



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 28 999 A1** 2005.01.27

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 28 999.2**  
 (22) Anmeldetag: **27.06.2003**  
 (43) Offenlegungstag: **27.01.2005**

(51) Int Cl.7: **C09B 45/02**  
**C07F 1/00, C07F 3/00, C07F 5/00,**  
**C07F 7/00, C07F 9/00, C07F 11/00,**  
**C07F 13/00, C07F 15/00, C09B 43/00,**  
**C07F 15/04**

(71) Anmelder:  
**Bayer Chemicals AG, 51373 Leverkusen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**EP 09 94 162 A1**

(72) Erfinder:  
**Feldhues, Ulrich, Dr., 51465 Bergisch Gladbach,**  
**DE; Linke, Frank, 51069 Köln, DE; Göbel, Ronald,**  
**51371 Leverkusen, DE; Herrmann, Udo, Dr.**  
**Dipl.-Ing., 41541 Dormagen, DE; Pfützenreuter,**  
**Dirk, 51399 Burscheid, DE**

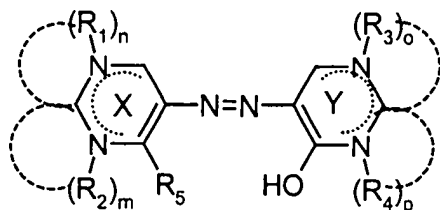
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexpigmenten mit niedriger Dispergierhärte**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen einer Azo-Verbindung, die in Form ihrer tautomeren Strukturen der Formel (I) entspricht,

und m, n, o, p 1 oder für den Fall, dass von den Ring-Stickstoffatomen Doppelbindungen ausgehen, wie in Formel (I) durch die punktierten Linien angedeutet wird, auch O bedeuten können,  
 und die gegebenenfalls eine Verbindung eingelagert enthalten, und eine Dispergierhärte von kleiner 250 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man  
 a) eine wässrige Suspension eines ...



worin die mit  
 X und Y bezeichneten Ringe je einen oder zwei Substituenten aus der Reihe =O, =S, =NR<sub>7</sub>, -NR<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CN, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,



Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl tragen können, wobei die Summe der endo- und exocyclischen Doppelbindungen für jeden der Ringe X und Y drei ist,

R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und R<sub>7</sub> für Wasserstoff, Cyan, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Acyl stehen und

R<sub>8</sub> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnet, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und weiterhin, wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien angedeutet wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden können, an die weitere Ringe ankondensiert sein können,

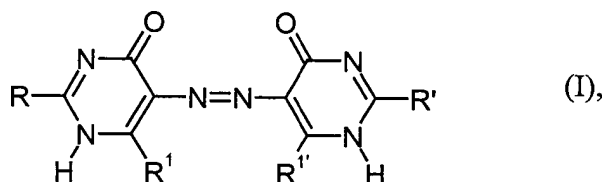
R<sub>5</sub> -OH, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, wobei die für R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> genannten CH-Bindungen enthaltenden Substituenten ihrerseits substituiert sein können

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexpigmenten mit niedriger Dispergierhärte.

## Stand der Technik

**[0002]** Metallkomplexpigmente von Azo-Verbindungen, die der Formel (I) oder einer ihrer tautomeren Strukturen entsprechen



in der

R und R' unabhängig voneinander für OH, NH<sub>2</sub>, NH-CN, Arylamino oder Acylamino steht und

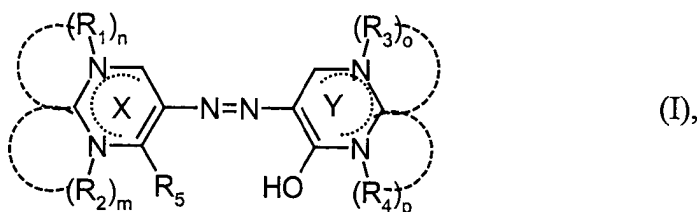
R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> unabhängig voneinander -OH oder -NH<sub>2</sub> bedeuten, sind bereits aus EP-A 994 162 sowie US-A-4 622 391 und DE-A 2 064 093 bekannt.

**[0003]** Ebenfalls ist ihre Herstellung bekannt. So ist beispielsweise aus Beispiel 8 von EP-A 994 162 ein Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexpigmenten bekannt, bei dem die Azobarbitursäure mit einem Ni-Salz zum entsprechenden Metallkomplex umgesetzt wird und dieses ohne Zwischenisolierung mit einem Feststoffgehalt von ca. 5 % getempert wird.

## Aufgabenstellung

**[0004]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein deutlich verbessertes Verfahren, insbesondere hinsichtlich seiner Raum-Zeit-Ausbeute bereitzustellen.

**[0005]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen einer Azo-Verbindung, die in Form ihrer tautomeren Strukturen der Formel (I) entspricht



worin die mit

X und Y bezeichneten Ringe je einen oder zwei Substituenten aus der Reihe =O, =S, =NR<sub>7</sub>, -NR<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CN, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,



Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl tragen können, wobei die Summe der endo- und exocyclischen Doppelbindungen für jeden der Ringe X und Y drei ist,

R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und

R<sub>7</sub> für Wasserstoff, Cyan, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Acyl stehen und

R<sub>8</sub> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnet,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und weiterhin, wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien angedeutet wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden können, an die weitere Ringe ankondensiert sein können,

R<sub>5</sub> -OH, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, wobei die für R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> genannten CH-Bindungen enthaltenden Substituenten ihrerseits substituiert sein können und m, n, o, p 1 oder für den Fall, dass von den Ring-Stickstoffatomen Doppelbindungen ausgehen, wie in Formel (I) durch die punktierten Linien angedeutet

wird, auch O bedeuten können, und die gegebenenfalls eine Verbindung eingelagert enthalten, und eine Dispergierhärte von kleiner 250 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine wässrige Suspension eines entsprechenden Metallkomplexes mit einer Dispergierhärte von größer gleich 250 (gemessen nach DIN 53 775), die eine Metallkomplekonzentration von größer gleich 6 Gew.-%, insbesondere 6–25, vorzugsweise 7–15, besonders bevorzugt 7,5–10 Gew.-% besitzt, durch Umsetzung einer Azoverbindung der Formel (I) mit einem Metallsalz und gegebenenfalls einer einzulagernden Verbindung in Wasser und gegebenenfalls organischem Lösungsmittel herstellt und

b) die nach a) hergestellte Suspension tempert, vorzugsweise bei einer Temperatur von größer 100°C, insbesondere bei 101–125°C, besonders bevorzugt bei 103–110, ganz besonders bevorzugt bei 104–107°C.

