

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 056 157**A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 81110811.7

(51)

Int. Cl.³: **D 21 H 3/80, D 21 H 5/10**

(22)

Anmeldetag: 29.12.81

(30)

Priorität: 08.01.81 DE 3100295

(71)

Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.07.82
Patentblatt 82/29

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB LI**

(72)

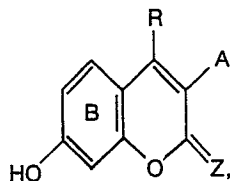
Erfinder: **Harnisch, Horst, Dr., Heinenbusch 4, D-5203 Much (DE)**

(54)

Verwendung von 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen zum Imprägnieren von Papier.

(57)

7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

A für einen heterocyclischen Rest, der in der Farbstoffchemie übliche nichtionogene Substituenten enthalten kann,

R für Wasserstoff oder Cyan und

Z für Sauerstoff oder NH stehen und

der Ring B nichtionisch weiter substituiert sein kann, finden Verwendung zum Imprägnieren von Papier, insbesondere von fälschungssicher zu machendem Papier.

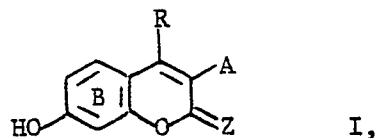
EP 0 056 157 A1

BAYER AKTIENGESellschaft
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
My/Schw

Verwendung von 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen zum Imprägnieren von Papier

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

5 A für einen heterocyclischen Rest, der in der Farbstoffchemie übliche nichtionogene Substituenten enthalten kann,

R für Wasserstoff oder Cyan und

Z für Sauerstoff oder NH stehen und

10 der Ring B nichtionisch weiter substituiert sein kann, insbesondere durch eine C₁- bis C₃-Alkylgruppe oder ein Chloratom,

zum Imprägnieren von Papier, insbesondere zum Imprägnieren von fälschungssicher zu machenden Papieren.

In der Deutschen Offenlegungsschrift 27 47 349 wird die Überlegenheit des Pyranins zum Imprägnieren von fälschungssicher zu machenden Papieren gegenüber bisher verwendeten Indikatoren hervorgehoben. Überraschenderweise lassen sich Verbindungen der Formel I trotz des Fehlens wasserlöslich
 5 machender Sulfonsäuregruppen vorteilhaft zum Imprägnieren derartiger Papiere verwenden. Sie zeigen bei der Einwirkung alkalisch reagierender Tintenlöscher eine überlegene Gelb- bzw. Rotfärbung, die sich durch hohe Farbstärke und Beständigkeit auszeichnet.

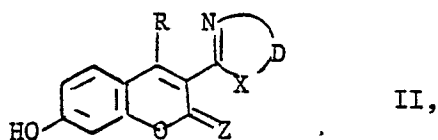
Heterocyclische Reste A können beispielsweise der Oxazol-, Benzoxazol-,
 10 Thiazol-, Benzthiazol-, Imidazol-, Benzimidazol-, Furan-, Benzo[b]furan-, Thiophen-, Benzo[b]thiophen-, Pyridin-, Chinolin-, Pyrimidin-, Chinazon-, Chinoxalin-, 1,2,4-Benzthiadiazin-1,1-dioxid-, 1,3,4-Oxadiazol-, 1,3,4-Thiadiazol-, 1,2,3-Triazol-1-, 1,2,3-Triazol-2-, 1,2,4-Triazol-1- oder Benzo-s-triazol-Reihe angehören, wobei den aufgeführten benzanel-
 15 lierten Heterocyclen auch noch ein weiterer Benzoring ankondensiert sein kann.

Bevorzugte heterocyclische Reste A sind solche der Benzthiazol-, Benzoxazol-, Benzimidazol-, Chinazol-4-on-, Benz[b]furan-, Benz[b]thiophen-, 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol- oder Pyridin-Reihe.

20 Geeignete, in der Farbstoffchemie übliche Substituenten sind beispielsweise C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Phenyl-C₁- bis C₃-alkyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls durch 1 - 2 C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₂-Alkoxy und/oder Chlor substituiertes Phenyl, Trifluormethyl, Chlor, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl, Carboxyl, gegebenenfalls durch 1 - 2 C₁- bis C₄-
 25 Alkylreste substituierte Carbamoyl- oder Sulfamoylgruppen, C₁- bis C₄-Alkylsulfonyl, Phenyl-C₁- bis C₃-alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, C₁- bis C₄-Alkylmercapto und Phenylmercapto.

- 3 -

Im Rahmen der Erfindung sind bevorzugte Verbindungen solche der Formel



worin

Z für Sauerstoff oder NH,

5 R für Wasserstoff oder Cyan,

X für -O-, -S- oder -N(R¹)-,

R¹ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl und

10 D für die restlichen Glieder eines Benzoxazol-2-yl-, Benzthiazol-2-yl-, Benzimidazol-2-yl, Chinazol-4-on-2-yl-, 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl- oder 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-Restes stehen, wobei

D gegebenenfalls durch 1 - 2 C₁- bis C₄-Alkyl, 1 - 2 Chlor, C₁- bis C₂-Alkoxy, Phenyl, Cyclohexyl, C₁- bis C₄-Alkylsulfonyl, Carboxy oder C₁- bis C₂-Alkoxycarbonyl substituiert sein kann.

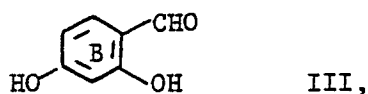
15 Von besonderer technischer Bedeutung sind diejenigen Verbindungen der Formel II, in welchen

Z für Sauerstoff und

R für Wasserstoff stehen und

20 X und D zusammen ein gegebenenfalls in der angegebenen Weise substituiertes Benzoxazol-Ringsystem bilden.

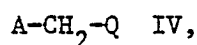
Die Verbindungen der Formel I sind größtenteils bekannt (DE-OS 27 02 337) oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, insbesondere dadurch, daß man einen Resorcylaldehyd



5 worin

B die oben genannte Bedeutung besitzt,

mit einer Verbindung der Formel



worin

10 Q für eine gegebenenfalls funktionell abgewandelte Carboxylgruppe steht und

A die oben angegebene Bedeutung besitzt,

unter Cumarinringschluß kondensiert und gegebenenfalls anschließend mit Alkalicyanid/Brom in an sich bekannter Weise cyanidiert.

15 Als funktionell abgewandelte Carboxylgruppe kommen insbesondere C₁- bis C₄-Alkylester, gegebenenfalls durch 1 - 2 C₁- bis C₄-Alkylreste substituierte Carbonamide, Carbopiperidid, Carbopyrrolidid, Carbomorpholid, Carbothiomorpholid, Carbopiperazid und die Nitrilgruppe in Betracht.

20 Im Falle Q = CN kann das primär bei der Kondensation entstehende Cumarin-2-imid (Formel I mit Z = NH) anschließend gewünschtenfalls noch durch Behandlung mit einer wäßrigen Mineralsäure, wie Salzsäure oder Schwefel-

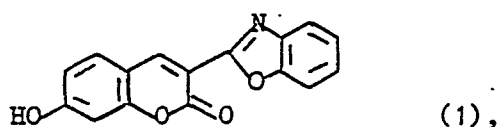
säure, zur Cumarinverbindung I (mit $Z = 0$) verseift werden.

Die an sich bekannte Methode der Einführung einer 4-Cyangupe in das Cumarinringsystem mit Alkalicyanid und Brom, die hier zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in welchen $R = CN$ bedeutet, dient, ist in Dyes and Pigments 1 (1980) 3-15 sowie in der DE-OS 28 44 299 beschrieben. Als Lösungsmittel kommt Dimethylformamid in Betracht. Man setzt beispielsweise bei 10 - 50°C zunächst mit einer Alkalicyanidlösung um und oxidiert dann bei 0 - 10°C mit Brom.

Die 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen der Formel I werden zweckmäßig in Form einer wässrigen Suspension oder Dispersion mit einem Wirkstoffgehalt von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gewichtsprozent im pH-Bereich von unter 6, insbesondere von 5 bis 1, eingesetzt. Vorteilhaft kann durch Zusatz von 1 - 10 Gewichtsprozent eines säurebeständigen, vorzugsweise nichtionischen Dispergiermittels, wie beispielsweise eines Polyethers aus Oleylalkohol und 20 - 50 mol Ethylenoxid, eine sehr feine Verteilung erzielt werden. Aus der erhaltenen Dispersion wird vorteilhaft durch Zusatz eines üblichen Leimungsmittels, wie oxidierte Stärke (5 - 15 Gewichtsprozent), ein Papierleim hergestellt und mit diesem in der Weise ein Papier imprägniert, daß die Konzentration etwa 0,05 bis 0,2 g Reagenz pro m² beträgt. Man erhält ein weißes Papier, das bei der Behandlung mit einem Tintenlöschstift oder einem anderen alkalischen Reagenz eine kräftige, sehr beständige gelbe oder rote Färbung ergibt.

Beispiel 1

0,1 g Verbindung der Formel

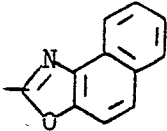
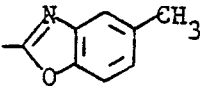
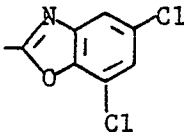
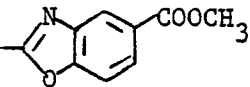
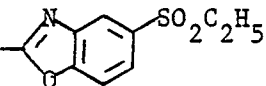
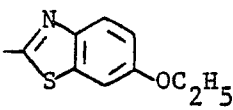
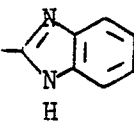
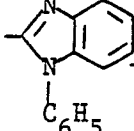
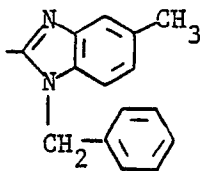
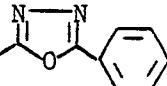
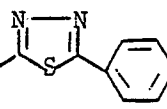


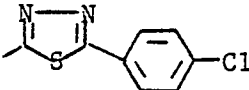
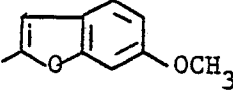
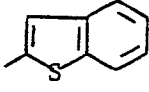
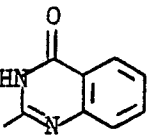
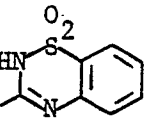
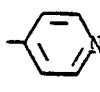
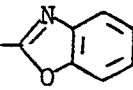
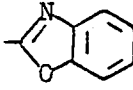
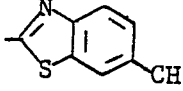
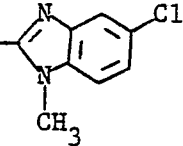
hergestellt durch Kondensation von Benzoxazol -2-yl-essigsäureethylester
 5 und Resorcydaldehyd in siedendem Ethanol mit Piperidinacetat als Kataly-
 sator, werden in 100 ml Wasser unter Zusatz von 0,005g eines Dispergier-
 mittels (Polyether aus Oleylalkohol und 50 mol Ethylenoxid) fein disper-
 giert, mit 10 g oxidierte Stärke versetzt und mit Salzsäure auf pH 2
 gestellt. Mit der erhaltenen Dispersion wird ein Papier in der Weise im-
 10 prägniert, daß die Konzentration etwa 0,1 g Reagenz/m² beträgt. Man er-
 hält ein weißes Papier, das bei der Behandlung mit einem Tintenlöschstift
 eine kräftige, gelbgrüne, sehr beständige Färbung ergibt.

Ähnlich gute Effekte werden erhalten, wenn man anstelle der Verbindung 1
 eine äquivalente Menge einer der folgenden Substanzen einsetzt:



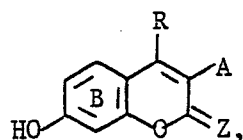
Beispiel	R ¹	R ²	R ³	Z	A	Entwicklungsfarbtone (alkalisch)
2	H	H	H	O		gelb
3	"	"	"	"		"

Beispiel	R ¹	R ²	R ³	Z	A	Entwicklungsfarbtone (alkalisch)
4	H	H	H	O		gelb
5	"	"	"	"		gelb
6	"	"	"	"		"
5	7	CH ₃	"	"		"
8	H	Cl	"	"		"
9	"	H	"	"		"
10	"	"	"	"		"
11	"	"	"	"		"
10	12	"	"	"		"
13	"	"	"	"		"
14	"	"	"	"		"

Beispiel	R ¹	R ²	R ³	Z	A	Entwicklungsfarbtone (alkalisch)
15	H	H	H	O		gelb
16	"	"	"	"		"
17	"	"	"	"		"
5 18	"	"	"	"		"
19	"	"	"	"		"
20	"	"	"	"		"
21	"	"	"	NH		"
22	"	"	CN	O		rot
10 23	"	"	"	"		"
24	"	"	"	"		"

Patentansprüche

1. Verwendung von 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

5 A für einen heterocyclischen Rest, der in der Farbstoffchemie
übliche nichtionogene Substituenten enthalten kann,

R für Wasserstoff oder Cyan und

Z für Sauerstoff oder NH stehen und

der Ring B nichtionisch weiter substituiert sein kann,

10 zum Imprägnieren von Papier.

2. Verwendung von 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

15 der heterocyclische Rest A der Benzthiazol-, Benzoxazol-, Benzimida-
zol-, Chinazol-4-on-, Benzo[b]thiophen-,
Benzo[b]furan-, 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-,
5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol- oder Pyridin-
Reihe angehört und

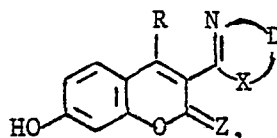
20 die Substituenten in A ausgewählt sind aus der Reihe C₁- bis C₄-
Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Phenyl-C₁- bis
C₃-alkyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls durch
1-2 C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₂-Alkoxy

und/oder Chlor substituiertes Phenyl, Trifluormethyl, Chlor
 C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxyl, gegebenenfalls durch
 1-2 C_1 - bis C_4 -Alkylreste substituierte Carbamoyl- oder Sulf-
 amoylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkylsulfonyl, Phenyl- C_1 - bis C_3 -
 alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, C_1 - bis C_4 -Alkylmercapto und
 Phenylmercapto und

der Ring B gegebenenfalls noch eine C_1 - bis C_3 -Alkylgruppe oder Chlor
 enthält.

3. Verwendung von 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen der Formel

10



worin

Z für Sauerstoff oder NH,

R für Wasserstoff oder Cyan,

X für -O-, -S- oder -N(R¹)-,

15 R¹ für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Benzyl oder Phenyl und

D für die restlichen Glieder eines Benzoxazol-2-yl-, Benzthiazol-2-yl-, Benzimidazol-2-yl-, Chinazol-4-on-2-yl-, 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl- oder 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-Restes stehen, wobei

20 D gegebenenfalls durch 1 - 2 C_1 - bis C_4 -Alkyl, 1 - 2 Chlor, C_1 - bis C_2 -Alkoxy, Phenyl, Cyclohexyl, C_1 - bis C_4 -Alkylsulfonyl, Carboxy oder C_1 - bis C_2 -Alkylcarbonyl substituiert sein kann,

zum Imprägnieren von Papier.

4. Verwendung von 7-Hydroxy-cumarin-Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

Z für Sauerstoff und

R für Wasserstoff stehen und

5 X und D zusammen ein gegebenenfalls in der in Anspruch 3 angegebenen Weise substituiertes Benzoxazol-Ringsystem bilden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 81 11 0811

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
Y	FR - A - 2 410 702 (TULLIS RUSSELL) * Patentansprüche 1-5; Seite 3, Zeilen 1-23; Seite 5, Zeilen 11-21; Beispiele 1,3,6 *	1	D 21 H 3/80 D 21 H 5/10
	--		
PY	EP - A - 0 027 529 (BASF) * Seiten 1-8 *	1-4	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 B D 21 H
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	08-04-1982	NESTBY	