耐性のために卓越している。

【0059】

加えて、本発明の顔料はまた、一成分または二成分粉末トナー（一成分または二成分現像剤としても知られている）、磁性トナー、液状トナー、重合トナーおよび更に特殊トナーのような電子写真のトナーおよび現像剤中の着色剤として適している（文献「エル・ビー・シャイン，“電子写真および現像物理学”，スプリングー・シリーズ・イン・エレクトロフィジックス（Springer Series in Electrophysics）14，スプリングー・フェアラーク，第2版，1992」）。

20

【0060】

典型的なトナーバインダーは、個々にまたは組合わせにてのスチレン、スチレン-アクリレート、スチレン-ブタジエン、アクリレート、ポリエステルおよびフェノールエポキシ樹脂、ポリスルホン、ポリウレタンのような付加重合、重付加および重縮合樹脂、およびまたポリエチレンおよびポリプロピレンであり、しかしてそれらの中にまたはそれらに電荷調整剤、ロウまたは流動助剤のような更なる成分が存在し得または引き続いて添加され得る。

【0061】

本発明の顔料の更なる応用分野は、例えば金属、木材、プラスチック、ガラス、セラミック、コンクリート、布材、紙またはゴムから作られた物品の表面を塗装するために用いられる粉末および粉末塗料特に摩擦電氣的にまたは電気運動学的に吹き付けられる粉末塗料中の着色剤としての使用である（「ジェイ・エフ・ヒューズ，“エレクトロスタティクス・パウダー・コーティング（Electrostatics Powder Coating）”，リサーチ・スタディーズ・プレス，ジョン・ウィリー・アンド・サンズ，1984」）。

30

【0062】

用いられる粉末塗料用樹脂は、典型的には、慣用の硬化剤と一緒に用いられるエポキシ樹脂、カルボキシルおよびヒドロキシル含有ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂およびアクリル樹脂である。樹脂の組合わせもまた用いられる。例えば、エポキシ樹脂は、しばしば、カルボキシルおよびヒドロキシル含有ポリエステル樹脂と組み合わせて用いられる。典型的な硬化剤成分（樹脂系に依存する）の例は、酸無水物、イミダゾール並びにジシアンジアミドおよびその誘導体、ブロックイソシアネート、ビスアシルウレタン、フェノール樹脂およびメラミン樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、オキサゾリン、並びにジカルボン酸である。

40

【0063】

本発明の顔料は更に、インキジェット用インキ（水性および非水性の両方）中のおよびホットメルト法に従って施されるインキ中の着色剤として適している。

【0064】

50

【実施例】

以下の実施例において、部および百分率は重量による。温度は、摂氏度で示されている。

1 容量部は、1 重量部の水の容量に相当する。

【0065】

実施例 1

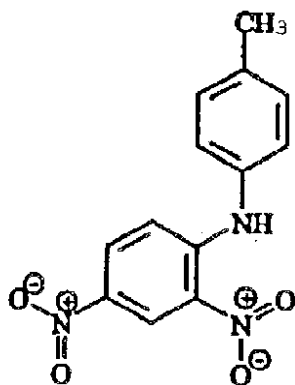
1 - p - トリル - 1 , 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンの誘導体

a) 2 , 4 - ジニトロフェニル - p - トリルアミン

310 部の 2 , 4 - ジニトロクロロベンゼン (98 %) を 1250 部のエタノール中に懸濁し、そしてこの懸濁液を 50 に加熱する。325 部のパラ - トルイジンを、1 . 5 時間かけて添加する。この混合物を還流下で 2 時間加熱しそして熱いうちに濾過し、そしてこの固体生成物を 400 部の熱アルコールで洗浄する。これを次いで、塩化物不含になるまで水で洗浄する。80 における減圧下での乾燥により、406 部の次の式の化合物の赤橙色針状結晶が得られる。

【0066】

【化 26】



【0067】

収率： 99 %

融点： 133 . 6

I R (K B r) : 3313 - 1622 - 1609 - 1581 - 1519 - 1335 c m⁻¹

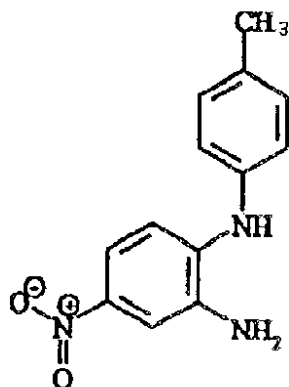
M S (m / e) : 273 - 256 - 229 - 226 - 210 - 196 - 180 - 168 - 152 - 139 - 127

b) 4 - ニトロ - N - 1 - p - トリル - 1 , 2 - ジアミノベンゼン

382 部の 2 , 4 - ジニトロフェニル - p - トリルアミンを 1600 部のエタノール中に懸濁し、そしてこの懸濁液を 55 に加熱する。300 部の水中の 162 部の硫化水素ナトリウム水和物の溶液を、2 時間かけて滴加する。この混合物を引き続いて還流下で 2 時間攪拌しそして次いで室温に冷却しそして濾過し、そして濾過ケーキを 600 部のアルコールおよび 3000 部の水で洗浄する。80 における減圧下での乾燥により、284 部の次の式の化合物の暗赤色結晶が得られる。

【0068】

【化 27】



10

【 0 0 6 9 】

収率： 83 %

融点： 156 . 2

IR (KBr) : 3428 - 1587 - 1549 - 1478 - 1284 cm^{-1} H - N

MR (DMSO) : : 2.25 (s, CH_3) - 5.37 (s, NH_2) - 6.93 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, H - C6) - 7.05 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, 2H - Cトリル) - 7.15 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, 2H - Cトリル) - 7.42 (dd, $^3J = 9 \text{ Hz}$, $^4J = 2 \text{ Hz}$, H - C5) - 7.55 (d, $^4J = 2 \text{ Hz}$, H - C3) - 7.70 (s, NH)

20

MS (m/e) : 243 - 228 - 213 - 196 - 182 - 168 - 154 - 142 - 130

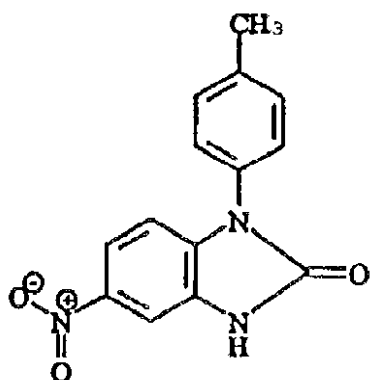
c) 5 - ニトロ - 1 - p - トリル - 1 , 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オン

221部の4 - ニトロ - N - 1 - p - トリル - 1 , 2 - ジアミノベンゼンおよび72部の尿素を、780部のo - ジクロロベンゼン中で165にて攪拌しながら4 . 5時間加熱する。この混合物を引き続いて室温に冷却しそして濾過し、そしてこの固体生成物を400部のo - ジクロロベンゼン、400部のメタノールおよび1000部の水で洗浄する。80における減圧下での乾燥により、次の式の化合物としての234部のベージュ色結晶が得られる。

【 0 0 7 0 】

30

【 化 2 8 】



40

【 0 0 7 1 】

収率： 97 %

融点： > 300

IR (KBr) : 3033 - 1725 - 1518 - 1488 - 1392 - 1343 cm^{-1}

^1H - NMR (DMSO) : : 2.40 (s, CH_3) - 7.06 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, H - C7) - 7.38 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, 2H - Cトリル) - 7.41 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, 2H - Cトリル) - 7.83 (d, $^4J = 2 \text{ Hz}$, H - C4) - 7.95 (dd, 3

50

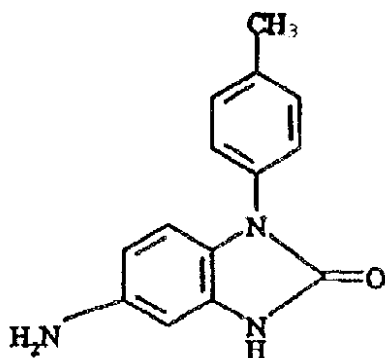
$J = 9 \text{ Hz}$, $^4J = 2 \text{ Hz}$, $\text{H} - \text{C}6$) - 11.50 (s, $\text{H} - \text{N}3$)

d) 5 - アミノ - 1 - p - トリル - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オン

84部の鉄末および14部の塩酸(36%)を、700部の水中で還流下で1時間加熱する。64部の5 - ニトロ - 1 - p - トリル - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンを7時間かけて添加し、そしてこの混合物を引き続いてこの温度にて15時間攪拌する。この混合物を次いで53部の水酸化ナトリウム水溶液(30%)でアルカリ性にし、濾過して酸化鉄を除去し、そして引き続いて200部の沸騰水で洗浄する。塩酸を添加して濾液を6.5のpHに調整し、そしてこの濾液を次いで窒素下で冷却する。沈殿した生成物を濾過し、そして120にて減圧下で乾燥する。これにより、24部の次の式の化合物のピンク色粉末が得られる。

【0072】

【化29】



【0073】

収率: 43%

融点: 245 ~ 246

IR (KBr): 3359 - 3134 - 1690 - 1637 - 1610 - 1519 - 1480 - 1396 cm^{-1}

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (DMSO): 2.34 (s, CH_3) - 4.84 (s, NH_2) - 6.24 (dd, $^3J = 9 \text{ Hz}$, $^4J = 2 \text{ Hz}$, $\text{H} - \text{C}6$) - 6.46 (d, $^4J = 2 \text{ Hz}$, $\text{H} - \text{C}4$) - 6.67 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, $\text{H} - \text{C}7$) - 7.30 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, $\text{H} - \text{C}2$, $\text{H} - \text{C}6$) - 7.35 (d, $^3J = 9 \text{ Hz}$, $\text{H} - \text{C}3$, $\text{H} - \text{C}5$) - 10.68 (s, $\text{H} - \text{N}3$)

MS (m/e): 239 - 210 - 196 - 182 - 168 - 148 - 121 e) 2, 5 - ジクロロ - 3, 6 - ビス(1 - p - トリル - 2 - オキシ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ)[1, 4]ベンゾキノ

7.4部の酢酸ナトリウムおよび21.5部の5 - アミノ - 1 - p - トリル - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンを160部のエタノール中に懸濁し、そしてこの懸濁液を60に加熱する。11.2部のクロラニルを3時間かけて添加し、そしてこの混合物を引き続いて1時間還流する。この固体生成物を熱時濾別し、そして最初に400部の沸騰エタノールでおよび次いで300部の沸騰水で洗浄する。乾燥後生成物を250部のジメチルホルムアミド中に懸濁し、この懸濁液を90にて5時間加熱しそして熱いうちに濾過し、そしてこの固体生成物を最初に500部の熱(100)ジメチルホルムアミドでおよび次いで300部の水で洗浄する。80における減圧下での乾燥により、20部の次の式の化合物の褐色粉末が得られる。

【0074】

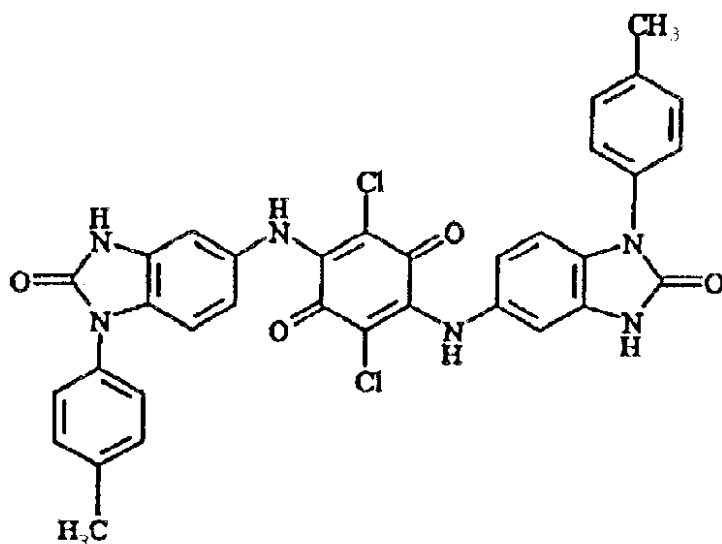
【化30】

10

20

30

40



10

【 0 0 7 5 】

収率： 69 %

融点： > 300

IR (KBr) : 3100 (1) - 1696 - 1587 - 1491 - 1385 cm⁻¹

20

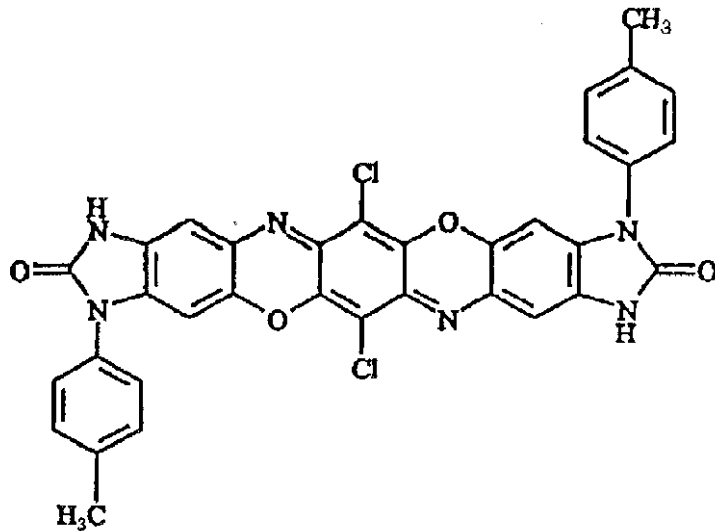
¹H - NMR (DMSO) : : 2.40 (s, CH₃) - 6.83 (d, ³J = 9 Hz, H - C6またはH - C7) - 6.89 (d, ³J = 9 Hz, H - C6またはH - C7) - 6.91 (s, H - C4) - 7.30 (d, ³J = 9 Hz, 2Hトリル) - 7.41 (d, ³J = 9 Hz, 2Hトリル) - 9.64 (s, NH) - 11.17 (s, NHCO)
 f) ジイミダゾロン (4, 5 - b : 4, 5 - m) トリフェンジオキサジン - 3, 11 - ジ - p - トリル - 6, 14 - ジクロロ - 2, 10 - ジオン

180部の硫酸(92%)を5に冷却し、そして17部の2, 5 - ジクロロ - 3, 6 - ビス(1 - p - トリル - 2 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ) - [1, 4] - ベンゾキノンを30分かけて添加する。次いで6.1部の活性二酸化マンガン(88%)を3時間かけて添加し、そしてこの混合物を引き続いて室温にて12時間加熱する。この混合物を、冷却しながら27部の水を添加することにより80%に希釈する。過剰の二酸化マンガン、1.2部の過酸化水素(30%)を用いて破壊する。生成物をポリプロピレンフィルターにて濾別し、最初に250部の硫酸(80%)でおよび次いで250部の硫酸(50%)で洗浄し、そして引き続いて水で洗浄して硫酸塩不含にする。80における減圧下での乾燥により、12.9部の次の式の化合物のメタリックグリーン色粉末が得られる。

30

【 0 0 7 6 】

【化31】



10

【 0 0 7 7 】

収率： 7 7 %

融点： > 3 0 0

I R (K B r) : 3 0 1 9 (1) - 1 7 1 2 - 1 6 4 7 - 1 5 6 2 - 1 4 8 0 - 1 3 0 9 - 1 2 6 3 c m ⁻¹

20

微量分析：

計算 C 6 3 . 0 7、H 3 . 1 1、N 1 2 . 9 8、C l 1 0 . 9 5、O 9 . 8 8

実験 C 6 2 . 6、H 3 . 2、N 1 3 . 0、C l 1 1 . 2、O 1 0 . 0

実施例 1 に記載された方法を用いて、同様な 1 , 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンの更なる誘導体が、実施例 2 および実施例 3 に例示されているように製造され得る。

【 0 0 7 8 】

実施例 2

1 - (4 - メトキシフェニル) - 1 , 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンの誘導体a) 2 , 4 - ジニトロフェニル - (4 - メトキシフェニル) アミン

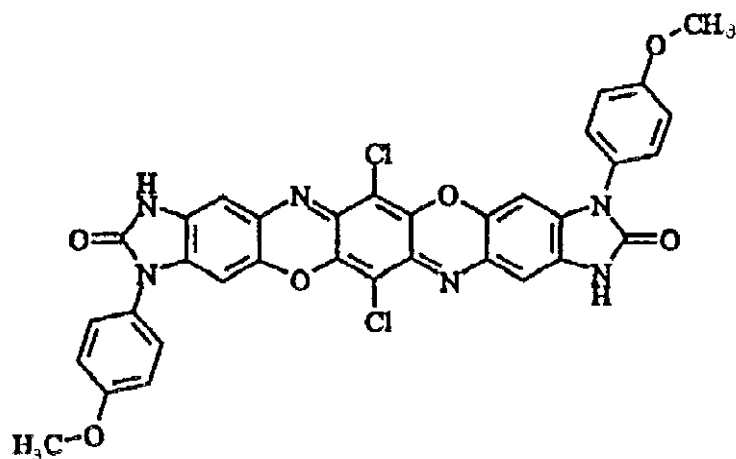
30

b) N - 1 - (4 - メトキシフェニル) - 4 - ニトロ - 1 , 2 - ジアミノベンゼンc) 1 - (4 - メトキシフェニル) - 5 - ニトロ - 1 , 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンd) 5 - アミノ - 1 - (4 - メトキシフェニル - 1 , 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンe) 2 , 5 - ジクロロ - 3 , 6 - ビス (4 - メトキシフェニル - 2 - オキシ - 1 , 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ) [1 , 4] ベンゾキノン
f) 次の式で示されるジイミダゾロン (4 , 5 - b : 4 , 5 - m) トリフェンジオキサジン - 3 , 1 1 - ジ (4 - メトキシフェニル) - 6 , 1 4 - ジクロロ - 2 , 1 0 - ジオン

【 0 0 7 9 】

40

【 化 3 2 】



10

【 0 0 8 0 】

収率： 70 %

融点： > 300

IR (KBr) : 3437 (1) - 1702 - 1515 - 1479 - 1313 - 1257 cm^{-1}

20

^1H -NMR (DMSO + NaOD) : : 2.76 および 2.92 (s, CH_3) - 6.87 (s, H-Car) - 7.01 および 7.36 (d, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, 2H - C_{PhOMe}) - 7.03 (s, H-Car) - 7.05 および 7.38 (d, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, 2H - C_{PhOMe})

実施例 3

1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンの誘導体

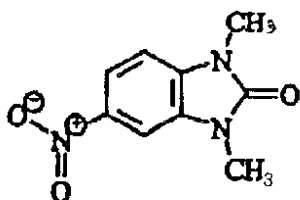
a) 1, 3 - ジメチル - 5 - ニトロ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オン

90 部の 5 - ニトロ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オンを 500 部の水酸化ナトリウム水溶液 (30 %) 中に懸濁し、そしてこの懸濁液を 53 に加熱する。161 部のジメチルスルフェートを 12 時間かけて滴加し、しかしてこの間に温度は 70 に上昇する。この混合物を室温に冷却しそして濾過し、そしてこの固体生成物を洗浄して中性にする。80 における減圧下での乾燥により、99 部の次の式の化合物のベージュ色粉末が得られる。

30

【 0 0 8 1 】

【 化 3 3 】



40

【 0 0 8 2 】

収率： 96 %

融点： 206.3

^1H -NMR (DMSO) : : 3.35 (s, CH_3) - 3.37 (s, CH_3) - 7.28 (d, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, H-C7) - 7.98 (d, $^4\text{J} = 2\text{ Hz}$, H-C4) - 8.00 (dd, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 2\text{ Hz}$, H-C6)

b) 5 - アミノ - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 2 - オン

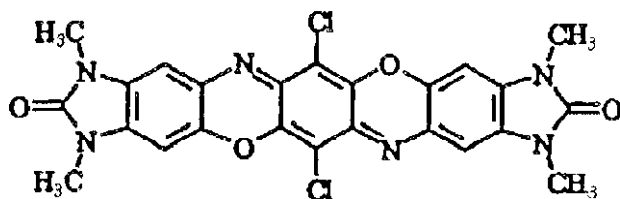
50

c) 2, 5 - ジクロロ - 3, 6 - ビス (1, 3 - ジメチル - 2 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ) [1, 4] ペンゾキノ

d) 次の式で示される ジイミダゾロン (4, 5 - b : 4, 5 - m) トリフェンジオキサジン - 1, 3, 9, 11 - テトラメチル - 6, 14 - ジクロロ - 2, 10 - ジオン

【 0 0 8 3 】

【 化 3 4 】



10

【 0 0 8 4 】

収率： 41 %

融点： > 300

微量分析：

計算 C 55.08、H 3.08、Cl 13.55、N 16.06、O 12.23 実験 C 54.9、H 3.3、Cl 13.3、N 16.1、O 12.4

20

実施例 4

非対称誘導体

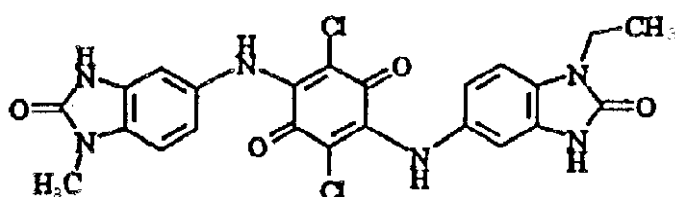
a) 2, 5 - ジクロロ - 3 - (1 - エチル - 2 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ) - 6 - (1 - メチル - 2 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ) [1, 4] ペンゾキノ

12部の酢酸ナトリウムおよび15部のクロラニルを200部のエタノール中に懸濁し、そしてこの懸濁液を53に加熱する。10.6部の5-アミノ-1-エチル-1,3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オンを1時間かけて添加し、そしてこの混合物を引き続いて還流下で1時間加熱する。次いで更に12部の酢酸ナトリウムを添加し、そして次いで9.8部の5-アミノ-1-メチル-1,3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オンを添加する。この混合物を還流下で10時間攪拌し、次いで固体生成物を熱いうちに濾別し、そして400部の沸騰エタノールでおよび次いで500部の沸騰水で洗浄する。乾燥後24部の生成物を200部のジメチルホルムアミド中に懸濁し、この懸濁液を100にて4時間加熱しそして熱いうちに濾過し、そしてこの固体生成物を600部の熱(100)ジメチルホルムアミドでおよび次いで500部の水で洗浄する。80における減圧下での乾燥により、16部の次の式の化合物の褐色粉末が得られる。

30

【 0 0 8 5 】

【 化 3 5 】



40

【 0 0 8 6 】

収率： 53 %

融点： > 300

IR (KBr) : 3250 - 2978 - 1703 - 1595 - 1574 - 1501 - 1485 cm⁻¹

50

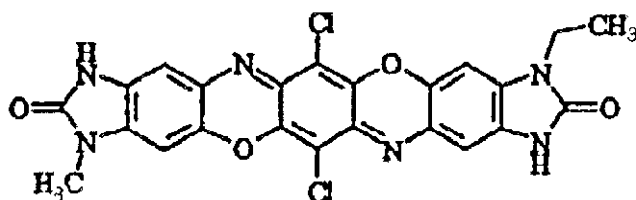
^1H -NMR (DMSO, 120) : : 1.21 (t, $^3\text{J} = 6\text{ Hz}$, CH_3) - 3.31 (s, NCH_3) - 3.83 (q, $^3\text{J} = 6\text{ Hz}$, NCH_2) - 6.84 (m, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 2\text{ Hz}$, H-C4, H-C4, H-C6, H-C6) - 7.03 (d, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, H-C7) - 7.09 (d, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, H-C7) - 9.61 (s, H-N5, H-N5) - 10.86 (s, N-H3) - 10.88 (s, H-N3)

b) ジイミダゾロン (4, 5 - b : 4, 5 - m) トリフェンジオキサジン - 3 - エチル - 11 - メチル - 6, 14 - ジクロロ - 2, 10 - ジオン

150部の硫酸(92%)を5に冷却し、そして15.4部の2, 5 - ジクロロ - 3 - (1 - エチル - 2 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ) - 6 - (1 - メチル - 2 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロベンゾイミダゾール - 5 - イルアミノ) - [1, 4] - ベンゾキノンを30分かけて添加する。次いで7.1部の活性二酸化マンガン(88%)を3時間かけて添加し、そしてこの混合物を引き続いて室温にて18時間加熱する。この混合物を、冷却しながら22部の水を添加することにより80%に希釈する。過剰の二酸化マンガン、1.4部の過酸化水素(30%)を用いて破壊する。この混合物をポリプロピレンフィルターにて濾過し、そしてこの固体生成物を250部の硫酸(80%)でおよび次いで250部の硫酸(50%)で洗浄し、そして引き続いて水で洗浄して硫酸塩不含にする。80における減圧下での乾燥により、10部の次の式で示される化合物のメタリックグリーン色粉末が得られる。

【0087】

【化36】



【0088】

収率 : 66%

融点 : > 300

IR (KBr) : 3086 - 3000 - 1698 - 1646 - 1560 - 1485 - 1321 cm^{-1}

微量分析 :

計算 C 54.22、H 2.75、O 12.57

実験 C 54.0、H 2.9、O 12.7

使用例 1

4部の下記の表に記載されている顔料を、60パーセント強度溶液のブタノール中ココアルデヒド - メラミン樹脂溶液50部、キシレン10部およびエチレングリコールモノエチルエーテル10部の混合物96部と共にボールミル中で24時間摩砕する。

【0089】

生じた分散体をアルミニウムシート上に吹き付け、空気中で30分間放置して乾燥し、そして次いで120にて30分間焼き付けた。下記の表に特記されている色の、非常に良好な移染耐性およびまた良好な光および天候安定性を有する塗膜がもたらされる。

【0090】

使用例 2

0.1%着色PVCフィルムの作製の例(1:5の有色顔料対白色顔料の配合物) :

同量部のジオクチルフタレートおよびジブチルフタレートから成る可塑剤混合物16.5部を、0.05部の下記の表に記載されている顔料および0.25部の二酸化チタンと混

合する。次いで、33.5部のポリビニルクロリドを添加する。

【0091】

この混合物を二本ロール練り機にて10分間摩擦ロール練りし、しかしてその際生じたシートは連続的にスパチュラで切断されそして一緒にロール練りされる。該ロール練り機において、一方のロールは40°の温度に保持されそして他方のロールは140°の温度に保持される。この混合物を引き続いてシート形態にて取り去り、そして2枚の磨き金属板の間で160°にて5分間プレスする。これにより、高い輝度および非常に良好な移染耐性および光耐性を有する着色PVCフィルムが得られる。

【0092】

【表1】

10

表

顔料の実施例	使用例1における色	使用例2における色
1 f	紫色	紫色
2 f	紫色	紫色
3 d	赤紫色	赤紫色
4 b	紫色	紫色

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 17/00 (2006.01) C 0 9 D 17/00

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ペーター・ケンプター

ドイツ国、デー - 6 5 8 1 2 ・バート・ゾーデン、ドロツセルベーク・1 1

(72)発明者 バンシー・ラル・カウル

スイス国、ツエー・ハー - 4 1 0 5 ・ビール - ベンケン、ブルクカツケルシュトラッセ・4 8

(72)発明者 パトリック・ボーグラン

フランス国、エフ - 6 8 1 7 0 ・リクスアイム、リュ・ドクトル・アルベール・シュバイツェル、
1 9

審査官 宮田 和彦

(56)参考文献 特許第3 7 0 5 8 3 7 (J P , B 2)

特開平0 7 - 1 9 6 6 6 3 (J P , A)

特開昭6 1 - 1 4 1 7 6 4 (J P , A)

特開平0 7 - 3 3 1 0 9 8 (J P , A)

特開昭5 8 - 0 8 4 8 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09B 19/02

C07D

CA/REGISTRY(STN)