



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 29 006 T2** 2006.05.11

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 120 421 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 29 006.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 110 507.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 498/22** (2006.01)
C09B 19/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

19747175 24.10.1997 DE

(73) Patentinhaber:

Clariant Finance (BVI) Ltd., Tortola, VG

(74) Vertreter:

Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI

(72) Erfinder:

Boeglin, Patrick, 67541 Ostwald, FR; Kaul, Bansi Lal, 4105 Biel-Benken, CH; Kempster, Peter, 65812 Bad Soden, DE

(54) Bezeichnung: **Triphendioxazinverbindungen**

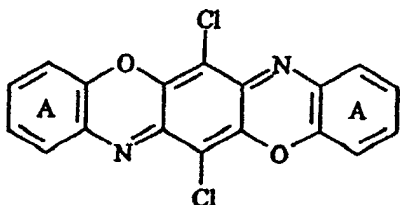
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue chlorhaltige Triphendioxazinverbindungen und deren Verwendung als Pigmente. Die Erfindung betrifft ferner ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser Triphendioxazinverbindungen.

[0002] In der GB 2284427 A werden chlorhaltige, symmetrisch disubstituierte Triphendioxazinverbindungen der folgenden allgemeinen Formel



beschrieben, wobei

die mit A bezeichneten Kerne linear oder angular anellierte Ringe mit Restgliedern unter anderem der Formeln $-NR_1-(CO)_m-NH-$ und $-CR_1=CH-CO-NH-$ tragen, wobei R_1 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, und m 1 oder 2 bedeutet.

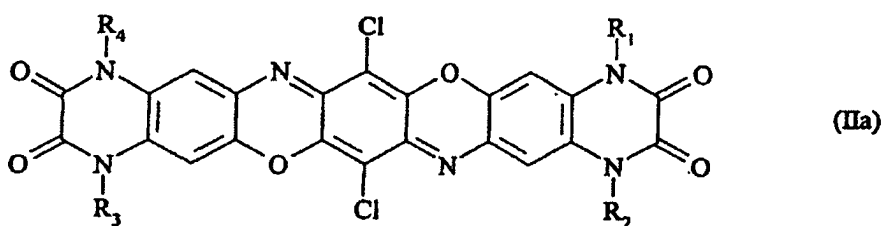
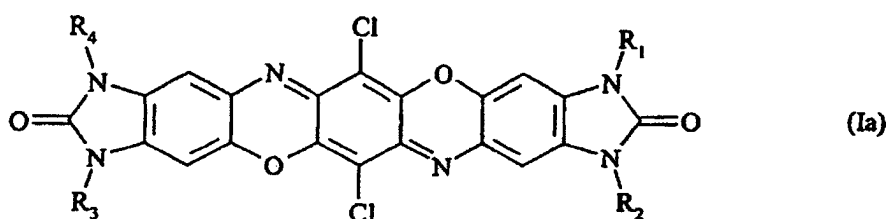
[0003] Das in GB 2284427 A offenbarte Herstellungsverfahren geht von Vorprodukten, d.h. Aminoverbindungen aus, die in ortho-Stellung durch eine Alkoxygruppe substituiert sind und nur durch eine relativ aufwendige Synthese erhältlich sind. Die in GB 2284427 A offenbarten Pigmente sind nur schwer zu dispergieren und nicht leicht in eine pigmentäre Form zu überführen.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es, neue Pigmente mit hoher Lösungsmittel-, Migrations- und Lichtechtheit zur Verfügung zu stellen, die gute Thermostabilitäten und eine hohe Farbkraft aufweisen und sich auch leicht dispergieren bzw. in die pigmentäre Form überführen lassen.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Pigmente anzugeben, das von leicht zugänglichen Vorprodukten ausgeht.

[0006] Gelöst wird die Aufgabe durch die neuen Triphendioxazinverbindungen gemäss Anspruch 1 und deren Verwendung als Pigmente gemäss Anspruch 3.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa)



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für einen C_{1-8} Alkylrest oder einen C_{5-6} Cycloalkylrest stehen.

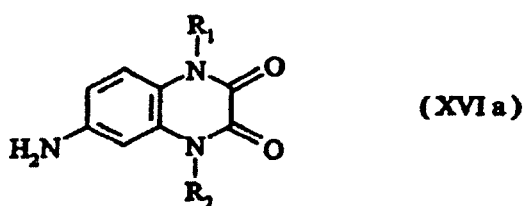
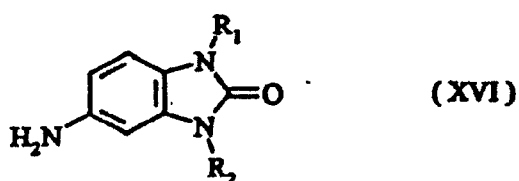
[0008] Angesichts der Tatsache, dass nur Verbindungen mit Wasserstoffsubstituenten in der Lage sind, die für die pigmentären Eigenschaften wohl erforderlichen Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, ist es überraschend, dass auch tetrasubstituierte Verbindungen pigmentäre Eigenschaften besitzen.

[0009] Die Substituenen R_1 , R_2 , R_3 und R_4 stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für einen Methylrest, einen Ethylrest, einen n- oder i-Propylrest, einen n-, i-, sek.- oder tert.-Butylrest oder einen Cyclohexylrest.

[0010] Bevorzugte symmetrische tetrasubstituierte Verbindungen sind die durch Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl und n-, i-, sek.- oder tert.-Butyl vierfach substituierten Verbindungen.

[0011] In bevorzugten asymmetrisch tetrasubstituierten Verbindungen sind die Bedeutungen von R_1 und R_2 aus der Gruppe der Reste Methyl, Ethyl, Propyl (n- oder i-) oder Butyl (n-, i-, sek.- oder tert.-) ausgewählt und R_3 und R_4 können beliebige der obengenannten Bedeutungen haben.

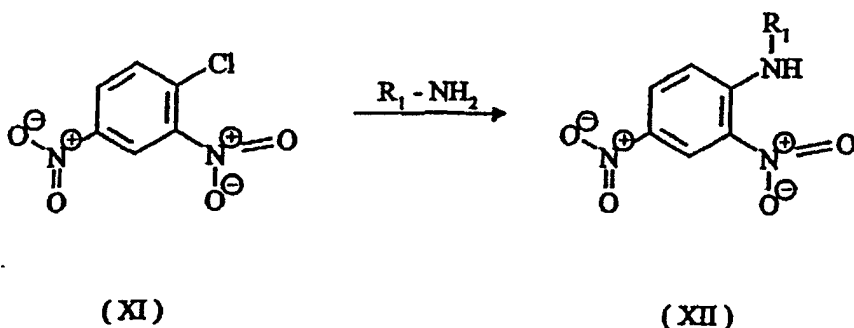
[0012] Es wurde gefunden, dass auch Aminoverbindungen, die in ortho-Stellung nicht substituiert sind, als Vorprodukte geeignet sind, sofern die der Umsetzung mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon (Chloranil) folgende Cyclisierung mit Braunstein (Mangandioxid) und beispielsweise 80 bis 100%iger und vorzugsweise 90 bis 95%iger konzentrierter Schwefelsäure erfolgt. Zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formeln (Ia) und (IIa) gemäss der Erfindung erfolgt nach der Umsetzung von 1 mol Chloranil mit 2 mol einer Verbindung der allgemeinen Formeln (XVI) und (XVIa)



wobei R_1 und R_2 die obengenannte Bedeutung haben, als Verfahrensschritt die mit Braunstein (MnO_2) und beispielsweise 80 bis 100%iger und vorzugsweise 90 bis 95%iger konzentrierter Schwefelsäure durchgeführte Cyclisierung.

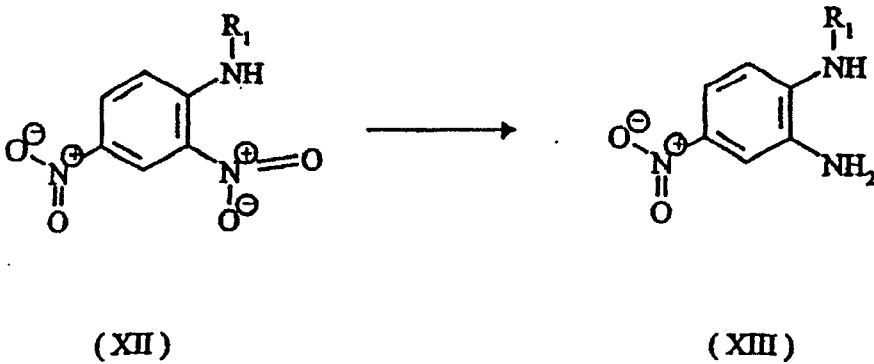
[0013] Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass von Vorprodukten (XVI) und (XVIa) ausgegangen werden kann, die im Gegensatz zu den Aminoverbindungen, die in ortho-Stellung eine Alkoxygruppe tragen, relativ leicht zugänglich sind. So sind beispielsweise Verbindungen der Formel (XVI) nach einem Verfahren mit den folgenden Schritten erhältlich:

[0014] In einem ersten Schritt wird 2,4-Dinitrochlorbenzol (XI) mit dem entsprechenden primären Amin zum N-substituierten 2,4-Dinitroanilin (XII)



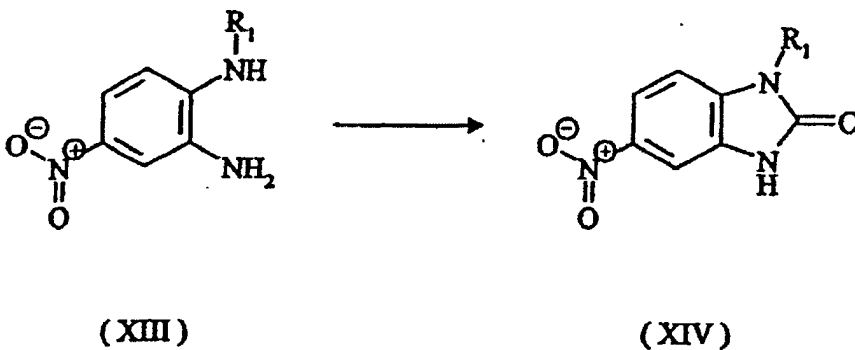
umgesetzt.

[0015] In einem zweiten Schritt wird die Verbindung der Formel XII vorzugsweise mit hydratiertem Natriumhydrogensulfid zur 1,2-Diamin-Verbindung (XIII)

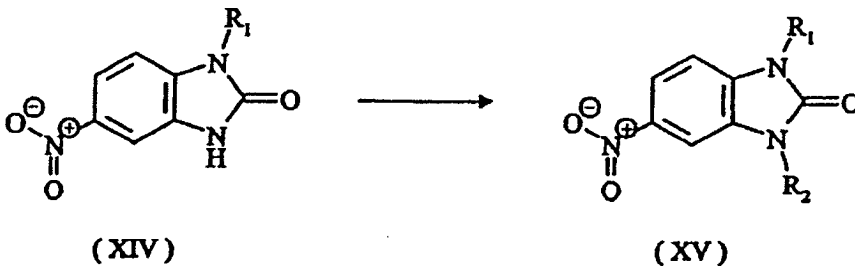


reduziert.

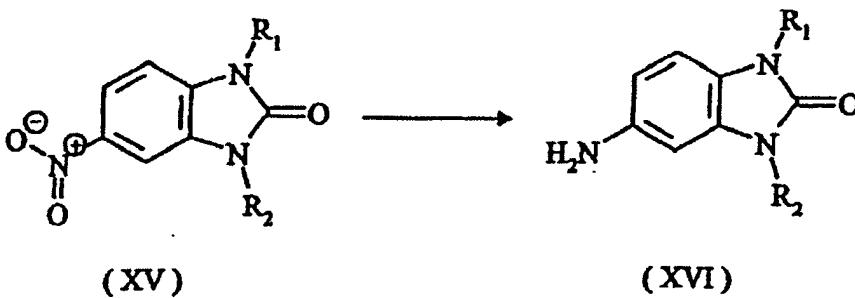
[0016] In einem dritten Schritt erfolgt die Cyclisierung einer Verbindung der Formel (XIII) vorzugsweise mit Phosgen, Chlorameisensäureester oder Harnstoff zur 1,3-Dihydrobenzimidazol-2-on-Verbindung



[0017] Die Herstellung des zur Herstellung der tetrasubstituierten Triphendioxazin-Verbindungen benötigten disubstituierten Vorprodukts erfolgt beispielsweise durch N-Alkylierung der Verbindung der Formel (XIV), in der R₁ die obengenannte Bedeutung hat, vorzugsweise unter Verwendung von Dialkylsulfat, Alkylbromid oder Alkyljodid bzw. Benzylbromid oder Benzylchlorid zur Verbindung der Formel (XV)



[0018] In einem weiteren Schritt wird die Nitroverbindung der Formel (XV) vorzugsweise nach Béchamp zur Aminoverbindung der Formel (XVI)



reduziert, wobei R₁ und R₂ die obengenannte Bedeutung haben.

[0019] Verbindungen der Formel (XVIa) sind beispielsweise durch Cyclisierung der Verbindung der Formel (XIII) mit Oxalsäure oder Oxalsäureester erhältlich.

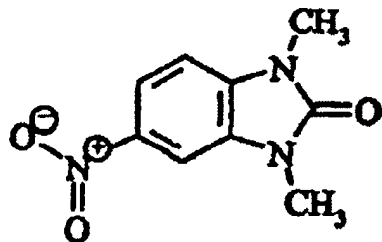
- [0020]** Triphendioxazinverbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa) gemäss der Erfindung dienen als Pigmente.
- [0021]** Durch eine Nachbehandlung der Rohpigmente in organischen Lösungsmitteln, in denen die Pigmente selbst nicht gelöst werden, und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C und vorzugsweise bei 75 bis 100°C, können die Pigmenteigenschaften oft verbessert werden. Die Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.
- [0022]** Die erfindungsgemässen Pigmente eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie und lösungsmittelhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viskose- oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Kunststoffen, beispielsweise Polyamid, Polyethylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassenfärbung, für die Beschichtung von Textilien oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.
- [0023]** Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristallisierbarkeit und Dispergierechtheit oder insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittellechtheit aus.
- [0024]** Des weiteren eignen sich die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pigmente auch als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie zum Beispiel Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie weiteren Spezialtonern (Lit.: L. B. Schein, "Electrophotography and Development Physics"; Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2. Ausgabe, 1992).
- [0025]** Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, und Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fliesshilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.
- [0026]** Ein weiteres Anwendungsgebiet der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pigmente ist ihre Verwendung als Farbmittel in Pulvern und Pulverlacken, insbesondere triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen (J. F. Hughes, "Electrostatics Powder Coating", Research Studies Press, John Wiley & Sons, 1984).
- [0027]** Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole und Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.
- [0028]** Ausserdem eignen sich die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pigmente als Farbmittel in Ink-jet-Tinten, auf wässriger und nichtwässriger Basis, sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten.
- [0029]** In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Ein Volumenteil entspricht dem Volumen eines Gewichtsteils Wasser.

BEISPIEL 1

Derivate des 1,3-Dimethyl-1,3-dihydrobenzimidazol-2-ons

a) 1,3-Dimethyl-5-nitro-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on

90 Teile 5-Nitro-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on werden in 500 Teilen 30%iger Natronlauge suspendiert und auf 53°C erhitzt; 161 Teile Dimethylsulfat werden über 12 Stunden hinzugegeben, wobei die Temperatur auf 70°C steigt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert und das feste Produkt neutral gewaschen. Nach dem Trocknen bei 80°C im Vakuum erhält man 99 Teile eines beige Pulvers einer Verbindung der folgenden Formel:



Ausbeute: 96%

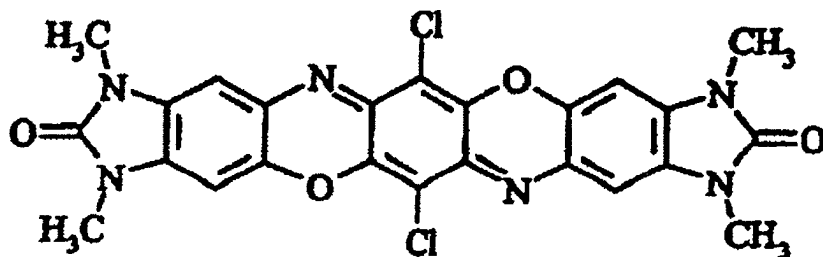
Schmelzpunkt: 206,3°C

¹H-NMR (DMSO): δ: 3,35 (s, CH₃) – 3,37 (s, CH₃) – 7,28 (d, ³J = 9 Hz, H-C7) – 7,98 (d, ⁴J = 2 Hz, H-C4) – 8,00 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = H-C6)

b) 5-Amino-1,3-dimethyl-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on

c) 2,5-Dichlor-3,6-bis(1,3-dimethyl-2-oxo-1,3-dihydrobenzimidazol-5-ylamino)-[1,4]benzochinon

d) Diimidazon(4,5-b:4',5'-m)triphendioxazin-1,3,9,11-tetramethyl-6,14-dichlor-2,10-dion
der folgenden Formel



Ausbeute: 41%

Schmelzpunkt: > 300°C

Mikroanalyse:

ber. C 55,08 H 3,08 Cl 13,55 N 16,06 O 12,23

gef. C 54,9 H 3,3 Cl 13,3 N 16,1 O 12,4

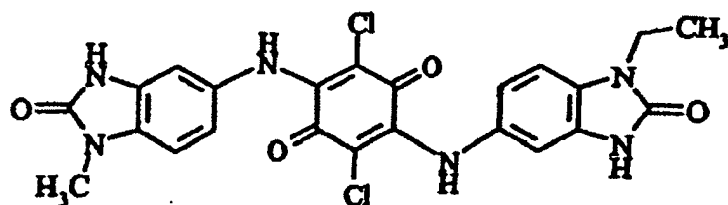
VERGLEICHSPBEISPIEL 2

Asymmetrische Derivate

a)

2,5-Dichlor-3-(1-ethyl-2-oxo-1,3-dihydrobenzimidazol-5-ylaminol-6-(1-methyl-2-oxo-1,3-dihydrobenzimidazol-5-ylamino)[1,4]benzochinon

12 Teile Natriumacetat und 15 Teile Chloranil werden in 200 Teilen Ethanol suspendiert und auf 53°C erhitzt. Nach Zugabe von 10,6 Teilen 5-Amino-1-ethyl-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on innert 1 Stunde wird das Gemisch 1 Stunde lang auf Rückfluss erhitzt. Dann wird mit weiteren 12 Teilen Natriumacetat und anschliessend mit 9,8 Teilen 5-Amino-1-methyl-1,3-dihydrobenzimidazol-2-on versetzt. Das Gemisch wird 10 Stunden lang unter Rückfluss gerührt, anschliessend das feste Produkt heiss abfiltriert und zunächst mit 400 Teilen siedendem Ethanol und anschliessend mit 500 Teilen siedendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen werden 24 Teile des Produkts in 200 Teilen Dimethylformamid suspendiert, 4 Stunden lang auf 100°C erhitzt, heiss filtriert und das feste Produkt zunächst mit 600 Teilen (100°C) heissem Dimethylformamid und anschliessend mit 500 Teilen Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°C erhält man 16 Teile eines braunen Pulvers einer Verbindung der folgenden Formel:



Ausbeute: 53%

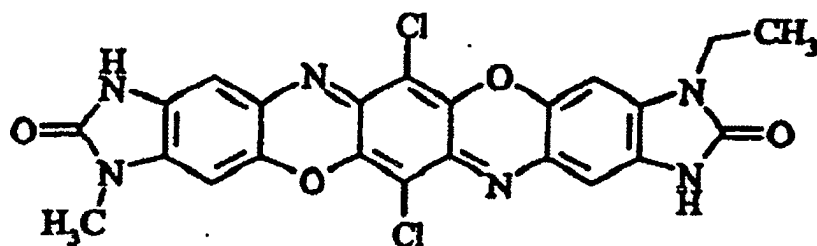
Schmelzpunkt: > 300°C

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

¹H-NMR (DMSO 120°C): δ: 1,21 (t, ³J = 6 Hz, CH₃) – 3,31 (s, NCH₃) – 3,83 (q, ³J = 6 Hz, NCH₂) – 6,84 (m, ³J = 9 Hz, ⁴J = 2 Hz, H-C4, H-C4', H-C6, H-C6') – 7,03 (d, ³J = 9 Hz, H-C7) – 7,09 (d, ³J = 9 Hz, H-C7') – 9,61 (s, H-N5, H-N5') – 10,86 (s, H-N3) – 10,88 (s, H-N3')

b) Diimidazol(4,5-b:4',5'-m)triphendioxazin-3-ethyl-11-methyl-6,14-dichlor-2,10-dion

150 Teile 92%iger Schwefelsäure werden auf 5°C gekühlt und mit 15,4 Teilen 2,5-Dichlor-3-(1-ethyl-2-oxo-1,3-dihydrobenzimidazol-5-ylamino)-6(1-methyl-2-oxo-1,3-dihydrobenzimidazol-5-ylamino)-[1,4]-benzochinon innert 30 Minuten versetzt. Anschliessend werden innert 3 Stunden 7,1 Teile aktivierter Braunstein (88%) zugegeben und das Gemisch anschliessend 18 Stunden lang auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Zugabe von 22 Teilen Wasser wird das Gemisch unter Kühlen auf 80% verdünnt. Mit 1,4 Teilen Wasserstoffperoxid (30%) wird der überschüssige Braunstein zerstört. Das Produkt wird auf einem Polypropylenfilter abfiltriert, zunächst mit 250 Teilen 80%iger Schwefelsäure und anschliessend mit 250 Teilen 50%iger Schwefelsäure und danach mit Wasser sulfatfrei gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°C erhält man 10 Teile eines metallisch grünen Pulvers einer Verbindung der folgenden Formel:



Ausbeute: 66%

Schmelzpunkt: > 300°C

IR (KBr): 3086 – 3000 – 1698 – 1646 – 1560 – 1485 – 1321 cm⁻¹

Mikroanalyse:

ber. C 54,22 H 2,75 O 12,57

gef. C 54,0 H 2,9 O 12,7

ANWENDUNGSBEISPIEL 3

4	Teile des Pigments gemäss der folgenden Tabelle werden mit
96	Teilen einer Mischung aus
50	Teilen einer 60%igen Lösung von Kokos-Aldehyd-Melaminharzlösung in Butanol,
10	Teilen Xylol und
10	Teilen Ethylenglykolmonoethylether 24 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen.

[0030] Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt, 30 Minuten lang abgelüftet und dann 30 Minuten lang bei 120°C eingebrannt. Man erhält so einen Film einer in der folgenden Tabelle angegebenen Farbe mit sehr guter Migrierechtheit sowie guter Licht- und Wetterbeständigkeit.

ANWENDUNGSBEISPIEL 4

[0031] Beispiel für die Herstellung einer 0,1%ig gefärbten PVC-Folie (Verschnitt Buntpigment zu Weisspig-

ment 1:5):

16,5

0,05

0,25

33,5

Teile einer Weichmachermischung aus gleichen Teilen Dioctylphthalat und Dibutylphthalat werden mit Teilen des Pigments gemäss der folgenden Tabelle und mit Teilen Titandioxid gemischt. Dann werden Teile Polyvinylchlorid zugegeben.

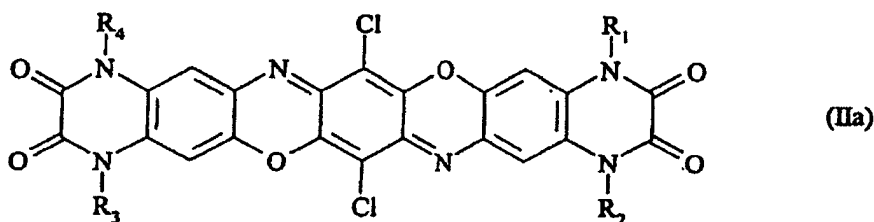
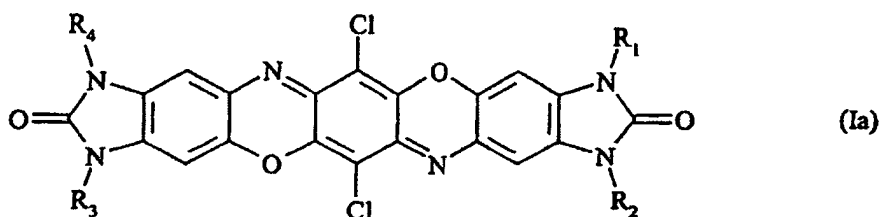
[0032] Das Gemisch wird 10 Minuten lang auf einem Zweiwalzenstuhl mit Friktion gewalzt, wobei das sich bildende Fell mit einem Spatel fortlaufend zerschnitten und zusammengerollt wird. Dabei wird die eine Walze auf einer Temperatur von 40°C und die andere auf einer Temperatur von 140°C gehalten. Anschliessend wird das Gemisch als Fell abgezogen und 5 Minuten lang bei 160°C zwischen zwei polierten Metallplatten gepresst. So erhält man eine eingefärbte PVC-Folie von hoher Brillanz und sehr guter Migrier- und Lichtehtheit.

TABELLE

Pigment aus Beispiel	Farbton in Anwendungsbeispiel 3	Farbton in Anwendungsbeispiel 4
1 d	Rotviolett	Rotviolett
2 b (Vergleich)	Violett	Violett

Patentansprüche

1. Triphendioxazinverbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa)



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für einen $C_{1,8}$ Alkylrest oder einen $C_{5,6}$ Cycloalkylrest stehen.

2. Triphendioxazinverbindungen nach Anspruch 1, bei denen R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für einen Methylrest, einen Ethylrest, einen n- oder i-Propylrest, einen n-, i-, sek.- oder tert.-Butylrest oder einen Cyclohexylrest stehen.

3. Verwendung der Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (IIa) gemäss Anspruch 1 als Pigmente.

4. Verwendung nach Anspruch 5 als Farbmittel zum Färben von Kunststoff- oder Papiermassen, als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, als Farbmittel in Ink-Jet-Tinten, als Farbmittel in der Lackindustrie, als Farbmittel für den Textildruck oder als Druckfarbe im graphischen Gewerbe.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen