

(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
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00643 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 401/04**,
C09B 25/00, C09D 11/00

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
57056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07128

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juni 2001 (22.06.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HE, Jianing** [TJ/DE];
Kranichstr. 9, 67069 Ludwigshafen (DE). **SCHRÖCK,**
Manfred [DE/DE]; Albertine-Scherer-Str. 6, 67134
Birkenheide (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 57056 Ludwigshafen (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

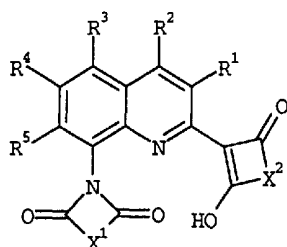
(30) Angaben zur Priorität:
100 30 780.9 29. Juni 2000 (29.06.2000) DE

(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,

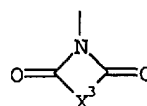
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: QUINOPHTHALONE-DERIVATIVE BASED CRYSTALLIZATION MODIFIERS

(54) Bezeichnung: KRISTALLISATIONSMODIFIKATOREN AUF DER BASIS VON CHINOPHTHALONDERIVATEN



(I)



(a)

(57) Abstract: The invention relates to quinophthalone derivatives of the general formula (I), wherein R¹, R², R³ and R⁵ independently represent hydrogen, halogen or a C₁-C₄ alkyl; R⁴ represents -SO₃H, -SO₃⁻ N⁺R⁶R⁷R⁸R⁹, -SO₂NR⁶R⁷, -CH₂NR⁶R⁷, -CH₂R¹⁰, -COOH, -COO-N⁺R⁶R⁷R⁸R⁹, -COOR¹¹, -COR¹¹, -NO₂ or C₁-C₄ alkyl; R⁶, R⁷, R⁸ and R⁹ independently represent hydrogen; C₁-C₂₂ alkyl or C₂-C₂₂ alkenyl, whose carbon chains can be interrupted by one or more groups -O-, -S-, -NR¹²-, -CO- or -SO₂- and/or which can be mono- or polysubstituted by hydroxy, halogen, aryl, C₁-C₄ alkoxy and/or acetyl; C₃-C₈ cycloalkyl, whereby the carbon skeleton can be interrupted by one more groups -O-, -S-, -NR¹²- or -CO- and/or which can be mono- or polysubstituted by hydroxy, halogen, aryl, C₁-C₄ alkoxy and/or acetyl; dehydroabietyl or aryl; R⁶ and R⁷ or R⁶, R⁷ and R⁸ together represent a 5 to 7 membered cyclic group that contains the nitrogen atom and that may contain further heteroatoms; R¹⁰ represents a group of the formula (a), R¹¹ represents one of the alkyl groups R⁶; R¹² represents hydrogen or C₁-C₄ alkyl; X¹, X² and X³ independently represent arylene that may be substituted by halogen, arylsulfonyl or -COR¹³ or -CO-C₆H₄-CO-; R¹³ represents C₁-C₃ alkyl or phenyl.

(57) Zusammenfassung: Chinophthalonderivate der allgemeinen Formel (I) mit folgender Bedeutung der Variablen: R¹, R², R³ und R⁵: unabhängig von einander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl; R⁴: -SO₃H, -SO₃⁻N⁺R⁶R⁷R⁸R⁹, -SO₂NR⁶R⁷, -CH₂NR⁶R⁷, -CH₂R¹⁰, -COOH, -COO-N⁺R⁶R⁷R⁸R⁹, -COOR¹¹, -COR¹¹, -NO₂ oder C₁-C₄-Alkyl; R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹: unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₂₂-Alkyl oder C₂-C₂₂-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹²-, -CO- oder -SO₂- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C₃-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹²- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Dehydroabietyl oder Aryl; R⁶ und R⁷ bzw. R⁶, R⁷ und R⁸ zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann; R¹⁰ einen Rest, R¹¹: einen der Alkylreste R⁶; R¹²: Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; X¹, X² und X³: unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR¹³ oder -CO-C₆H₄-CO- substituiert sein kann; R¹³: C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl.

WO 02/00643 A1



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.

(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, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

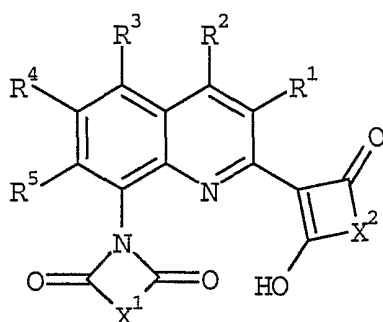
Kristallisationsmodifikatoren auf der Basis von Chinophthalonderivaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Chinophthalonderivate der allgemeinen Formel I

10

15



I

20

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 , R^3 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl;

25

R^4 $-SO_3H$, $-SO_3^-$ $N^+R^6R^7R^8R^9$, $-SO_2NR^6R^7$, $-CH_2NR^6R^7$, $-CH_2R^{10}$, $-COOH$, $-COO^-$ $N^+R^6R^7R^8R^9$, $-COOR^{11}$, $-COR^{11}$, $-NO_2$ oder C_1 - C_4 -Alkyl;

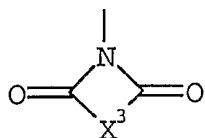
30

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{22} -Alkyl oder C_2 - C_{22} -Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$, $-NR^{12}-$, $-CO-$ oder $-SO_2-$ unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C_3 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$, $-NR^{12}-$ oder $-CO-$ unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Dehydroabietyl oder Aryl; R^6 und R^7 bzw. R^6 , R^7 und R^8 zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

40

R^{10} einen Rest

45



5

R¹¹ einen der Alkylreste R⁶;

R¹² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

10

X¹, X² und X³ unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR¹³ oder -CO-C₆H₄-CO- substituiert sein kann;

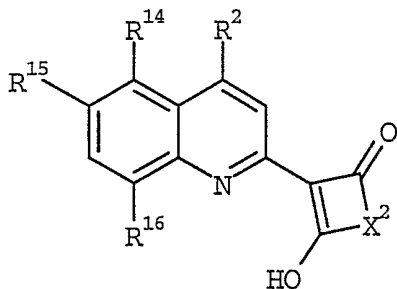
15 R¹³ C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl,

und deren Verwendung als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente.

20 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Überführung von Chinophthalonrohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform.

Schließlich betrifft die Erfindung Chinophthalonpigmente der allgemeinen Formel II

25



II

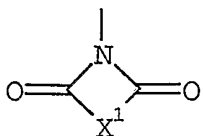
30

35 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R² Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

einer der Reste R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶, einen Rest

40



45

und die anderen Reste R^{14} bis R^{16} Wasserstoff;

X^1 und X^2 unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen,
Arylsulfonyl oder $-COR^{13}$ oder $-CO-C_6H_4-CO-$ substituiert sein
5 kann;

R^{13} C_1-C_3 -Alkyl oder Phenyl,

die isometrische Teilchenform und eine Teilchengröße von 50 bis
10 200 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von ± 20 nm
aufweisen, sowie Pigmentzubereitungen, enthaltend

A) mindestens ein Chinophthalonpigment II und

15 B) mindestens ein Chinophthalonderivat I,

und deren Verwendung zum Einfärben von Kunststoffen, Lacken,
Druckfarben, Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographi-
schen Tonern.

20

Chinophthalonpigmente stellen aufgrund ihrer Stabilität, insbe-
sondere ihrer hohen Licht- und Wetterechtheit sowie Hitzebestän-
digkeit, interessante Gelbpigmente dar. Als besonders wichtiger
Vertreter dieser Pigmentklasse sei C.I. Pigment Yellow 138 ge-
25 nannt (vgl. DE-A-17 70 960). Weitere Chinophthalonpigmente sind
in den DE-A-26 26 271, 26 38 528 und 27 06 872 beschrieben.

Bei der Synthese fallen die Chinophthalonpigmente in grobkristal-
liner Form mit sehr heterogener Teilchengrößenverteilung an. Zur
30 Überführung in eine für die Anwendung geeignete, koloristisch
wertvolle Pigmentform werden diese Rohpigmente daher üblicher-
weise einer Formierung unterzogen.

Aus der DE-A-23 57 077 ist für diesen Zweck eine Mahlung des Roh-
35 pigments und anschließende Rekristallisation des Mahlgutes in ei-
nem organischen Lösungsmittel bekannt, und in der DE-A-27 46 164
wird eine Naßmahlung in wäßriger Suspension in schnellaufenden
Rührwerkskugelmühlen durchgeführt.

40 Mit den beschriebenen Methoden wird zwar, zum Teil unter hohem
Zeitwand, eine Teilchenzerkleinerung und damit eine Verbesserung
der koloristischen Eigenschaften der Pigmente erreicht, jedoch
läßt sich die Teilchengröße der erhaltenen Pigmente nur schwer
steuern, und die Pigmente weisen in der Regel eine für eine Reihe
45 von Anwendungen, z.B. als Farbmittel in Ink-Jet-Tinten, Farbfil-

tern und elektrophotographischen Tonern, unzureichende, da zu breite Teilchengrößenverteilung auf.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteilen abzu-
5 abzu- und Chinophthalonpigmente mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften, insbesondere auch mit vorteilhaften Teilchengrößenverteilungen, bereitzustellen.

Demgemäß wurden die Chinophthalonderivate der eingangs definierten Formel I und ihre Verwendung als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente gefunden.

Bevorzugte Chinophthalonderivate I sind dem Unteranspruch zu entnehmen.

15

Außerdem wurde ein Verfahren zur Überführung von Chinophthalonroh-pigmenten in eine feinteilige Pigmentform gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Formierung des Chinophthalonroh-pigments in Gegenwart der Chinophthalonderivate I vor-
20 nimmt.

Schließlich wurden die Chinophthalonpigmente der eingangs definierten Formel II gefunden, die isometrische Teilchenform und eine Teilchengröße von 50 bis 200 nm mit einer Breite der Teil-
25 chengrößenverteilung von ± 20 nm aufweisen, sowie Pigmentzubereitungen, welche

A) mindestens ein Chinophthalonpigment II und

30 B) mindestens ein Chinophthalonderivat I

enthalten, und ihre Verwendung zum Einfärben von Kunststoffen, Lacken, Druckfarben, Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographischen Tonern gefunden.

35

Alle in Formel I und den nachfolgend beschriebenen Formeln I, II und III auftretenden Alkylketten und Alkenylketten können geradkettig oder verzweigt sein.

40 Als Beispiele für Alkylreste seien im einzelnen beispielhaft genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl,
45 cyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivial-

bezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen).

Als Beispiele für Alkylreste, deren Kohlenstoffkette durch eine
5 oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹²-, -CO- oder -SO₂- unterbrochen sein kann, bzw. für alkoxy- und alkanoylsubstituierte Alkylreste seien folgende Reste aufgeführt:

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl,
10 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl,
15 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl,
25 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraaza-
35 tridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

40 2-Methylsulfonyl-ethyl, 2-Ethylsulfonyl-ethyl, 2-Propylsulfonyl-ethyl, 2-Isopropylsulfonyl-ethyl, 2-Butylsulfonyl-ethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl.

6

Als Beispiele für C₂-C₂₂-Alkenylreste seien beispielhaft Oleyl, Linoleyl und Linolenyl genannt.

Beispiele für Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy.

Als Cycloalkylreste seien beispielhaft Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl aufgeführt. Heteroatome enthaltende Cycloalkylreste sind z.B. Dioxanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl, Pyrrolidinyl und Piperidinyl.

Arylreste sind beispielsweise Phenyl und 1- und 2-Naphthyl.

Halogen bedeutet insbesondere Chlor oder Brom, wobei Chlor bevorzugt ist.

Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise eine Kette mit bis zu 6 C-Atomen auf und tragen bevorzugt einen oder zwei Substituenten. Beispiele sind: 2-Hydroxyethyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl und 2- und 4-Hydroxybutyl und Benzyl.

Als Beispiele für das Stickstoffatom enthaltende, aus R⁶ und R⁷ bzw. R⁶ bis R⁸ gebildete 5- bis 7-gliedrige cyclische Reste, die benzanelliert sein können, seien genannt: Morpholinyl, Pyrrolidinyl, Piperidyl, Pyrrol, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazol, Chinaldyl, Chinolinyl, Benzoxazolyl, Benzothiazolyl, Benzothiadiazolyl, Benzimidazolyl und Isochinolyl.

Als Beispiele für Arylenreste und substituierte Arylenreste X¹ bis X³ seien 1,2-Phenylene, Tetrachlor- und Tetrabrom-1,2-phenylene, 1,2-Naphthylene, 2,3-Naphthylene, 1,8-Naphthylene und 2,2'-Biphenylene aufgeführt, wobei 1,2-Phenylene und Tetrachlor-1,2-phenylene bevorzugt sind.

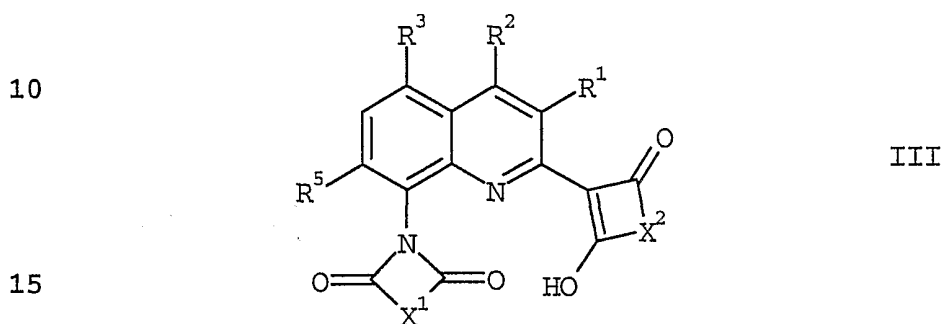
Acylreste sind zum Beispiel Acetyl, Propionyl, Butyryl und Benzyl.

Geeignete Alkoxycarbonylreste sind beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl und Hexoxycarbonyl.

Beispiele für Acylreste sind Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, Butylcarbonyl und Pentylcarbonyl.

Als Beispiele für Arylsulfonylreste seien insbesondere Phenylsulfonyl und substituiertes Phenylsulfonyl wie p-Tolylsulfonyl, p-Chlorphenylsulfonyl und p-Bromphenylsulfonyl genannt.

- 5 Zur Herstellung der Chinophthalonderivate I geht man vorteilhaft von den Chinophthalonen der allgemeinen Formel III



aus.

- 20 Durch Umsetzung der Chinophthalone III mit Oleum können die Chinophthalonderivate der Formel I, in der R^4 $-SO_3H$ bedeutet, erhalten werden.

- Zweckmäßigerweise wird für diese Sulfonierung ein Oleum verwendet, das einen Schwefeltrioxidgehalt von 0,1 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 25 Gew.-%, aufweist.

- Die Menge an Oleum ist an sich nicht kritisch. Da das Oleum gleichzeitig als Lösungsmittel dient, sollte mindestens so viel Oleum eingesetzt werden, daß die Lösung rührbar bleibt. Üblicherweise kommen 1 bis 10 g, bevorzugt etwa 3 bis 7 g, Oleum je g Chinophthalon III zum Einsatz.

- Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 0 bis 200°C, vorzugsweise bei 50 bis 100°C.

Die Reaktionszeit kann 1 bis 20 h betragen. Im allgemeinen ist die regioselektiv erfolgende Sulfonierung in etwa 6 h beendet.

- 40 Die Isolierung des Produkts erfolgt üblicherweise nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Eiswasser durch Abfiltrieren.

- Durch weitere Umsetzung mit Aminen oder quartären Ammoniumsalzen können die sulfonierten Chinophthalonderivate I in die entsprechenden Ammoniumsalze I überführt werden (R^4 : $-SO_3^-$ $N^+R^6R^7R^8R^9$), die das Kristallwachstum stärker hemmen als die sulfonierten Chi-

nophthalonderivate I und außerdem die Bildung eines besonders gut dispergierbaren Pigments bewirken.

Als Amine kommen primäre, sekundäre und tertiäre Amine in Betracht. Die sekundären und tertiären Amine können jeweils gleiche oder verschiedene Alkylgruppen enthalten. Geeignet sind beispielsweise auch Fettamine mit linearen, hydrierten oder ungesättigten Alkylresten. Insbesondere kürzere Alkylreste mit bis zu 6 C-Atomen können auch verzweigt sein und/oder bis zu 2 Substituenten aus der bevorzugten Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor und Brom tragen.

Beispiele für besonders bevorzugte Amine und Ammoniumsalze sind Stearylamin, Methyl-distearylamin, Dimethylstearylamin und Dehydroabietylamin und Dimethyldistearylammoniumsalze.

Die Ammoniumsalzbildung kann auf allgemein übliche Weise in organischen Lösungsmitteln, Wasser oder wäßrig/organischen Medium vorgenommen werden. Geeignete Umsetzungstemperaturen liegen in der Regel bei 20 bis 100°C. Das Produkt kann ebenfalls durch Abfiltrieren isoliert werden.

Das Ammoniumsalz kann jedoch auch erst bei dem erfindungsgemäßen, eine Mahlung und eine Rekristallisation umfassenden Pigmentformierungsverfahren erzeugt werden, indem etwa äquimolare Mengen des Sulfochinophthalonderivates I und des Amins bzw. Ammoniumsalzes bei einem der beiden Formierungsschritte zugegeben werden.

Die Herstellung von Chinophthalonderivaten der Formel I, in der R^4 $-SO_2NR^6R^7$ bedeutet, kann vorteilhaft durch Sulfochlorierung und anschließende Amidierung erfolgen.

Zur Sulfochlorierung des Chinophthalons III wird üblicherweise Chlorsulfonsäure eingesetzt. Zweckmäßigerweise setzt man das erhaltene Produkt zusätzlich noch mit Thionylchlorid um, um sicherzustellen, daß alle Sulfonsäuregruppen in das Säurechlorid überführt worden sind.

Die Menge an Chlorsulfonsäure ist ebenfalls an sich nicht kritisch. Um jedoch rührbare Lösungen zu erhalten, werden üblicherweise 1 bis 10 g, vorzugsweise etwa 4 g, Chlorsulfonsäure je g Chinophthalon III verwendet.

In der Regel wird diese Reaktion bei 80 bis 180°C, bevorzugt bei 100 bis 130°C, durchgeführt und dauert etwa 1 bis 20 h, vorzugsweise etwa 2 h.

Wird das Produkt nachträglich noch mit Thionylchlorid umgesetzt, so wird das erhaltene Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise auf etwa 70 bis 80°C abgekühlt, und dann werden im allgemeinen 0,3 bis 1 g, insbesondere 0,4 bis 0,7 g, Thionylchlorid je g Chinophthalon III 5 zugegeben.

Nach einer weiteren Reaktionszeit von in der Regel 0,5 bis 2 h kann das regioselektiv monosulfochlorierte Produkt nach Hydrolyse in Eiswasser durch Abfiltrieren isoliert werden. Üblicherweise 10 wird es dann ohne vorherige Trocknung der Amidierung zugeführt. Die Amidierung wird mit einem primären oder einem sekundären Amin durchgeführt. Bevorzugt werden die oben aufgeführten Amine für die Umsetzung verwendet.

15 Vorzugsweise wird die Amidierung in annähernd neutralem, wäßrigem Medium vorgenommen. Um einen pH-Wert von etwa 7 einzuhalten, empfiehlt es sich in Gegenwart eines Puffers, z.B. Natriumacetat, zu arbeiten.

20 Üblicherweise wird die Amidierung bei einer Temperatur von 0 bis 20°C vorgenommen und dauert etwa 0,5 bis 5 h, insbesondere 1 bis 2 h.

Die Chinophthalonderivate der Formel I, in der R^4 $-\text{CH}_2\text{NR}^6\text{R}^7$ oder 25 $-\text{CH}_2\text{R}^{10}$ bedeutet, können durch Methyramidierung der Chinophthalone III in einer Tscherniac-Einhorn-Reaktion erhalten werden.

So lassen sich die bevorzugten Phthalimidomethylchinophthalone I durch Umsetzung mit Paraformaldehyd und Phthalimid in konzen- 30 trierter Schwefelsäure, die 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 Gew.-%, Schwefeltrioxid enthalten kann (0,1 bis 10 gew.-%iges, bevorzugt 3 gew.-%iges, Oleum), herstellen.

In der Regel werden 0,05 bis 0,2 g, vorzugsweise 0,06 bis 0,1 g, 35 Paraformaldehyd und 0,1 bis 0,3 g, bevorzugt 0,2 bis 0,25 g, Phthalimid je g Chinophthalon III eingesetzt.

Die Menge an Schwefelsäure bzw. Oleum ist an sich nicht kritisch. Im allgemeinen kommen 1 bis 10 g, insbesondere etwa 5 g, je g 40 Chinophthalon III zum Einsatz.

Zweckmäßigerweise geht man bei dieser Umsetzung verfahrenstechnisch so vor, daß man Schwefelsäure bzw. Oleum vorlegt, Phthalimid und Paraformaldehyd abwechselnd zugibt und nach einer Reak- 45 tionszeit von etwa 0,5 bis 2 h bei 40 bis 60°C das Chinophthalon

III zusetzt und das Gemisch dann etwa 2 bis 5 h bei 80 bis 120°C reagieren läßt.

Die Isolierung des Produkts erfolgt üblicherweise nach Hydrolyse
5 des Reaktionsgemisches in Wasser durch Abfiltrieren.

Die Chinophthalonderivate der Formel I, in der R⁴ -COR¹¹ oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können durch übliche Friedel-Crafts-Acylierung bzw. Friedel-Crafts-Alkylierung des Chinophthalons III erhalten werden. Chinophthalonderivate der Formel I, in der R⁴ -COOH oder -COOR¹¹ bedeutet, sind durch Friedel-Crafts-Acylierung von III und anschließende Umsetzung mit Wasser bzw. Alkoholen erhältlich. Die eine Nitrogruppe als Substituenten R⁴ tragenden Chinophthalonderivate I sind schließlich durch Nitrierung der Chinophthalone III zugänglich.
15

Die Chinophthalonderivate I eignen sich hervorragend als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente. Sie ermöglichen eine Überführung des Rohpigments in eine für die Anwendung geeignete, feinteilige Pigmentform mit enger Teilchengrößenverteilung.
20

Besondere Bedeutung haben sie als Kristallisationsmodifikatoren für Chinophthalonpigmente, bevorzugt für Chinophthalonpigmente der eingangs definierten Formel II, besonders bevorzugt für Chinophthalonderivate der Formel II, in der R², R¹⁴ und R¹⁵ Wasserstoff bedeuten, und ganz besonders bevorzugt für C.I. Pigment Yellow 138.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Überführung von Chinophthalonrohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform wird die Formierung des Rohpigments in Gegenwart eines oder mehrerer Chinophthalonderivate I vorgenommen.

35 Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man das bei der Synthese anfallende Rohpigment einer Mahlung, vorzugsweise in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln, unterzieht und das erhaltene Mahlgut anschließend in Gegenwart des Chinophthalonderivates I in einem organischen Lösungsmittel oder
40 einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser rekristallisiert.

Eine zweite bevorzugte Variante besteht darin, bereits die Mahlung in Gegenwart des Chinophthalonderivates I vorzunehmen und
45 das erhaltene Mahlgut anschließend in einem organischen Lösungs-

mittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser zu rekristallisieren.

Selbstverständlich kann man das Chinophthalonderivat I auch in 5 Teilportionen in unterschiedlichen Phasen des Formierungsprozesses zugeben.

Schließlich kann die Mahlung auch direkt in Gegenwart eines rekristallisierend wirkenden Lösungsmittels, z.B. von C₂-C₄-Alkanolen, Glykolen, Glykolethern und Phthalsäuredialkylestern, insbesondere Phthalsäurediethylester und vor allem Phthalsäuredimethylester, vorgenommen werden. In diesem Fall kann der nachfolgende Rekristallisationsschritt unterbleiben.

15 Im allgemeinen werden 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, Chinophthalonderivat I, bezogen auf das Rohpigment, eingesetzt.

Die Mahlung kann in einer Kugelmühle, Schwingmühle, Planetenmühle 20 oder Rührwerkskugelmühle durchgeführt werden. Geeignete Mahlkörper sind z.B. Eisenkugeln, Silicium/Aluminium/Zirkonoxidperlen, Glasperlen, Achatkugeln und Sandkörner, die Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 cm aufweisen können.

25 Vorzugsweise wird so lange gemahlen, bis das Mahlgut eine mittlere Primärteilchengröße < 30 nm aufweist. Dementsprechend beträgt die Mahldauer üblicherweise 10 bis 60 h, insbesondere 30 bis 50 h.

30 Für die anschließende Rekristallisation kann eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole insbesondere mit bis zu 10 C-Atomen, Etheralkohole, Ether, Ketone, Carbonsäuren insbesondere 35 mit bis zu 4 C-Atomen, Carbonsäureamide, Carbonsäureester sowie alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

40 Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Hexanol, Isohexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Benzylalkohol und 2-Phenylethanol;

12

Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- und -butylether und Diethylen-
glykolmonomethyl- und -ethylether;

Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Diisobutylether,
5 Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykoldimethyl- und -diethyl-
ether;

Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon,
Diethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Cyclo-
10 pentanon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Acetophenon und Pro-
piophenon;

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure;

15 Formamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethyl-
und N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylpropionsäu-
reamid und N-Methylpyrrolidon;

Phthalsäuredimethylester und Phthalsäurediethylester;

20

Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlor-
benzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Naphthalin und Methyl-
naphthalin.

25 Bevorzugt werden für die Rekrystallisation solche Lösungsmittel
verwendet, die sich bei der Aufarbeitung leicht entfernen lassen,
z.B. durch Auswaschen mit Wasser, azeotrope Destillation mit Was-
ser, Wasserdampfdestillation oder durch Trocknen des gesamten An-
satzes (beispielsweise durch Abdestillieren des Lösungsmittels).

30

Besonders bevorzugt werden solche Lösungsmittel eingesetzt, die
einen Siedepunkt $\leq 150^{\circ}\text{C}$ haben und sich unzersetzt und rückstands-
frei verdampfen lassen, z.B. $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkanole, Ketone wie Methyl-
ethylketon, Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan und Kohlenwas-
35 serstoffe wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol
und deren Gemische, wobei Xylol und Toluol ganz besonders bevor-
zugt sind.

Die Menge an Lösungsmittel ist im allgemeinen nicht kritisch und
40 kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. In der Regel kom-
men 3 bis 6 g, vorzugsweise 4 bis 5 g, Lösungsmittel je g Mahlgut
zum Einsatz.

Üblicherweise nimmt man die Rekrystallisation bei einer Tempera-
45 tur von 25 bis 140°C , insbesondere 60 bis 100°C , vor.

13

Die Rekristallisation kann unter Dispergieren des Mahlgutes im Lösungsmittel oder auch durch einfaches Verweilenlassen des Mahlgutes im Lösungsmittel erfolgen. Bevorzugt wird die Mischung aus Mahlgut und Lösungsmittel gerührt.

5

Die Dauer des Rekristallisationsschritts hängt von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. In der Regel ist die Rekristallisation in 1 bis 10 h beendet.

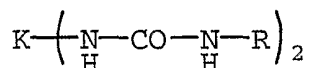
- 10 Mithilfe des erfindungsgemäßen Formierungsverfahrens kann die mittlere Teilchengröße der erhaltenen Chinophthalonpigmente gezielt über die Menge an Chinophthalonderivat I variiert und auf den jeweils gewünschten Wert im Bereich von 50 bis 100 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von ± 20 nm eingestellt
15 werden.

Die Bildung besonders feinteiliger Chinophthalonpigmente wird unterstützt, wenn bei der Formierung (bei der Mahlung und/oder der Rekristallisation) weitere Pigmenthilfsmittel zugesetzt werden.

20

Besonders geeignet sind hierbei Additive auf Basis substituierter Harnstoffe, die durch doppelte Addition von Aminen an Aryldiisocyanate erhältlich ist. Bevorzugt sind dabei die aus der DE-A-29 06 111 bekannten Harnstoffderivate der Formel

25



- 30 in der K 1,5-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylenmethan und R C₁₂-C₁₈-Alkyl, C₁₂-C₁₈-Alkenyl, C₈-C₁₈-Alkoxypropyl oder -(CH₂)₃-O-(C₂H₄O)_n-O-R¹ sowie R¹ C₂-C₈-Alkyl oder Phenyl und n 1 bis 4 bedeuten. Als Beispiel für ein bevorzugtes Hilfsmittel sei das durch Addition von 2 mol 3-Octoxypropylenamin an Naphtha-
35 lin-1,5-diisocyanat erhaltene Produkt genannt.

Die auf diese Weise erhaltenen Pigmentzubereitungen enthalten diese Hilfsmittel als Komponente (C) vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Chinophthalonpigment (A).

40

- Die beim erfindungsgemäßen Formierungsverfahren erhaltenen Chinophthalonpigmente und dementsprechend die ebenfalls erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, die (A) mindestens ein Chinophthalonpigment und (B) mindestens ein Chinophthalonderivat (B) ent-
45 halten, zeichnen sich durch ihre hervorragenden koloristischen und rheologischen Eigenschaften sowie Echtheiten, insbesondere durch hohe Transparenz, hohe Farbstärke und hohen Glanz, leichte

14

Dispergierbarkeit und einwandfreie Überlackier-, Lösungsmittel- und Wetterechtheit, aus. Bei Anwendung in Alkyd/Melamin-Einbrennlacken werden üblicherweise folgende koloristische Eigenschaften erreicht: Hue: 82 bis 86°; Helligkeit L $\geq$ 80; Chroma C $\geq$ 90;

5 Transparenz, gemessen in Streu-Delta-E, $\leq$ 95 bis etwa 40.

Sie eignen sich vorteilhaft zur Einfärbung einer Vielzahl von Anwendungsmedien, z.B. von Kunststoffen, lösungsmittelhaltigen und wasserbasierenden Lacken und aufgrund ihrer Transparenz vor allem
10 auch von Druckfarben, die bei allen gängigen Druckverfahren, z.B. im Offsetdruck, Tiefdruck, Verpackungsdruck, Blechdruck und Textildruck, zum Einsatz kommen können.

Insbesondere können sie aufgrund ihrer Feinteiligkeit auch in
15 Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, z.B. Ein-, Zwei- und Mehrkomponentenpulvertönen (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern und Spezialtonern (vgl. z.B. US-A-5 607 804 und 5 620 820), eingesetzt werden.

20 Selbstverständlich können sie dabei auch in Kombination mit weiteren Farbmitteln, z.B. mit Mono- und Diazo- und Isoindolinpigmenten wie C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 139 und 185, zum Einsatz kommen.

25
Beispiele

A) Herstellung erfindungsgemäßer Chinophthalonderivate I

30 Beispiel 1

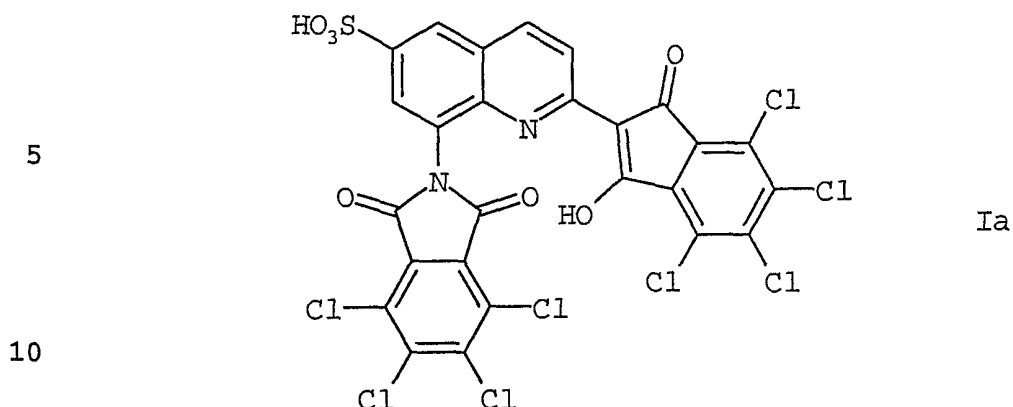
100 g C.I. Pigment Yellow 138, hergestellt gemäß Beispiel 1 der DE-A-17 70 960, wurden portionsweise unter Rühren in 500 g auf etwa 10°C gekühltes 11 gew.-%iges Oleum eingetragen. Das Gemisch
35 wurde dann auf 90°C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gerührt.

Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Reaktionsgemisch in 500 g Wasser gegeben. Das auf diese Weise ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser sulfatfrei gewaschen und im Vakuumtrocken-
40 schrank bei 90°C getrocknet.

Es wurden 108,8 g des Chinophthalonderivates Ia

45

15



als dunkelgelbes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 98% ent-
15 spricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

20 N: 3,6/3,6; S: 4,1/4,0;

$^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): $\delta = 8,1; 8,18; 8,47; 8,61$ ppm.

Beispiel 2

25 Zu einem Gemisch aus 200 g Wasser und 20 g des Chinophthalonderi-
vates Ia aus Beispiel 1 wurden 43,65 g einer 33 gew.-%igen wäßri-
gen Lösung von Ditalgfettdimethylammoniumchlorid (Arquad® HC,
Akzo Chemicals) unter Rühren zugetropft. Die Suspension wurde
dann auf 70°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt.

30

Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und
im Vakuumtrockenschrank bei 90°C getrocknet.

Es wurden 27,4 g des Ditalgfettdimethylammoniumsalzes Ib als gel-
35 bes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 79% entspricht.

Beispiel 3

25,5 g Phthalimid und 7,4 g Paraformaldehyd wurden unter Rühren
40 abwechselnd in kleinen Portionen bei 25°C in 560 g 3,6 gew.-%iges
Oleum eingetragen. Das Gemisch wurde dann auf 50°C erhitzt und 30
min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 g eines,
wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen C.I. Pigment Yellow 138
wurde das Gemisch auf 100°C erhitzt und weitere 3 h bei dieser
45 Temperatur gerührt.

16

Dann wurde das Reaktionsgemisch in 3500 g Wasser gegeben und 30 min bei 60°C gerührt. Das auf diese Weise ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum-trockenschrank bei 90°C getrocknet.

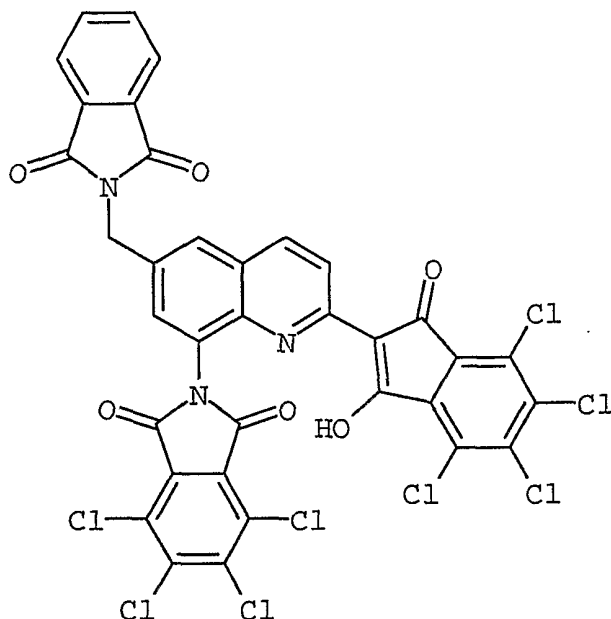
5

Es wurden 121,2 g des Chinophthalonderivates Ic

10

15

20



25 als goldgelbes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 99% entspricht.

Analytische Daten:

30 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

N: 4,9/4,9; Cl: 33,3/32,4.

Beispiel 4

35 a) Ein Gemisch aus 1200 g Chlorsulfonsäure und 200 g eines, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen C.I. Pigment Yellow 138 wurde auf 120°C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf $\leq 80^\circ\text{C}$ und anschließender Zugabe von 123 g Thionylchlorid wurde weitere 30 min bei 80°C gerührt.

40

Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Reaktionsgemisch in 3500 g Eis/Wasser-Gemisch gegeben, wobei so viel Eis nachgesetzt wurde, daß die Temperatur nicht über 3°C stieg.

45

17

Nach 15minütigem Nachrühren wurde das ausgefällte Produkt abfiltriert, mit Wasser sulfatfrei gewaschen und ohne Trocknen weiter umgesetzt.

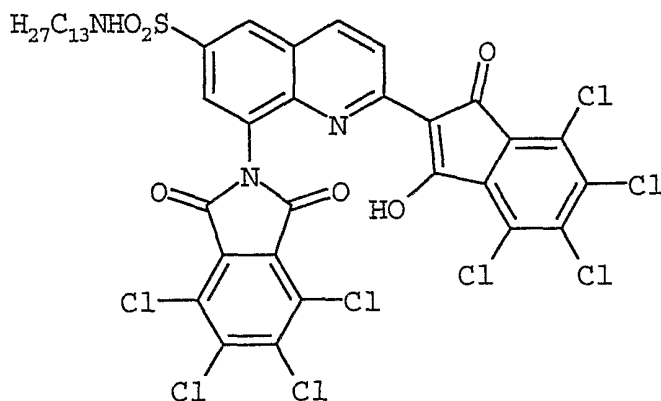
- 5 b) Ein Gemisch aus 1000 g Eis/Wasser-Gemisch und 614 g des wasserfeuchten Produkts aus Schritt a) (Gehalt etwa 18,5%) wurde auf $< 2^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Der pH-Wert des Gemischs wurde durch Zugabe von ca. 8 g Natriumcarbonat auf 8,7 eingestellt. Anschließend wurde eine mit 8,15 g Eisessig auf einen pH-Wert von 7 eingestellte Mischung von 29 g Tridecylamin und 100 g Wasser in 30 min unter Rühren zugetropft. Der dabei auf 5,7 fallende pH-Wert wurde durch Zugabe von Natriumcarbonat auf 7 eingestellt.
- 15 Nach einstündigem Nachrühren wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 90°C getrocknet.

Es wurden 131 g des Chinophthalonderivates Id

20

25

30



Id

als gelbes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 95% entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

40 C: 49,0/49,5; N: 4,4/4,4; Cl: 29,7/30,4.

B) Herstellung und Anwendung erfindungsgemäßer Pigmentzubereitungen

45 Beispiel 5 bis 26

Variante A

In einer Schwingmühle (11 Volumen) wurden 100 g C.I. Pigment Yellow 138 in Form des gemäß Beispiel 1 der DE-A-17 70 960 erhaltenen Rohpigments mit ca. 1900 g Eisenkugeln (Durchmesser 2 cm) 40 h auf einem Schwingbock geschüttelt.

Ein Gemisch aus 97 g des Mahlgutes, x g des Chinophthalonderivates I, y g des Amins A und 300 g Xylol wurde dann 5 h bei 65°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend bei 120°C im Vakuum abdestilliert, und das Produkt wurde bis zum Erreichen eines Xylolgehaltes < 0,1% getrocknet.

Variante B

15

Die Mahlung wurde analog Variante A durchgeführt, jedoch wurden 97 g des Rohpigments in Gegenwart von x g des Chinophthalonderivates I gemahlen.

20 Das erhaltene Mahlgut wurde analog Variante A unter Zusatz von y g des Amins A in Xylol rekristallisiert.

Bei beiden Varianten wurde das formierte Pigment anschließend pulverisiert und geprüft.

25

In allen Fällen zeigte das erhaltene, formierte C.I. Pigment Yellow 138 bei elektronenmikroskopischer Untersuchung eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) im Bereich von 50 bis 100 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von ± 20 nm.

30

Das jeweils erhaltene Pigment war sehr leicht in allen Anwendungsmedien dispergierbar. Bei Einarbeitung in einen Alkyd/Melamin-Einbrennlack wurde ein transparenter, sehr grünstichiger, brillanter Gelbfarbton erhalten.

35

Einzelheiten zu diesen Versuchen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Dabei wurden folgende Bezeichnungen verwendet:

- 40 Amin A1: Ditalgfettdimethylammoniumchlorid (Arquad HC, Akzo Chemicals)
Amin A2: Ditalgfettmethylamin (Armeen® M2HT, Akzo Chemicals)
Amin A3: Dehydroabietylamin (Amine D, Hercules)

45

Tabelle 1

Bsp	Variante	x g	Chinophthalon- derivat I	y g	Amin A
5	5	A	1,5	Ia	-
	6	B	1,5	Ia	-
	7	A	3	Ia	-
	8	B	3	Ia	-
	9	A	3	Ib	-
10	10	B	3	Ib	-
	11	A	3	Ic	-
	12	B	3	Ic	-
	13	A	3	Id	-
	14	B	3	Id	-
15	15	A	1,8	Ia	1,2 A1
	16	B	1,8	Ia	1,2 A1
	17	A	1,8	Ia	1,2 A2
	18	B	1,8	Ia	1,2 A2
	19	A	1,8	Ia	1,2 A3
20	20	B	1,8	Ia	1,2 A3
	21	A	3	Ia	3 A1
	22	B	3	Ia	3 A1
	23	A	3	Ia	3 A2
	24	B	3	Ia	3 A2
25	25	A	3	Ia	3 A3
	26	B	3	Ia	3 A3

C) Herstellung von Ink-Jet-Tinten

Beispiel 27

- 30 15 g der Pigmentzubereitung aus Beispiel 5, 10 g eines Dispergiermittels D auf Basis eines oxalkylierten Phenols, das in der US-A-4 218 218 als Dispergiermittel 13 beschrieben ist, 5 g 1,2-Propylenglykol und 0,5 g einer 10 gew.-%igen Lösung von
- 35 1,2-Benzisothiazolin-3-on in wäßrigem Propylenglykol (Biozid E1) wurden mit vollentsalztem Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt.

- 40 Zur Endeinstellung (4 gew.-%ige Zubereitung) wurden 26,7 g der erhaltenen Mischung mit 3 g Triethylenglykolmonobutylether, 5 g Polyethylenglykol (M_w 400 g/mol), 6 g Polytetrahydrofuran 250 (M_w 250 g/mol, BASF), 6 g Glycerin, weiteren 0,4 g Biozid E1, 0,5 g eines Netzmittels F auf Basis eines zunächst ethoxylierten und dann propoxylierten 2-(3-Hydroxypropyl)heptamethyltrisiloxans (11
- 45 mol EO/5 mol PO) und 1 g Harnstoff versetzt, mit Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt, gemischt und über ein

20

Sieb mit einer Porengröße von 1 µm filtriert.

Beispiel 28 und 29

- 5 Die Ink-Jet-Tinten der Beispiele 28 und 29 wurden analog Beispiel 27 hergestellt.

Weitere Angaben zu den erhaltenen Ink-Jet-Tinten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den Prozentangaben handelt es sich je-
 10 weils um Gew.-%. Biozid E2 bedeutet eine 20 gew.-%ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in wäßrigem Ethylenglykol.

Tabelle 2

15		Ink-Jet-Tinte		
		Bsp. 27	Bsp. 28	Bsp. 29
	Pigmentzub. Bsp. 5	4%	2%	4,5%
	Dispergiermittel D	2,7%	1,3%	3%
	Polytetrahydrofuran 250	6%	6%	6%
20	Glycerin	6%	6%	6%
	1,2-Propylenglykol	1,4%	0,7%	1,5%
	Triethylenglykolmono-butylether	3%	5%	5%
	Polyethylenglykol 400	5%	4%	4%
	Harnstoff	1%	1%	1%
25	Netzmittel F	0,5%	0,5%	-
	Biozid E1	0,4%	0,07%	0,15%
	Biozid E2	-	0,4%	0,4%
	vollentsalztes Wasser	70%	75,03%	70,45%
	Gesamt	100%	100%	100%

30

35

40

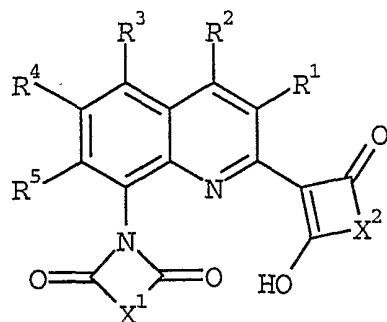
45

Patentansprüche

1. Chinophthalonderivate der allgemeinen Formel I

5

10



I

15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹, R², R³ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

20

R⁴ -SO₃H, -SO₃⁻ N⁺R⁶R⁷R⁸R⁹, -SO₂NR⁶R⁷, -CH₂NR⁶R⁷, -CH₂R¹⁰, -COOH, -COO⁻ N⁺R⁶R⁷R⁸R⁹, -COOR¹¹, -COR¹¹, -NO₂ oder C₁-C₄-Alkyl;

25

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₂₂-Alkyl oder C₂-C₂₂-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹²-, -CO- oder -SO₂- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C₃-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹²- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Dehydroabietyl oder Aryl; R⁶ und R⁷ bzw. R⁶, R⁷ und R⁸ zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

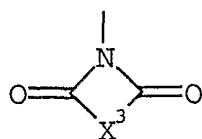
30

35

40

R¹⁰ einen Rest

45



22

R¹¹ einen der Alkylreste R⁶;

R¹² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

5 X¹, X² und X³ unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR¹³ oder -CO-C₆H₄-CO- substituiert sein kann;

R¹³ C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl.

10

2. Chinophthalonderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹, R², R³ und R⁵ Wasserstoff;

15

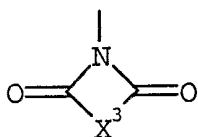
R⁴ -SO₃H, -SO₃⁻ N⁺R⁶R⁷R⁸R⁹, -SO₂NR⁶R⁷, -CH₂NR⁶R⁷ oder -CH₂R¹⁰

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff;
C₁-C₂₂-Alkyl oder C₂-C₂₂-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette
20 jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-,
-NR¹²-, -CO- oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das
ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl,
C₁-C₄-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann;
Cyclohexyl; Dehydroabietyl oder Aryl;

25

R¹⁰ einen Rest

30



R¹² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

35

X¹ und X² 1,2-Phenylene, das bis zu 4 Halogenatome als Substituenten tragen kann;

X³ Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR¹³ oder
-CO-C₆H₄-CO- substituiert sein kann;

40

R¹³ C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl.

3. Verwendung von Chinophthalonderivaten der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente.

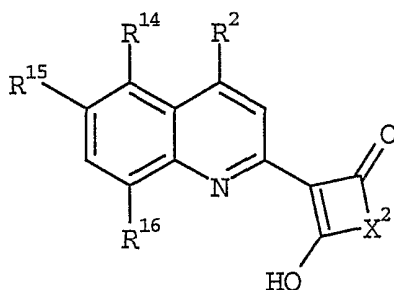
45

23

4. Verfahren zur Überführung von Chinophthalonrohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform, dadurch gekennzeichnet, daß man die Formierung des Chinophthalonrohpigments in Gegenwart eines oder mehrerer Chinophthalonderivate der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 vornimmt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Synthese anfallende Chinophthalonrohpigment einer Mahlung in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln unterzieht und das erhaltene Mahlgut anschließend in Gegenwart des Chinophthalonderivates in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser rekristallisiert.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Synthese anfallende Chinophthalonrohpigment einer Mahlung in Gegenwart des Chinophthalonderivates unterzieht und das erhaltene Mahlgut anschließend in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser in der Wärme unterzieht.
- 15 7. Chinophthalonpigmente der allgemeinen Formel II

25

30



II

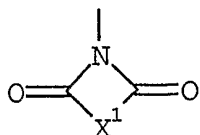
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

35

R^2 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl;

einer der Reste R^{14} , R^{15} und R^{16} einen Rest

40



und die anderen Reste R^{14} bis R^{16} Wasserstoff;

45

X¹ und X² unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR¹² oder -CO-C₆H₄-CO- substituiert sein kann;

5 R¹² C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl,

die isometrische Teilchenform und eine Teilchengröße von 50 bis 200 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von ± 20 nm aufweisen.

10

8. Pigmentzubereitungen, enthaltend

A) mindestens ein Chinophthalonpigment der Formel II gemäß Anspruch 7 und

15

B) mindestens ein Chinophthalonderivat der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.

9. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 8, die, bezogen auf das Chinophthalonpigment (A), 1 bis 10 Gew.-% des Chinophthalon-derivates (B) enthalten.

20

10. Verwendung von Chinophthalonpigmenten gemäß Anspruch 7 und deren Zubereitungen gemäß Anspruch 8 oder 9 zum Einfärben von Kunststoffen, Lacken, Druckfarben, Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographischen Tonern und Entwicklern.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PC 1 / EP 01/07128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D401/04 C09B25/00 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

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)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 26 26 271 A (TEIJIN LTD) 23 December 1976 (1976-12-23) cited in the application * Auswahl, siehe 'gegebenenfalls substitu- stuiert', Überlappung mit Anspruch 7 * the whole document ---	1-10
X	DE 26 38 528 A (TEIJIN LTD) 3 March 1977 (1977-03-03) cited in the application * siehe Anspruch 1, Ring A kann mit C1-C4 substituiert sein, Überlappung mit An- spruch 7 * the whole document --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

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)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T 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

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

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.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 2001

Date of mailing of the international search report

25/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: Application No

PL. No. 01/07128

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 17 70 960 A (BASF LUDWIGSHAFEN) 13 January 1972 (1972-01-13) cited in the application * siehe Anspruch 1, Überlappung mit Anspruch 7 * the whole document ---	1-10
X	DE 27 06 872 A (TEIJIN LTD) 25 August 1977 (1977-08-25) cited in the application * Anspruch 1 überlappt mit Anspruch 7 * the whole document ---	7-10
Y	EP 0 335 237 A (BASF AG) 4 October 1989 (1989-10-04) * siehe Anspruch 1, Rest eines Chinophthalons * the whole document ---	1-10
Y	WO 97 46623 A (BASF AG ; HALDER UWE (DE); LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE);) 11 December 1997 (1997-12-11) * siehe Ansprüche 1, 6, 7 * the whole document ---	1-10
Y	WO 98 32802 A (CIBA GEIGY AG) 30 July 1998 (1998-07-30) * siehe Anspruch 4, S.55, Formel XIVb * the whole document ---	1-10
P, X	WO 01 27206 A (MATSUZAKI YORIAKI ; KOHGO OSAMU (JP); OKUMA TADASHI (JP); FUJII KEN) 19 April 2001 (2001-04-19) * siehe Definition von X8 * the whole document -----	1-10
X	& EP 1 138 723 A (MITSUI CHEMICALS) 19 April 2001 (2001-04-19) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	Application No
P(	01/07128

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2626271	A	23-12-1976	JP 1187225 C	20-01-1984
			JP 51146543 A	16-12-1976
			JP 58013578 B	14-03-1983
			JP 1187226 C	20-01-1984
			JP 51146544 A	16-12-1976
			JP 58013579 B	14-03-1983
			JP 1183671 C	27-12-1983
			JP 51147544 A	17-12-1976
			JP 58012904 B	10-03-1983
			CA 1078833 A1	03-06-1980
			DE 2626271 A1	23-12-1976
			FR 2314226 A1	07-01-1977
			GB 1520944 A	09-08-1978
			US 4077960 A	07-03-1978
DE 2638528	A	03-03-1977	JP 1237432 C	31-10-1984
			JP 52126423 A	24-10-1977
			JP 59010391 B	08-03-1984
			JP 1187241 C	20-01-1984
			JP 52029836 A	07-03-1977
			JP 58013580 B	14-03-1983
			JP 1218474 C	17-07-1984
			JP 52029823 A	07-03-1977
			JP 58051025 B	14-11-1983
			CA 1071212 A1	05-02-1980
			DE 2638528 A1	03-03-1977
			FR 2348250 A1	10-11-1977
			GB 1526874 A	04-10-1978
			IT 1065819 B	04-03-1985
US 4067870 A	10-01-1978			
DE 1770960	A	13-01-1972	DE 1770960 A1	13-01-1972
			CH 515303 A	15-11-1971
			FR 2013610 A5	03-04-1970
			GB 1225336 A	17-03-1971
			US 3622583 A	23-11-1971
DE 2706872	A	25-08-1977	JP 1230079 C	19-09-1984
			JP 52098757 A	18-08-1977
			JP 59001300 B	11-01-1984
			JP 53000228 A	05-01-1978
			JP 1289371 C	14-11-1985
			JP 53041324 A	14-04-1978
			JP 60012373 B	01-04-1985
			JP 53045329 A	24-04-1978
			JP 53052538 A	13-05-1978
			CA 1079283 A1	10-06-1980
			DE 2706872 A1	25-08-1977
			FR 2341321 A1	16-09-1977
			GB 1570822 A	09-07-1980
			IT 1076900 B	27-04-1985
			US 4150025 A	17-04-1979
EP 0335237	A	04-10-1989	DE 3810958 A1	12-10-1989
			DE 58902316 D1	29-10-1992
			EP 0335237 A2	04-10-1989
			ES 2045226 T3	16-01-1994
			JP 1289879 A	21-11-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. I Application No

PCT/... 01/07128

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9746623	A	11-12-1997	DE 19622485 A1	11-12-1997
			DE 19647600 A1	20-05-1998
			DE 19650251 A1	10-06-1998
			AU 3168597 A	05-01-1998
			WO 9746623 A1	11-12-1997
			EP 0912638 A1	06-05-1999
			JP 2000511954 T	12-09-2000
			US 6117224 A	12-09-2000
WO 9832802	A	30-07-1998	AU 6210998 A	18-08-1998
			DE 69800715 D1	23-05-2001
			DE 69800715 T2	09-08-2001
			WO 9832802 A1	30-07-1998
			EP 0968250 A1	05-01-2000
			JP 2001513119 T	28-08-2001
			US 6274728 B1	14-08-2001
WO 0127206	A	19-04-2001	EP 1138723 A1	04-10-2001
			WO 0127206 A1	19-04-2001

PC 1, L 1 01/07128

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D401/04 C09B25/00 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 26 26 271 A (TEIJIN LTD) 23. Dezember 1976 (1976-12-23) in der Anmeldung erwähnt * Auswahl, siehe 'gegebenenfalls substituiert', Überlappung mit Anspruch 7 * das ganze Dokument	1-10
X	DE 26 38 528 A (TEIJIN LTD) 3. März 1977 (1977-03-03) in der Anmeldung erwähnt * siehe Anspruch 1, Ring A kann mit C1-C4 substituiert sein, Überlappung mit Anspruch 7 * das ganze Dokument	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T 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

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stellmach, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 17 70 960 A (BASF LUDWIGSHAFEN) 13. Januar 1972 (1972-01-13) in der Anmeldung erwähnt * siehe Anspruch 1, Überlappung mit Anspruch 7 * das ganze Dokument ----	1-10
X	DE 27 06 872 A (TEIJIN LTD) 25. August 1977 (1977-08-25) in der Anmeldung erwähnt * Anspruch 1 überlappt mit Anspruch 7 * das ganze Dokument ----	7-10
Y	EP 0 335 237 A (BASF AG) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) * siehe Anspruch 1, Rest eines Chinophthalons * das ganze Dokument ----	1-10
Y	WO 97 46623 A (BASF AG ; HALDER UWE (DE); LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE);) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) * siehe Ansprüche 1,6,7 * das ganze Dokument ----	1-10
Y	WO 98 32802 A (CIBA GEIGY AG) 30. Juli 1998 (1998-07-30) * siehe Anspruch 4, S.55, Formel XIVb * das ganze Dokument ----	1-10
P,X	WO 01 27206 A (MATSUZAKI YORIAKI ; KOHGO OSAMU (JP); OKUMA TADASHI (JP); FUJII KEN) 19. April 2001 (2001-04-19) * siehe Definition von X8 * das ganze Dokument -----	1-10
X	& EP 1 138 723 A (MITSUI CHEMICALS) 19. April 2001 (2001-04-19) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte les Aktenzeichen

PC., Li 01/07128

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2626271 A	23-12-1976	JP 1187225 C	20-01-1984
		JP 51146543 A	16-12-1976
		JP 58013578 B	14-03-1983
		JP 1187226 C	20-01-1984
		JP 51146544 A	16-12-1976
		JP 58013579 B	14-03-1983
		JP 1183671 C	27-12-1983
		JP 51147544 A	17-12-1976
		JP 58012904 B	10-03-1983
		CA 1078833 A1	03-06-1980
		DE 2626271 A1	23-12-1976
		FR 2314226 A1	07-01-1977
		GB 1520944 A	09-08-1978
		US 4077960 A	07-03-1978
DE 2638528 A	03-03-1977	JP 1237432 C	31-10-1984
		JP 52126423 A	24-10-1977
		JP 59010391 B	08-03-1984
		JP 1187241 C	20-01-1984
		JP 52029836 A	07-03-1977
		JP 58013580 B	14-03-1983
		JP 1218474 C	17-07-1984
		JP 52029823 A	07-03-1977
		JP 58051025 B	14-11-1983
		CA 1071212 A1	05-02-1980
		DE 2638528 A1	03-03-1977
		FR 2348250 A1	10-11-1977
		GB 1526874 A	04-10-1978
		IT 1065819 B	04-03-1985
		US 4067870 A	10-01-1978
DE 1770960 A	13-01-1972	DE 1770960 A1	13-01-1972
		CH 515303 A	15-11-1971
		FR 2013610 A5	03-04-1970
		GB 1225336 A	17-03-1971
		US 3622583 A	23-11-1971
DE 2706872 A	25-08-1977	JP 1230079 C	19-09-1984
		JP 52098757 A	18-08-1977
		JP 59001300 B	11-01-1984
		JP 53000228 A	05-01-1978
		JP 1289371 C	14-11-1985
		JP 53041324 A	14-04-1978
		JP 60012373 B	01-04-1985
		JP 53045329 A	24-04-1978
		JP 53052538 A	13-05-1978
		CA 1079283 A1	10-06-1980
		DE 2706872 A1	25-08-1977
		FR 2341321 A1	16-09-1977
		GB 1570822 A	09-07-1980
		IT 1076900 B	27-04-1985
		US 4150025 A	17-04-1979
EP 0335237 A	04-10-1989	DE 3810958 A1	12-10-1989
		DE 58902316 D1	29-10-1992
		EP 0335237 A2	04-10-1989
		ES 2045226 T3	16-01-1994
		JP 1289879 A	21-11-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. les Aktenzeichen

PCT/EP 01/07128

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9746623 A	11-12-1997	DE 19622485 A1	11-12-1997
		DE 19647600 A1	20-05-1998
		DE 19650251 A1	10-06-1998
		AU 3168597 A	05-01-1998
		WO 9746623 A1	11-12-1997
		EP 0912638 A1	06-05-1999
		JP 2000511954 T	12-09-2000
		US 6117224 A	12-09-2000
WO 9832802 A	30-07-1998	AU 6210998 A	18-08-1998
		DE 69800715 D1	23-05-2001
		DE 69800715 T2	09-08-2001
		WO 9832802 A1	30-07-1998
		EP 0968250 A1	05-01-2000
		JP 2001513119 T	28-08-2001
		US 6274728 B1	14-08-2001
WO 0127206 A	19-04-2001	EP 1138723 A1	04-10-2001
		WO 0127206 A1	19-04-2001