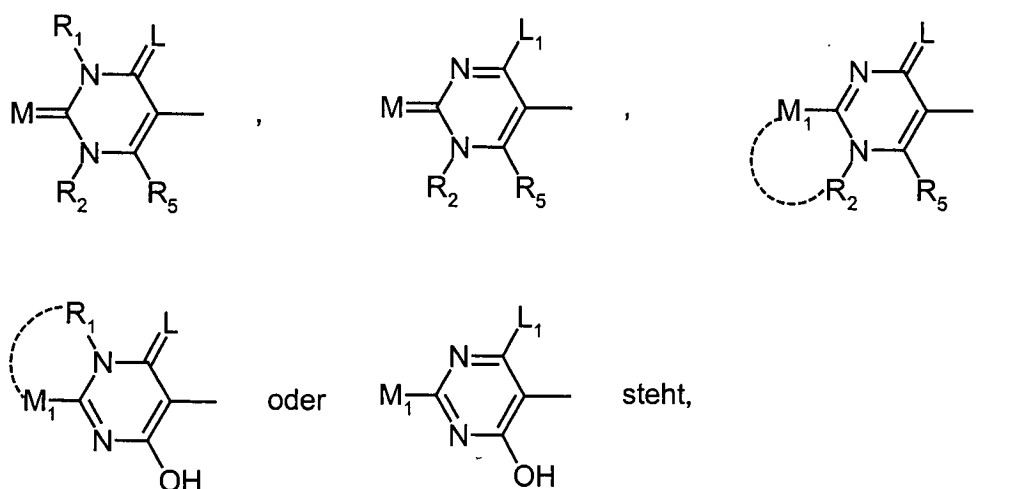
**[0006]** In einer besonderen Ausführungsform wird in einem weiteren Schritt c) das Metallkomplexpigment mit einer Dispergierhärte von < 250 isoliert.

**[0007]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich die Fertigungskosten und Abwasserlast erheblich reduzieren. Insbesondere die Raum-Zeit-Ausbeute läßt sich durch die konzentrierte Fahrweise erheblich verbessern.

**[0008]** Bevorzugt wird die Temperung in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls organischen Lösungsmitteln bei einem pH von 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1,5 bis 2,5, oder bei einem pH von 9 bis 13, vorzugsweise 10 bis 11 durchgeführt.

**[0009]** In einer besonderen Ausführungsform wird die Azoverbindung der Formel (I) in einem vorgelagerten Schritt durch eine Azokupplung hergestellt und ohne Zwischenisolierung im Eintopf mit Metallsalzen umgesetzt und weiter im Eintopf nach dem erfindungsgemäßen Verfahren getempert.

**[0010]** Bevorzugte organische Metallkomplexe sind dabei solche von Azo-Verbindungen, die in Form ihrer freien Säure einer ihrer tautomeren Formeln der Formel (I) entsprechen, bei denen der mit X gekennzeichnete Ring für einen Ring der Formeln

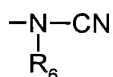


in denen

L und M unabhängig voneinander für =O, =S oder =NR<sub>6</sub> stehen

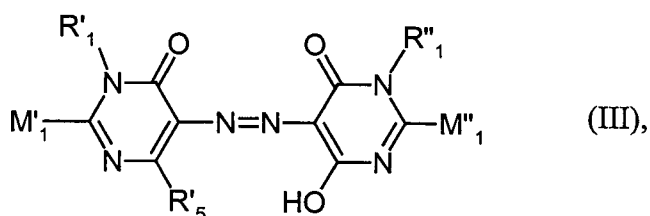
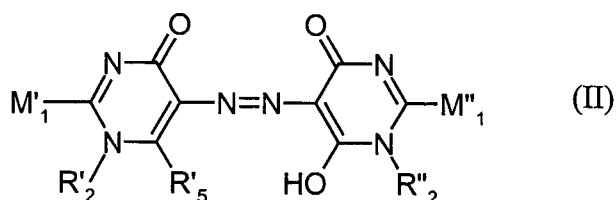
L<sub>1</sub> Wasserstoff, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl und

M<sub>1</sub> -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,



Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnen, wobei die Substituenten M<sub>1</sub> und R<sub>1</sub> oder M<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen 5- oder 6-gliedrigen Ring ausbilden können.

**[0011]** Besonders bevorzugte organische Metallkomplexe sind dabei solche von Azo-Verbindungen, die in Form ihrer freien Säuren einer ihrer tautomeren Strukturen der Formeln (II) oder (III) entsprechen



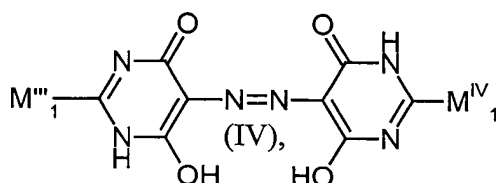
in denen

$R'_5$  -OH oder -NH<sub>2</sub> bezeichnet,

$R'_1$ ,  $R''_1$ ,  $R'_2$  und  $R''_2$  jeweils für Wasserstoff steht und

$M'_1$  und  $M''_1$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHCN, Arylamino oder Acylamino stehen.

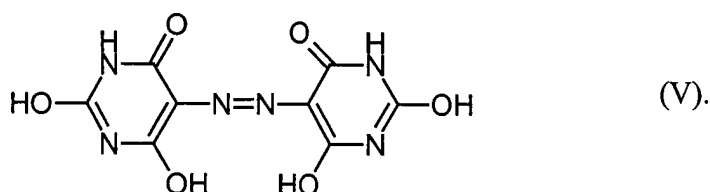
**[0012]** Ganz besonders bevorzugte Metallkomplexe sind dabei solche von Azo-Verbindungen der Formel (I), die in Form ihrer freien Säure einer ihrer tautomeren Strukturen der Formel (IV) entsprechen



in denen

$M'''_1$  und  $M''_1$  unabhängig voneinander OH und NHCN bedeuten.

**[0013]** Bevorzugt vor allem sind dabei organische Metallkomplexe solcher Azo-Verbindungen der Formel (I), die in Form ihrer freien Säure einer der tautomeren Strukturen der Formel (V) entsprechen



**[0014]** In den vorstehenden Formeln haben die Substituenten vorzugsweise die folgenden Bedeutungen: Substituenten in der Bedeutung von Alkyl bezeichnen vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das beispielsweise durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, -OH, -CN, -NH<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann.

**[0015]** Substituenten in der Bedeutung von Cycloalkyl bezeichnen vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, insbesondere C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, das beispielsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Halogen wie Cl, Br, F, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -OH, -CN und NH<sub>2</sub> substituiert sein kann.

**[0016]** Substituenten in der Bedeutung von Aryl bezeichnen vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, die beispielsweise durch Halogen wie F, Cl, Br, -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> und -CN substituiert sein können.

**[0017]** Substituenten in der Bedeutung von Aralkyl bezeichnen bevorzugt Phenyl- oder Naphthyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, die in den aromatischen Resten beispielsweise durch Halogen wie F, Cl, Br, -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> und -CN substituiert sein können.

**[0018]** Substituenten in der Bedeutung von Acyl bezeichnen vorzugsweise (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-carbonyl, Phenylcar-

bonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl und Naphthyl substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl und Naphthyl substituiertes Sulfamoyl oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl oder Naphthyl substituiertes Guanyl, wobei die genannten Alkylreste beispielsweise durch Halogen wie Cl, Br, F, -OH, -CN, -NH<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein können und die genannten Phenyl- und Naphthylreste beispielsweise durch Halogen wie F, Cl, Br, -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> und -CN substituiert sein können.

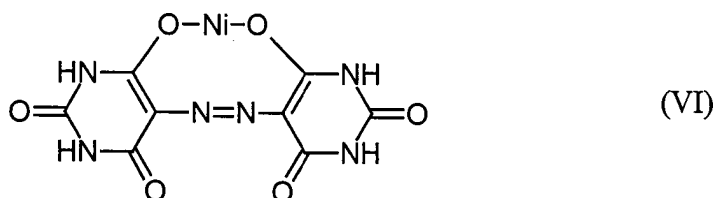
**[0019]** Für den Fall, dass M<sub>1</sub>R<sub>1</sub> oder M<sub>1</sub>R<sub>2</sub> oder M<sub>1</sub>R<sub>2</sub> bzw. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien angedeutet wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden, handelt es sich vorzugsweise um Triazol-, Imidazol- oder Benzimidazol-, Pyrimidin- oder Chinazolin-Ringsysteme.

**[0020]** Als Metallkomplexe, worunter auch -Salze verstanden werden, der Formeln (I) bis (V) kommen vorzugsweise die Salze und Komplexe der Mono-, Di-, Tri- und Tetraanionen in Betracht.

**[0021]** Besonders bevorzugt sind Salze und Komplexe der Formeln (I) bis (V) mit zwei- oder dreiwertigen Metallen, ganz besonders die Nickelsalze und -komplexe.

**[0022]** Die Metallkomplexe mit eingelagerten organischen Verbindung können als Einlagerungsverbindungen, Interkatalionsverbindungen sowie als feste Lösungen vorliegen.

**[0023]** Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um Einschlussverbindungen, Interkalationsverbindungen und feste Lösungen, bei denen der Azobarbitursäure-Nickel-1:1-Komplex, der einer der tautomeren Formen der Struktur



entspricht, und mindestens eine andere organische Verbindung eingeschlossen enthält.

**[0024]** Im Allgemeinen bildet der Metallkomplex ein schichtförmiges Kristallgitter, bei dem die Bindung innerhalb einer Schicht im wesentlichen über Wasserstoffbrücken und/oder Metallionen erfolgt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Metallkomplexe, die ein Kristallgitter ausbilden, das aus im wesentlichen ebenen Schichten besteht.

**[0025]** Im Rahmen dieser Anmeldung werden die Metallkomplexe der Azoverbindungen der Formel (I), die beispielsweise eine Verbindung eingelagert enthalten und eine Dispergierhärte von weniger als 250 aufweisen als erfindungsgemäße Pigmente bezeichnet. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente eine Dispergierhärte von kleiner 200, insbesondere kleiner 150.

**[0026]** Die Dispergierhärte wird gemessen nach DIN 53 775, Teil 7, wobei die Temperatur der Kaltwalzung 25°C und die der Warmwalzung 150°C beträgt.

**[0027]** Sämtliche in dieser Anmeldung angegebenen Dispergierhärten wurden nach dieser modifizierten DIN-Vorschrift bestimmt.

**[0028]** In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Pigment eine spezifische Oberfläche BET von 80–150 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von 90–140 m<sup>2</sup>/g, ganz besonders bevorzugt von 90 bis 120 m<sup>2</sup>/g.

**[0029]** Als Metallkomplexe kommen auch solche in Frage, bei denen eine metallhaltige Verbindung, z.B. ein Salz oder Metallkomplex in das Kristallgitter eines anderen Metallkomplexes z.B. des Nickelkomplexes eingebaut ist. In diesem Fall kann in Formel (VI) ein Teil des Metalls, z.B. des Nickels durch andere Metallionen ersetzt sein oder es können weitere Metallionen in eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung mit dem Metall, vorzugsweise Nickelkomplex treten.

**[0030]** Als einzulagernde Verbindungen kommen sowohl organische als auch anorganische Verbindungen in

Frage. Aus rein praktischen Gründen sind solche Verbindungen bevorzugt, die unter Normalbedingungen (25°C, 1 bar) flüssig oder fest sind.

**[0031]** Von den flüssigen Substanzen sind wiederum solche bevorzugt, die einen Siedepunkt von 100°C oder darüber, bevorzugt von 150°C und darüber, aufweisen. Geeignete Verbindungen sind vorzugsweise acyclische und cyclische organische Verbindungen, z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die substituiert sein können, z.B. durch OH, COOH, NH<sub>2</sub>, substituiertes NH<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub>, substituiertes CONH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, substituiertes SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, Halogen, NO<sub>2</sub>, CN, -SO<sub>2</sub>-Alkyl, -SO<sub>2</sub>-Aryl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -O-Acyl.

**[0032]** Im einzelnen seien z.B. genannt: Paraffine und Paraffinöle; Triisobutylen, Tetraisobutylen, Mischungen von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie z.B. bei der Erdölfractionierung anfallen; chlorierte Paraffinkohlenwasserstoffe wie Dodecylchlorid oder Stearylchlorid; C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-Alkohole wie 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol und ihre Mischungen, Oleinalkohol, 1,12-Octadecandiol, Fettsäuren und ihre Salze und Mischungen, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Dodecansäure, Hexadecansäure, Octadecansäure, Ölsäure, Fettsäureester, z.B. die Methyl ester der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäuren, Fettsäureamide, wie Stearinsäureamid, Stearinsäuremonoethanolamid, Stearinsäurediethanolamid, Stearinsäurenitril, Fettamine, z.B. Dodecylamin, Cetylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin und andere; Salze von Fettaminen mit Sulfon- und Carbonsäuren, isocyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclododecan, Decahydronaphthalin, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Dodecylbenzolgemisch, Tetralin, Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Biphenyl, Diphenylmethan, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, Phenanthren, m-, p-Terphenyl, o-, p-Dichlorbenzol, Nitrobenzol, 1-Chlornaphthalin, 2-Chlornaphthalin, 1-Nitronaphthalin, isocyclische Alkohole und Phenole und ihre Abkömmlinge wie Benzylalkohol, Decahydro-2-naphthol, Diphenylether, Sulfone, z.B. Diphenylsulfon, Methylphenylsulfon, 4,4'-Bis-2-(hydroxyethoxy)-diphenylsulfon; isocyclische Carbonsäuren und ihre Derivate wie Benzoessäure, 3-Nitrobenzoessäure, Zimtsäure, 1-Naphthalincarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäuredibutylester, Phthalsäuredioctylester, Tetrachlorphthalsäure, 2-Nitrobenzamid, 3-Nitrobenzamid, 4-Nitrobenzamid, 4-Chlorbenzamid, Sulfonsäuren, wie 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure, 3-Nitro-, 4-Nitro-benzolsulfonsäure, 2,4-Dimethylbenzolsulfonsäure, 1- und 2-Naphthalinsulfonsäure, 5-Nitro-1- und 5-Nitro-2-naphthalinsulfonsäure, Di-sec.-butyl-naphthalinsulfonsäuregemisch, Biphenyl-4-sulfonsäure, 1,4-, 1,5-, 2,6-, 2,7-Naphthalindisulfonsäure, 3-Nitro-1,5-naphthalindisulfonsäure, Anthrachinonsulfonsäure-1, Anthrachinonsulfonsäure-2, Diphenyl-4,4'-disulfonsäure, 1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure und die Salze dieser Sulfonsäuren z.B. die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Zink-, Nickel- und Kupfersalze; Sulfonamide wie Benzolsulfonamid, 2-, 3- und 4-Nitrobenzolsulfonamid, 2-, 3- und 4-Chlorbenzolsulfonamid, 4-Methoxy-benzolsulfonamid, 3,3'-Sulfonylbisbenzolsulfonamid, 4,4'-Oxybisbenzolsulfonsäureamid, 1- und 2-Naphthalinsulfonsäureamid.

**[0033]** Carbonsäure- und Sulfonsäureamide sind eine bevorzugte Gruppe von einzuschließenden Verbindungen, insbesondere geeignet sind auch Harnstoff und substituierte Harnstoffe wie Phenylharnstoff, Dodecylharnstoff und andere; sowie deren Polykondensate mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, Heterocyclen wie Barbitursäure, Benzimidazol, Benzimidazol-5-sulfonsäure, 2,3-Dihydroxychinoxalin, 2,3-Dihydroxychinoxalin-6-sulfonsäure, Carbazol, Carbazol-3,6-disulfonsäure, 2-Hydroxychinolin, 2,4-Dihydroxychinolin, Caprolactam, Melamin, 6-Phenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 6-Methyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, Cyanursäure.

**[0034]** Bevorzugte feste Lösungen, Interkalationsverbindungen oder Einschlussverbindungen enthalten eingeschlossen grenzflächenaktive Verbindungen, insbesondere Tenside, die z.B. aus K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, 2. Auflage, Band I, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1964, bekannt sind. Dabei kann es sich um anionenaktive, nichtionogene oder kationenaktive Verbindungen oder um Ampholyte handeln. Geeignete anionenaktive Verbindungen sind z.B.: Echte Seifen, Salze der Aminocarbonsäuren, Salze niederer bzw. höherer acylierter Aminocarbonsäuren, Fettsäuresulfate, Sulfate von Fettsäureestern, -amiden usw., primäre Alkylsulfate, Sulfate von Oxoalkoholen, sekundäre Alkylsulfate, Sulfate veresterter oder veretherter Polyoxyverbindungen, Sulfate substituierter Polyglykolether (sulfatierte Ethylenoxidaddukte), Sulfate acylierter oder alkylierter Alkanolamine, Sulfonate von Fettsäuren, ihren Estern, Amiden usw., primäre Alkylsulfonate, sekundäre Alkylsulfonate, Alkylsulfonate mit esterartig gebundenen Acylen, Alkyl- bzw. Alkylphenylethersulfonate, Sulfonate von Polycarbonsäureestern, Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, fettaromatische Sulfonate, Alkylbenzimidazolsulfonate, Phosphate, Polyphosphate, Phosphonate, Phosphinate, Thiosulfate, Hydrosulfite, Sulfinate, Persulfate. Geeignete nichtionogene Verbindungen sind z.B.: Ester und Ether von Polyalkoholen, Alkylpolyglykolether, Acylpolyglykolether, Alkylarylpolyglykolether, acylierte bzw. alkylierte Alkanolaminpolyglykolether. Geeignete kationenaktive Verbindungen sind z.B.: Alkylaminsalze, quaternäre Ammoniumsalze, Alkylpyridiniumsalze, einfache und quaternäre Imidazolinsalze, Alkyldiamine bzw. Alkylpolyamine, Acyldiamine bzw. Acylpolyamine, Acylalkanolamine, Alkanolaminester, Alkyl-OCH<sub>2</sub>-N-pyridiniumsalze, Alkyl-CO-NH-CH<sub>2</sub>-N-pyridiniumsalze, Alkylethylenharnstoffe, Sulfoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Arseniumverbindungen, Alkylguanidine, Acylbiguanidide. Geeignete

Ampholyte sind z.B.: Alkylbetaine, Sulfobetaine und Aminocarbonsäuren. Bevorzugt eingesetzt werden nichtionogene Tenside, insbesondere die Ethylenoxidadditionsprodukte von Fettalkoholen, Fettaminen sowie von Octyl- oder Nonylphenol.

**[0035]** Eine weitere wichtige Gruppe von eingelagerten Verbindungen sind natürliche Harze und Harzsäuren wie z.B. Abietinsäure und ihre Umwandlungsprodukte und Salze. Solche Umwandlungsprodukte sind z.B. hydrierte, dehydrierte und disproportionierte Abietinsäuren. Diese können weiterhin dimerisiert, polymerisiert oder durch Addition von Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure modifiziert sein. Von Interesse sind auch die an der Carboxylgruppe modifizierten Harzsäuren wie z.B. die Methyl-, Hydroxyethyl-, Glykol-, Glycerin- und Pentaerythritester, sowie Harzsäurenitrile und Harzsäureamine sowie Dehydroabietylalkohol.

**[0036]** Ebenfalls für eine Einlagerung geeignet sind Polymere, vorzugsweise wasserlösliche Polymere, z.B. Ethylen-propylenoxid-Blockpolymere, vorzugsweise solche mit einem Mn größer 2000 g/mol, insbesondere größer 2000 und kleiner als 10.000 g/mol, Polyvinylalkohol, Poly-(meth)-acrylsäuren, modifizierte Cellulose, wie Carboxymethylcellulosen, Hydroxyethyl- und -propylcellulosen, Methyl- und Ethylhydroxyethylcellulosen.

**[0037]** Ebenfalls für die Einlagerung geeignet sind Kondensationsprodukte auf Basis von  
 A) sulfonierten Aromaten,  
 B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls  
 C) einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten.

**[0038]** Auf Basis von bedeutet, dass das Kondensationsprodukt gegebenenfalls aus weiteren Reaktanden neben A, B und gegebenenfalls C hergestellt wurde. Vorzugsweise werden die Kondensationsprodukte im Rahmen dieser Anmeldung jedoch nur aus A, B und gegebenenfalls C hergestellt.

**[0039]** Als sulfonierete Aromaten der Komponente A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfonierete Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierete Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonieretes Diphenylmethan, sulfonieretes Biphenyl, sulfonieretes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfonieretes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

**[0040]** Als Aldehyde und/oder Ketone der Komponente B) kommen insbesondere aliphatische, cycloaliphatische sowie aromatische in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Aldehyde, wobei besonders bevorzugt Formaldehyd sowie andere aliphatische Aldehyde mit 3 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

**[0041]** Als nicht sulfonierete Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

**[0042]** Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Alkylharnstoffe, Melamin oder Guanidin genannt werden.

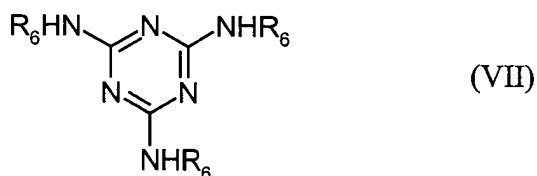
**[0043]** Als bevorzugte Kondensationsprodukt wird eines auf Basis von  
 A) wenigstens einem sulfonierten Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierete Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonieretes Diphenylmethan, sulfonieretes Biphenyl, sulfonieretes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfonieretes Terphenyl und Benzolsulfonsäuren,  
 B) Formaldehyd und gegebenenfalls  
 C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin

eingesetzt.

**[0044]** Bevorzugte Kondensationsprodukte sind solche auf Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonierter Ditolyether und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Natriumbisulfit, Formaldehyd und Harnstoff; Naphthalinsulfonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd; sulfonieretes Terphenyl und Formaldehyd; und/oder sulfonieretes 2-Hydroxybiphenyl und Formaldehyd sowie Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd.

**[0045]** Besonders bevorzugt werden als eingelagerte Verbindungen Melamin oder Melaminderivate, insbe-

sondere solche der Formel (VII)



eingesetzt, worin

$R_6$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls mit OH-Gruppen substituiert ist, steht, ganz besonders bevorzugt, worin

$R_6$  für Wasserstoff steht.

**[0046]** Die Menge an Substanz, die in das Kristallgitter des Metallkomplexes eingelagert werden kann, liegt in der Regel bei 5 % bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wirtsverbindung. Bevorzugt eingelagert werden 10 bis 100 Gew.-%. Es handelt sich hierbei um die Menge an Substanz, die durch geeignete Lösungsmittel nicht auswaschbar ist und die sich aus der Elementaranalyse ergibt. Naturgemäß kann auch mehr oder weniger als die genannte Menge an Substanz zugesetzt werden, wobei man gegebenenfalls darauf verzichten kann, einen Überschuss auszuwaschen. Bevorzugt sind Mengen von 10 bis 150 Gew.-%.

**[0047]** Die Temperung ist vorzugsweise dann beendet, wenn eine Dispergierhärte von weniger als 250 erreicht ist.

**[0048]** Das Verfahren erfolgt vorzugsweise im geschlossenen Kessel.

**[0049]** Als mögliche organische Lösungsmittel sind wasserlösliche oder wassermischbare Lösungen zu nennen. Es kommen auch Gemische verschiedener Lösungsmittel sowie gegebenenfalls auch polymere, hochsiedende Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von höher als 250°C in Frage. Erfindungsgemäß besteht keine Einschränkung hinsichtlich der zu verwendenden Lösungsmittel. Insbesondere sind Verbindungen aus der Gruppe der aliphatischen-, cycloaliphatischen- oder aromatischen Kohlenwasserstoffe und Terpenkohlenwasserstoffe, ferner Alkohole, Glykol- und Polyglykoether, Ester und Ketone zusammen. In Frage kommen auch aminische Lösungsmittel, insbesondere solche auf Basis primärer, sekundärer und tertiärer, aliphatischer sowie aromatischer oder cycloaliphatischer Amine sowie deren Mischungen und Derivate.

**[0050]** Geeignete organische Lösungsmittel sind: aliphatische  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Diacetonalkohol, Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 100 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 1500 g/mol oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders bevorzugt Mono- $C_1$ - $C_4$ -alkylglykoether wie Ethylenglykolmonoalkyl-, -monomethyl-, -diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, ferner 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-pyrrolidon, N-Vinyl-pyrrolidon, 1,3-Dimethylimidazolidon, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid.

**[0051]** Bevorzugt besitzen sie einen Siedepunkt von größer 100°C/Normaldruck.

**[0052]** Zur Einstellung des pH-Wertes werden vorzugsweise anorganische oder organische Säuren und Basen eingesetzt.

**[0053]** Als bevorzugte Säuren werden HCl,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ , JH, HBr, Essigsäure und/oder Ameisensäure eingesetzt.

**[0054]** Als bevorzugte Basen werden LiOH, KOH, NaOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_3$ , Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und/oder Dimethylethanolamin eingesetzt.

**[0055]** In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgte die Temperung bei pH-Werten von 1 bis 4.

**[0056]** Die nach Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Pigmente mit einer Dispergierhärte von größer gleich 250, können beispielsweise durch Umsetzung von Azoverbindungen der Formel (I) mit Metallsalzen, vorzugsweise solchen mit einer Wasserlöslichkeit von mehr als 20, insbesondere mehr als 50 g/l bei

20°C und anschließend durch Umsetzung mit der zu interkalierenden Verbindung erhalten werden.

**[0057]** Als bevorzugte Metallsalze kommen beispielsweise in Frage Chloride, Bromide, Acetate, Nitrate, Sulfate, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Dihydrogenphosphat.

**[0058]** Pigmente mit einer Dispergierhärte von größer gleich 250, im Folgenden Edukte genannt, werden vorzugsweise wie folgt so erhalten, dass die Umsetzung mit der Metallverbindung bei einem pH < 2 erfolgt. Die anschließende Interkalation erfolgt vorzugsweise bei einem pH von 1 bis 7. Sofern die Interkalation bei pH < 4 durchgeführt wird, ist es bevorzugt, im Anschluss den pH auf größer 4,5, vorzugsweise 4,5 bis 7 anzuheben.

**[0059]** Diese Eduktsuspension wird erfindungsgemäß ohne Zwischenisolierung des Eduktes vorzugsweise wieder auf einen pH von 1 bis 4 oder auf pH 9 bis 13 eingestellt und bei einer Temperatur von 80 bis 180°C getempert werden.

**[0060]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren getemperte Suspension, enthaltend das erfindungsgemäße Pigment, wird vorzugsweise in einem Schritt c) nach der Temperung erneut auf einen pH von 4,5 bis 7 gestellt. Danach wird vorzugsweise filtriert. Der so erhaltene Presskuchen kann gegebenenfalls nach Waschen mit Wasser getrocknet werden.

**[0061]** So kommen einerseits übliche Trocknungsverfahren wie die Schaufeltrocknung usw. in Frage. Mit derartigen Trocknungsverfahren und anschließender Mahlung des Pigments auf übliche Weise werden pulverförmige Pigmente erhalten.

**[0062]** Bevorzugt wird der Presskuchen als wässrige Slurry sprühgetrocknet. Besonders bevorzugt erfolgt dies durch Versprühen eines Slurrys, der zur Erhöhung des Feststoffanteils Ammoniak enthält. Der zu versprühende Slurry besitzt vorzugsweise einen Feststoffanteil von 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%.

**[0063]** Weiterhin können dem Slurry Viskositäts-erniedrigenden Zusätze wie Carbonsäure und Sulfonsäureamide in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf den Slurry zugesetzt werden.

**[0064]** Als Carbonsäure- und Sulfonsäureamide sind beispielsweise geeignet, Harnstoff und substituierte Harnstoffe wie Phenylharnstoff, Dodecylharnstoff und andere; Heterocyclen wie Barbitursäure, Benzimidazol, Benzimidazol-5-sulfonsäure, 2,3-Dihydroxychinoxalin, 2,3-Dihydroxychinoxalin-6-sulfonsäure, Carbazol, Carbazol-3,6-disulfonsäure, 2-Hydroxychinolin, 2,4-Dihydroxychinolin, Caprolactam, Melamin, 6-Phenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 6-Methyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, Cyanursäure.

**[0065]** Sofern weitere Zusätze verwendet werden sollen, werden sie vorzugsweise vor der Trocknung zugesetzt. Als solche kommen beispielsweise die nachstehend genannten Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Präparationen in Frage:

Als für das Trocknen geeignete Trockner kommen grundsätzlich alle in Frage, beispielsweise Vakuumtrockner, Umlufttrockner, insbesondere Sprühtrockner, insbesondere Ein- und Zweistoff- sowie Rotationsscheibentrockner. Weiterhin kommen Wirbelbettrocknungsverfahren in Frage.

**[0066]** Als Einstoffdüsentrockner kommen beispielsweise solche mit einer Drallkammerdüse in Frage.

**[0067]** In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des Trocknungsverfahrens wird als Base Ammoniak gegebenenfalls zusammen mit weiteren bei der Trocknung nicht flüchtigen Basen eingesetzt und der so erhaltene wässrige Slurry, vorzugsweise mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 40 Gew.-%, sprühgetrocknet. Diese Verwendung von Ammoniak-haltigen Slurrys führt zu besonders vorteilhaften Granulaten, die sich durch sehr gute Dispergierfähigkeit, Farbstärke und Brillanz auf dem Substrat auszeichnen. Darüber hinaus sind sie rieselfähig und extrem staubarm.

**[0068]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentpräparationen sind kornweich und sehr gut dispergierbar. Die Abwasserlast kann deutlich reduziert werden.

**[0069]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente eignen sich hervorragend für alle Pigmentanwendungszwecke.

**[0070]** Zum Beispiel eignen sie sich zum Pigmentieren von Lacken aller Art für die Herstellung von Druckfar-

ben, Leimfarben oder Binderfarben, für die Massefärbung von synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen makromolekularen Stoffen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid, Polyethylen oder Polypropylen. Sie können auch für die Spinnfärbung von natürlichen, regenerierten oder künstlichen Fasern, wie z.B. Cellulose-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyacrylniril- oder Polyamidfasern, sowie zum Bedrucken von Textilien und Papier verwendet werden. Aus diesen Pigmenten können feinteilige, stabile, wässrige Pigmentierung von Dispersions- und Anstrichfarben, für die Papierfärbung, für den Pigmentdruck von Textilien, für den Laminatdruck oder für die Spinnfärbung von Viskose brauchbar sind, durch Mahlen oder Kneten in Gegenwart von nichtionogenen, anionischen oder kationischen Tensiden hergestellt werden.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1

a) 190 g wasserfeuchte Paste von Diazobarbitursäure mit Trockengehalt von 81 %, entsprechend 154 g trocken, werden in 3000 g entsalzten Wasser mit einem Laborrührer verrührt. Danach wird indirekt auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur 134 g Barbitursäure eingetragen. Nach ca. 30-minütigem Nachrühren wird mit 30 %iger Kaliumhydroxidlösung auf pH 5,0 gestellt. Anschließend 2 Stunden bei pH 5,0 und 80°C nachgerührt.

b) Die nach a) erhaltene Suspension an Azobarbitursäure der Formel (V) wird mit entsalztem Wasser auf 5400 g verdünnt. Anschließend wird indirekt auf 96°C erwärmt und bei dieser Temperatur 252 g Melamin eingetragen. Danach werden 575 g 22,5 %iger Nickelchloridlösung zugetropft. Nach 90-minütigem Nachrühren wird mit 30 %iger Kaliumhydroxidlösung auf pH 5,0 gestellt.

c) Danach wird die Suspension auf einer Saugnutsche isoliert, elektrolytfrei gewaschen, bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und in einer üblichen Labormühle ca. 2 Minuten gemahlen.

**[0071]** Das so erhaltene Pigmentpulver hat eine Oberfläche von 177 m<sup>2</sup>/g.  
Dispergierhärte: 600

##### Beispiel 2

**[0072]** ca. 6275 g Suspension nach Beispiel 1b) hergestellten Melamin-Interkalationsverbindung des Azobarbitursäure-Nickel-Komplexes mit einem Pigmentgehalt von 9,4 %, entsprechend 591 g trocken, werden mit destilliertem Wasser auf einen Pigmentgehalt von z.B. 7,5 % (s. Tabelle) verdünnt, und mit Salzsäure auf eine bestimmte Säurekonzentration (s. Tabelle) eingestellt, anschließend wird der Autoklav auf eine bestimmte Temperatur und Nachrührzeit eingestellt (s. Tabelle). Danach wird auf 95°C abgekühlt und zum Isolieren mit Kaliumhydroxidlösung auf pH 5,0 eingestellt.

**[0073]** Anschließend wird auf einer Saugnutsche isoliert, elektrolytfrei gewaschen, bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und in einer üblichen Labormühle ca. 2 Minuten gemahlen. Analog Beispiel 2 werden unter anderen Temperbedingungen die aufgeführten Eigenschaften erhalten (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Temperatur

Beispiel	Temperatur (°C)	Pigmentkonzentra- tion (%)	Zeit (h)	Säurekonzentration (mol/mol Pigment)	Spez. Oberfläche BET (m <sup>2</sup> /g)	Dispergierhärte <sup>1)</sup>	Viskosität <sup>2,3)</sup> (mPa·s)
2	105	7,5	3	1	117	240	9,0
3	110	7,5	3	1	100	180	6,6
4	115	7,5	3	1	85	110	6,3
5	105	8	3	0,75	120	240	9,1
6	105	8	4	0,75	100	165	6,4
7	105	8	5	0,75	97	130	6,4
8	105	8	6	0,75	91	110	6,3

- 1) gemessen nach DIN 53 775, Teil 7
- 2) gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter RV20
- 3) nach Einarbeitung in lösemittelhaltiges Lacksystem (Alkyd-Melamin nach DIN 53 019)

## Beispiel 9

a) 190 g wasserfeuchte Paste von Diazobarbitursäure mit einem Trockengehalt von 81 %, entsprechend 154 g trocken, werden in 2500 g Lewatitwasser mit einem Laborrührer verrührt. Danach wird indirekt auf 80°C erwärmt, 15 g eines Dispergiermittels (DISPERSE-AYD DA W-30 der Firma Elementis) eintragen und bei dieser Temperatur 134 g Barbitursäure zusetzen. Nach ca. 30-minütigem Nachrühren wird mit 30 %iger Kaliumhydroxidlösung auf pH 5,0 gestellt. Anschließend 2 Stunden bei pH 5,0 und 80°C nachgerührt.

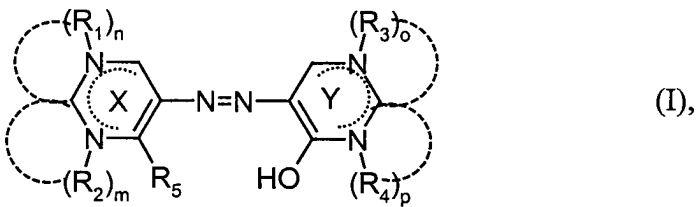
b) Danach wird mit entsalztem Wasser auf 4000 g verdünnt. Anschließend wird indirekt auf 96°C erwärmt und bei dieser Temperatur 252 g Melamin eingetragen. Danach werden 575 g 22,5 %iger Nickelchloridlösung zugetropft. Nach 90-minütigem Nachrühren wird mit 30 %iger Kaliumhydroxidlösung auf pH 5,0 gestellt.

c) Anschließend werden 146 g 30 %ige Salzsäure zugesetzt und in einem Autoklaven auf 110°C erwärmt und 5 Std. bei dieser Temperatur nachgerührt. Danach wird indirekt auf 90°C abgekühlt und mit 30 %iger Kaliumhydroxidlösung auf pH 5,0 gestellt. Anschließend wird die Suspension auf einer Saugnutsche isoliert, elektrolytfrei gewaschen, bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und in einer üblichen Labormühle ca. 2 Minuten gemahlen.

**[0074]** Das so erhaltene Pigmentpulver hat eine Oberfläche von 85 m<sup>2</sup>/g.  
Dispergierhärte: 105

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen einer Azo-Verbindung, die in Form ihrer tautomeren Strukturen der Formel (I) entspricht



worin die mit

X und Y bezeichneten Ringe je einen oder zwei Substituenten aus der Reihe =O, =S, =NR<sub>7</sub>, -NR<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CN, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,



Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl tragen können, wobei die Summe der endo- und exocyclischen Doppelbindungen für jeden der Ringe X und Y drei ist,

R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und

R<sub>7</sub> für Wasserstoff, Cyan, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Acyl stehen und

R<sub>8</sub> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnet,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und weiterhin, wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien angedeutet wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden können, an die weitere Ringe ankondensiert sein können,

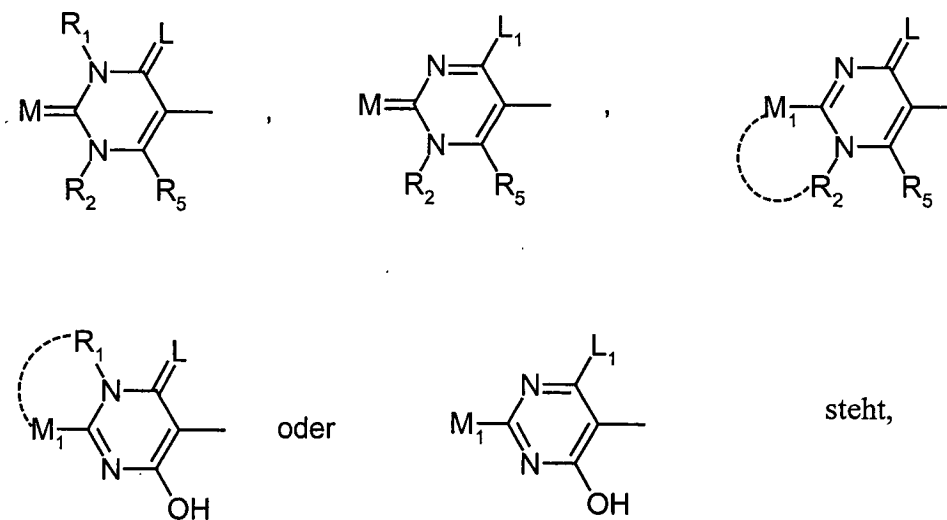
R<sub>5</sub> -OH, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, wobei die für R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> genannten CH-Bindungen enthaltenden Substituenten ihrerseits substituiert sein können und m, n, o, p 1 oder für den Fall, dass von den Ring-Stickstoffatomen Doppelbindungen ausgehen, wie in Formel (I) durch die punktierten Linien angedeutet wird, auch 0 bedeuten können,

und die gegebenenfalls eine Verbindung eingelagert enthalten, und eine Dispergierhärte von kleiner 250 aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man

a) eine wässrige Suspension eines entsprechenden Metallkomplexes mit einer Dispergierhärte von größer gleich 250 (gemessen nach DIN 53 775), die eine Metallkonzentration von größer gleich 6 Gew.-%, insbesondere 6–25, vorzugsweise 7–15, besonders bevorzugt 7,5–10 Gew.-% besitzt, durch Umsetzung einer Azoverbindung der Formel (I) mit einem Metallsalz und gegebenenfalls einer einzulagernden Verbindung in Wasser und gegebenenfalls organischem Lösungsmittel herstellt und

b) die nach a) hergestellte Suspension tempert, vorzugsweise bei einer Temperatur von größer 100°C, insbesondere bei 101–125°C, besonders bevorzugt bei 103–110, ganz besonders bevorzugt bei 104–107°C.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (I) der mit X gekennzeichnete Ring für einen Ring der Formel

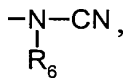


in denen

L und M unabhängig voneinander für =O, =S oder =NR<sub>6</sub> stehen

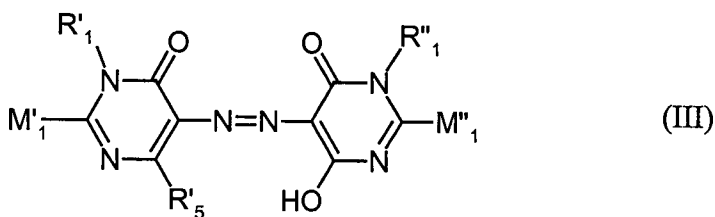
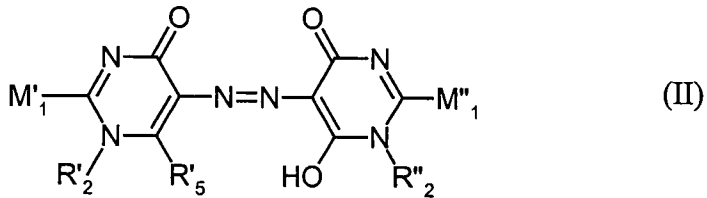
L<sub>1</sub> Wasserstoff, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl und

M<sub>1</sub> -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,



Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnen, wobei die Substituenten  $M_1$  und  $R_1$  oder  $M_1$  und  $R_2$  einen 5- oder 6-gliedrigen Ring ausbilden können, und  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_5$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Azoverbindung der Formel (I) in Form ihrer freien Säure der Formel (II) oder (III) oder einer ihrer tautomeren Form entspricht



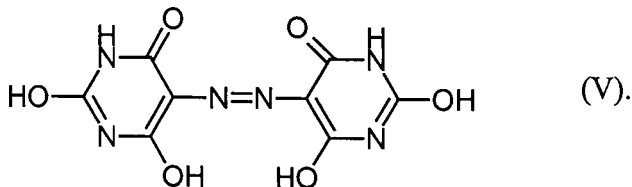
in denen

$R'_5$  -OH oder -NH<sub>2</sub> bezeichnet,

$R'_1$ ,  $R''_1$ ,  $R'_2$  und  $R''_2$  jeweils für Wasserstoff steht und

$M'_1$  und  $M''_1$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHCN, Arylamino oder Acylamino stehen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Azoverbindung der Formel (I) der Formel (V) oder einer tautomeren Form davon entspricht



5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallverbindungen der Azoverbindung der Formel (I) die Salze und Komplexe der Mono-, Di-, Tri- und Tetraanionen mit den Metallen Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sn, Pb, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Hf, Ta, W, La, Ce, Pr, Nd eingesetzt wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallverbindung das Ni-Salz bzw. -Komplex der Azoverbindung der Formel (I) eingesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine cyclische oder acyclisch organische Verbindung, insbesondere Melamin eingelagert enthalten.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zu tempernde Suspension eine Metallkonzentration von 7–15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 7,5–10 Gew.-% besitzt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperung bei einer Temperatur von 103°C bis 110°C, insbesondere von 104°C bis 107°C durchgeführt wird.

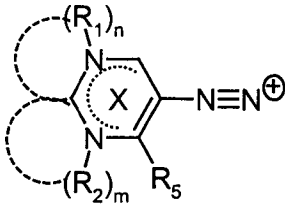
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperung in Ge-

genwart von Wasser und gegebenenfalls organischem Lösungsmitteln bei einem pH von 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1,5 bis 2,5 durchgeführt wird.

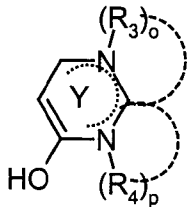
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperung in Gegenwart eines oder mehrerer Dispergiermittel, die kationisch, anionisch oder neutral sein können, durchgeführt wird.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, wobei die Metallkomplexe eine BET von 80 bis 150 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 90 bis 140 m<sup>2</sup>/g, ganz besonders bevorzugt von 90 bis 120 m<sup>2</sup>/g aufweisen.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindung I nicht zwi-  
schenisoliert wird, sondern durch Umsetzung von



mit



erhalten wird und dann im Eintopf mit Metallsalzen umgesetzt wird und weiter im Eintopf nach dem erfindungs-  
gemäßen Verfahren getempert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen