

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  C09B 29/042, 29/033 // C09B 43/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/23479  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1993 (25.11.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01043  (22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1993 (30.04.93)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE)	
(30) Prioritätsdaten: P 42 15 495.2 12. Mai 1992 (12.05.92) DE		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GRUETTNER-MERTEN, Sabine [DE/DE]; Neuweg 11, D-6704 Mutterstadt (DE). REICHELT, Helmut [DE/DE]; Johann-Gottlieb-Fichte-Strasse 56, D-6730 Neustadt (DE). LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Geistal 3b, D-6702 Bad Duerkheim (DE). DEGEN, Helmut [DE/DE]; Wildstrasse 32, D-6710 Frankenthal (DE).			
<p>(54) Title: AZO DYES WITH AN ACETALISED DIAZO COMPONENT FROM THE THIOPHENE O R THIAZOL SERIES</p> <p>(54) Bezeichnung: AZOFARBSTOFFE MIT EINER ACETALISIERTEN DIAZOKOMPONENTE AUS DER THIOPHEN- ODER THIAZOLREIHE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Azo dyes of formula (I) in which L<sup>1</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl or phenyl, L<sup>2</sup> and L<sup>3</sup> are possibly substituted C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl or L<sup>2</sup> and L<sup>3</sup> together are a residue of formula (a) or (b) in which n is 0, 1 or 2, Y<sup>1</sup> and Y<sup>4</sup> are hydrogen, hydroxymethyl, 1,2-dihydroxyethyl or a residue of formula COOM<sup>⊕</sup>, so Y<sup>2</sup> and Y<sup>3</sup> are hydrogen or hydroxymethyl and M<sup>⊕</sup> is the equivalent of a cation, L<sup>4</sup> is hydrogen, possibly substituted phenyl, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkoxy, possibly substituted phenoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkylsulphonyl, possibly substituted phenylsulphonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> alkenyloxycarbonyl or phenoxy carbonyl, X is nitrogen or the residue C-L<sup>5</sup> where L<sup>5</sup> is cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> alkenyloxycarbonyl, phenoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkanoyl, benzoyl, carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mono or dialkylcarbamoyl, phenylcarbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkylsulphonyl or possibly substituted phenylsulphonyl, and K is the residue of a coupling component, novel crystal modifications of thiienylazobenzol dies and the use of said dyes for dyeing or printing textiles.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Azofarbstoffe der Formel (I), in der L<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder Phenyl, L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen einen Rest der Formel (a) oder (b) worin n für 0, 1 oder 2, Y<sup>1</sup> und Y<sup>4</sup> für Wasserstoff, Hydroxymethyl, 1,2-Dihydroxyethyl oder einen Rest der Formel COOM<sup>⊕</sup> oder SO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup>, Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Hydroxymethyl und M<sup>⊕</sup> für das Äquivalent eines Kations stehen, L<sup>4</sup> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxycarbonyl oder Phenoxy carbonyl, X Stickstoff oder den Rest C-L<sup>5</sup>, worin L<sup>5</sup> für Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Phenyl Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl steht, und K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten, neue Kristallmodifikationen von Thiienylazobenzol-farbstoffen sowie die Verwendung der genannten Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von textilen Materialien.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

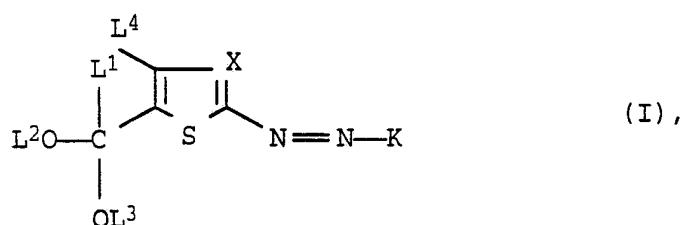
AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Azofarbstoffe mit einer acetalisierten Diazokomponente aus der Thiophen- oder Thiazolreihe

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe der Formel I

10



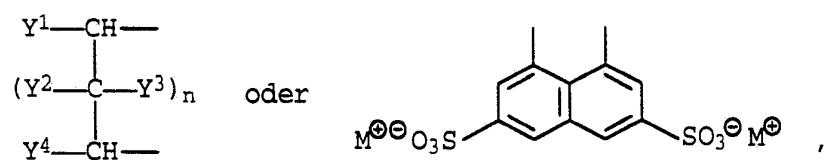
15

in der

20  $L^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder Phenyl,

25  $L^2$  und  $L^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig von-  
einander jeweils  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, das gegebenenfalls substi-  
tuiert ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Ether-  
funktion unterbrochen sein kann, oder  $L^2$  und  $L^3$  zusammen  
einen Rest der Formel

30

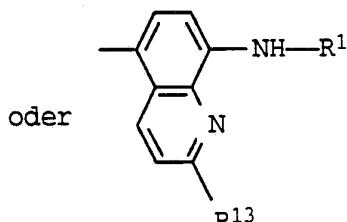
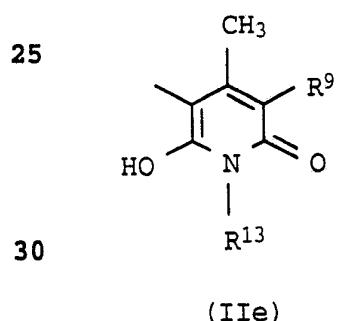
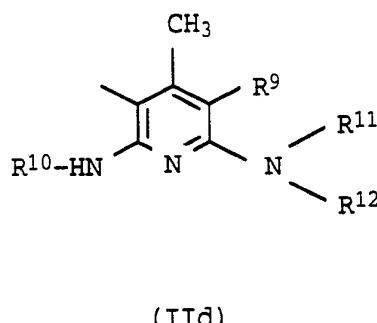
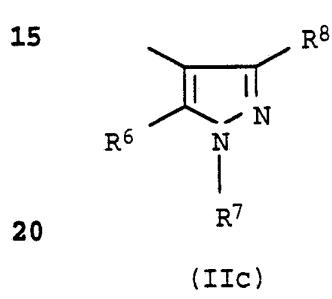
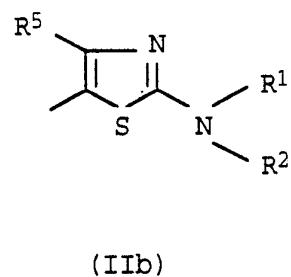
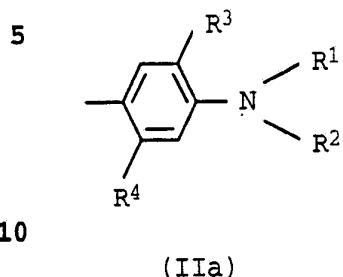


35

worin  $n$  für 0, 1 oder 2,  $Y^1$  und  $Y^4$  gleich oder verschie-  
den sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasser-  
stoff, Hydroxymethyl, 1,2-Dihydroxyethyl oder einen Rest  
der Formel  $CO\Theta M^\oplus$  oder  $SO_3\Theta M^\oplus$ ,  $Y^2$  und  $Y^3$  gleich oder  
verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für  
Wasserstoff oder Hydroxymethyl und  $M^\oplus$  für das Äqua-  
40 lent eines Kations stehen,

- L<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls substituiert ist, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxycarbonyl oder Phenoxy carbonyl,
- 5 10 X Stickstoff oder den Rest C-L<sup>5</sup>, worin L<sup>5</sup> für Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes 15 Phenylsulfonyl steht, und
- K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten,
- 20 neue Kristallmodifikationen von Thietylazobenzolfarbstoffen sowie die Verwendung der genannten Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von textilen Materialien.
- Aus der DE-A-3 529 831, GB-A-2 071 684, DE-A-2 818 101, EP-A-362 637, DE-A-3 906 066, EP-A-201 896 sowie der 25 30 EP-A-390 666 sind Azofarbstoffe bekannt, die denen der Formel I ähnlich sind. Sie verfügen über eine Carbonylgruppe in Ringposition 5 des Thiophen- oder Thiazolrings. Es hat sich gezeigt, daß die Löslichkeit dieser Farbstoffe noch nicht optimal ist. Außerdem ist auch ihr anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil nicht in allen Punkten zufriedenstellend.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue Azofarbstoffe bereitzustellen, die die obengenannten Mängel nicht mehr aufweisen.
- 35 Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Azofarbstoffe der Formel I gefunden.
- In den Azofarbstoffen der Formel I kann K beispielsweise den 40 Rest einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminothiazol-, Pyrazol-, Diaminopyridin-, Hydroxypyridon- oder Cholinreihe bedeuten.

Hervorzuheben sind Azofarbstoffe der Formel I, in der K einen Rest der Formel



bedeutet, worin

35

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig von-  
einander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substi-  
tuiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome  
in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cyclo-  
alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, das gegebenenfalls durch Halo-  
gen, dabei insbesondere durch Chlor oder Brom, substi-  
tuiert ist,

- R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy,
- R<sup>4</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-  
5 sulfonylamino, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alka-  
noylamino oder Benzoylamino,
- R<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substi-  
tuiertes Phenyl oder Thienyl,
- 10 R<sup>6</sup> für Amino oder Hydroxy,
- R<sup>7</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in  
Etherfunktion unterbrochen sein kann, Benzyl,  
C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder gegebenenfalls sub-  
15 substituiertes Phenyl,
- R<sup>8</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,
- R<sup>9</sup> für Cyano, Carbamoyl oder Acetyl,
- 20 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig  
voneinander jeweils für gegebenenfalls substituiertes  
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in  
Etherfunktion unterbrochen sein kann,
- 25 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,  
C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls  
substituiertes Phenylsulfonyl oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> zusammen  
30 mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen  
5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest,  
der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, und
- R<sup>13</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl stehen.
- 35 Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- und  
Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt  
sein.
- 40 Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylgrup-  
pen auftreten, können als Substituenten z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
Chlor, Brom, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Car-

boxyl oder Hydroxysulfonyl in Betracht kommen. Die Phenylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylgruppen auftreten, können als Substituenten z.B. Hydroxy, Halogen, Cyclohexyloxy, Phenoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, Hydroxysulfonyl, Cyano, Cyclohexyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl oder 2-Ethylhexyl.

Reste L<sup>4</sup> sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, 2-Ethylhexylthio, Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio, 2-Chlorphenylthio, Fluor, Chlor, Brom, Phenoxy, 2-Methylphenoxy, 2-Methoxyphenoxy, 2-Chlorphenoxy, Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl.

Reste L<sup>4</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentylthio, Isopentylthio, Neopentylthio, tert-Pentylthio, Hexyloxy, 2-Methylpentylthio, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctylthio oder 2-Ethylhexylthio.

Reste L<sup>15</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>4</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Heptylsulfonyl, Octylsulfonyl, 2-Ethylhexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.

Reste L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> sind weiterhin z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxy-  
carbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxy-  
carbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxy-  
carbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxy-  
5 carbonyl, Octyloxycarbonyl, 2-Ethylhexyloxycarbonyl,  
Prop-2-en-1-yloxycarbonyl, 2-Methylprop-2-en-1-yloxycarbo-  
nyl, But-2-en-1-yloxycarbonyl oder But-3-en-1-yloxycarbonyl.

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> sind weiterhin z.B. Cyclo-  
10 pentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

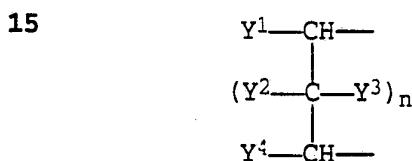
Reste L<sup>5</sup> sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Bu-  
tyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhe-  
xanoyl, Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcar-  
15 bamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopro-  
pylcarbamoyl Mono- oder Dibutylcarbamoyl oder N-Methyl-  
N-ethylcarbamoyl.

Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>4</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> sind weiterhin z.B.  
20 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Iso-  
propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-Isobutoxyethyl, 2- oder  
3-Methoxypropyl, 1-Methoxyprop-2-yl, 2- oder 3-Ethoxypropyl  
oder 2- oder 3-Propoxypropyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxa-  
octyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxydecyl,  
25 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl,  
2- oder 4-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybut-2-yl, Trifluormethyl,  
2-Chlorethyl, 2- oder 3-Chlorpropyl, 2-Cyclohexyloxyethyl,  
2- oder 3-Cyclohexyloxypropyl, 2- oder 4-Cyclohexyloxybutyl,  
2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxy-  
30 butyl, 2-Formyloxyethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxy-  
ethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2- oder 4-Acetyloxybutyl,  
2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder  
3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl,  
2- oder 3-Butoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl,  
35 4-Ethoxycarbonylbutyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl,  
4-Cyanobutyl, 2-Cyclohexylethyl, 2- oder 3-Cyclohexylpropyl,  
2-Hydroxysulfonylethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylpropyl,  
Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, Carboxybenzyl, 1- oder  
2-Carboxyphenylethyl, Hydroxysulfonylbenzyl, 1- oder  
40 2-Hydroxysulfonylphenylethyl, Methoxycarbonylbenzyl, 1- oder  
2-Methoxycarbonylphenylethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl,  
2- oder 3-Acetyloxypropyl, Prop-2-en-1-yl,

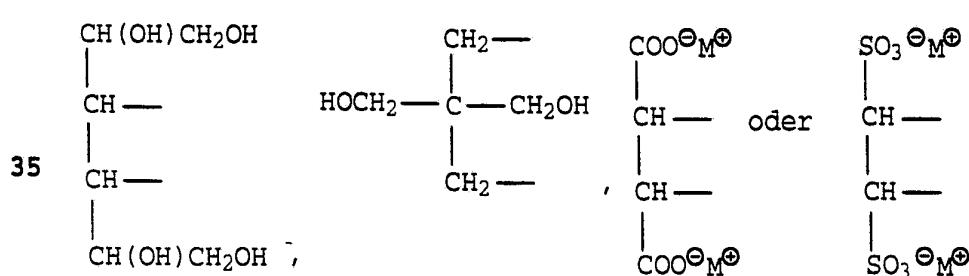
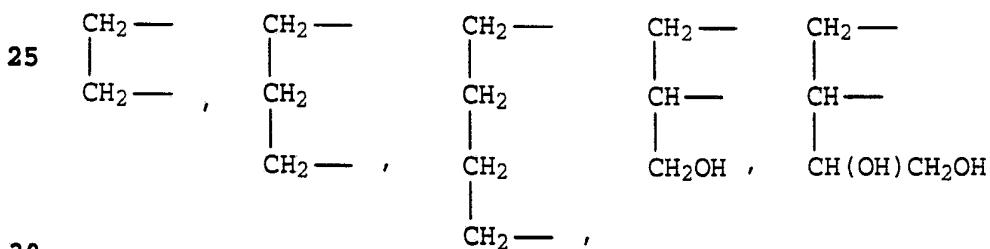
2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl oder 3-Chlorprop-2-en-1-yl.

- Wenn die Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> zusammen mit dem sie verbindenden
- 5 Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, bedeuten, so kommen dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Thiomorpholinyl-S,S-dioxid, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-
- 10 piperazinyl, wie N-Methyl- oder N-Ethylpiperazinyl, in Betracht.

Wenn L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen den Rest der Formel



- 20 bedeuten, so können dafür beispielsweise folgende Reste in Betracht kommen:



- 40 M<sup>⊕</sup> bedeutet das Äquivalent eines Kations. Als Kationen kommen dabei Metallionen in Betracht. Metallionen sind insbesondere die Lithium-, Natrium- oder Kaliumionen.

Hervorzuheben sind dabei Natrium- oder Kaliumionen, wobei Natriumionen besondere Bedeutung zukommt.

Bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel I, in der

5

L<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,

L<sup>4</sup> gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy und

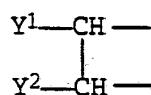
10

X Stickstoff oder den Rest C-L<sup>5</sup>, worin L<sup>5</sup> für Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl steht, bedeuten.

15

Bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe der Formel I, in der L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen einen Rest der Formel

20



bedeuten, worin Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

25

Bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe der Formel I, in der K den Rest einer Diazokomponente aus der Anilinreihe, insbesondere einen Rest der Formel IIa bedeutet.

30

Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel I, in der

L<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

L<sup>4</sup> Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

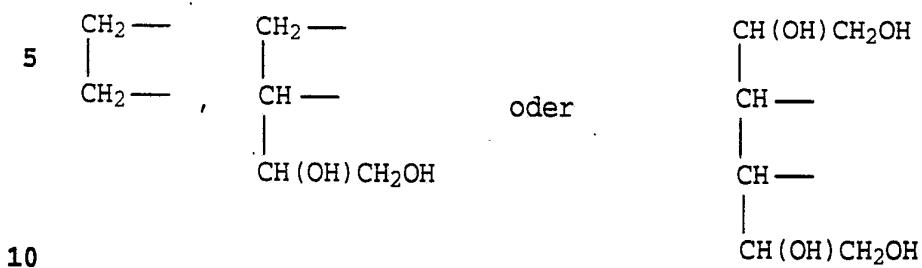
35

X Stickstoff oder den Rest C-L<sup>5</sup>, worin L<sup>5</sup> für Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl steht, bedeuten.

40

Besonders bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe der Formel I, in der

L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen einen Rest der Formel



bedeuten.

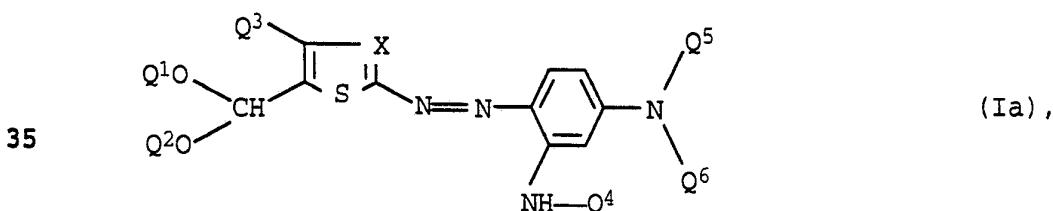
Besonders bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe der Formel I, in der K einen Rest der Formel IIa bedeutet, worin

15      R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen ist und durch Hydroxy, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy substituiert sein kann, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, das gegebenenfalls durch Chlor substituiert ist, oder R<sup>1</sup> auch Wasserstoff,

R<sup>3</sup> Wasserstoff und

25      R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, dessen Alkylkette gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen ist, bedeuten.

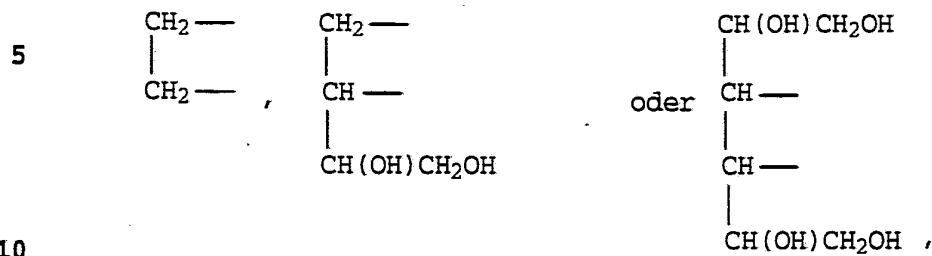
Ganz besonders hervorzuheben sind Azofarbstoffe der Formel Ia



35      in der

10

Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder einen Rest der Formel



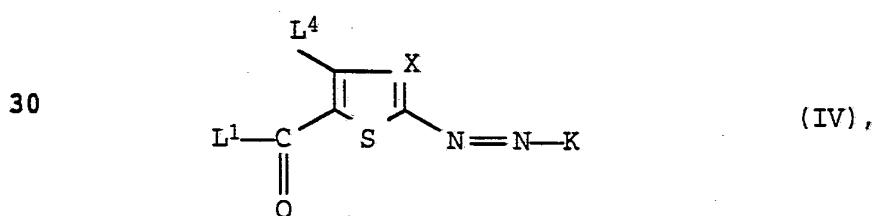
Q<sup>3</sup> Chlor,

15 X Stickstoff oder den Rest C-CN,

Q<sup>4</sup> Acetyl, Propionyl oder Methoxyacetyl und

20 Q<sup>5</sup> und Q<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen ist und durch Hydroxy, Cyano oder Acetoxy substituiert sein kann, Prop-2-en-1-yl oder 3-Chlor-prop-2-en-1-yl oder Q<sup>5</sup> auch Wasserstoff bedeuten.

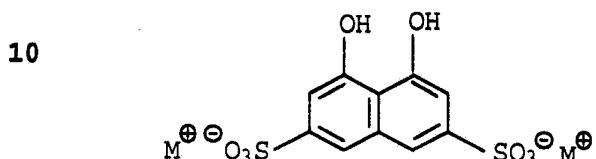
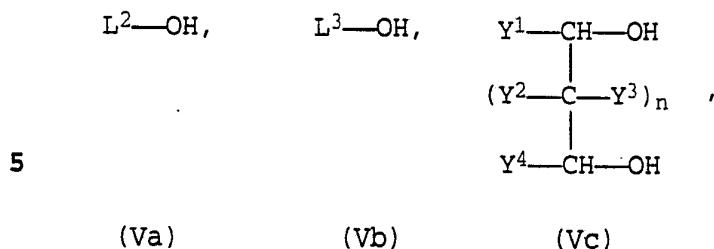
25 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel I können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden. Beispielsweise kann man einen Carbonylazofarbstoff der Formel IV



35 in der L<sup>1</sup>, L<sup>4</sup>, X und K jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einer Hydroxyverbindung der Formel Va, Vb, Vc oder Vd

40

11



15 (Vd) wobei  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $M^\oplus$  und  $n$  jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, unter saurer Katalyse gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, z.B. Toluol, acetalisieren.

20 Diejenigen erfindungsgemäßen Azofarbstoffe der Formel I, die frei von Hydroxysulfonylgruppen sind, eignen sich als Dispersionsfarbstoffe vorteilhaft zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasern oder Geweben, insbesondere von Polyester-, 25 daneben auch von Fasern oder Geweben aus Celluloseestern oder Polyamiden oder Mischgeweben aus Polyester und Cellulosefasern.

Um einen günstigen Farbaufbau zu erreichen, kann es in manchen Fällen von Vorteil sein, Mischungen der Farbstoffe der Formel I untereinander zum Färben zu verwenden.

Die neuen Azofarbstoffe zeichnen sich durch hohe Farbstärke, gute Echtheiten und brillante Farbtöne aus.

35 Die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe eignen sich weiterhin vorteilhaft für die thermische Übertragung von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier mittels einer Energiequelle (siehe z.B. EP-A-416 434).

40 Die acetalisierten Azofarbstoffe der Formel I können bei der Anwendung von sauren Färbeflotten auch vorteilhaft als Zwischenprodukte für das Färben von textilen Fasern oder Gewebe-

ben mit den Carbonylazofarbstoffen der Formel IV verwendet werden.

In Gegenwart von Säure hydrolysiert nämlich in der wässrigen 5 Färbeflotte die Acetalgruppe des Farbstoffs I und es wird die Carbonylgruppe des Farbstoffs der Formel IV gebildet.

Diese Anwendung ist besonders vorteilhaft im Vergleich mit den Carbonylazofarbstoffen der Formel IV, da die neuen Farbstoffe der Formel I eine bessere Löslichkeit aufweisen und somit der Anteil an Dispergiermittel, das häufig biologisch 10 schwer abbaubar ist, in der jeweiligen Farbstoffzubereitung deutlich verringert werden kann.

15 Es ist auch möglich, die neuen Farbstoffe der Formel I als Zwischenprodukte für die Reinigung der Carbonylazofarbstoffe der Formel IV zu verwenden, d.h. man acetalisiert einen Carbonylazofarbstoff IV und hydrolysiert in einem Folgeschritt anschließend die Acetalgruppe.

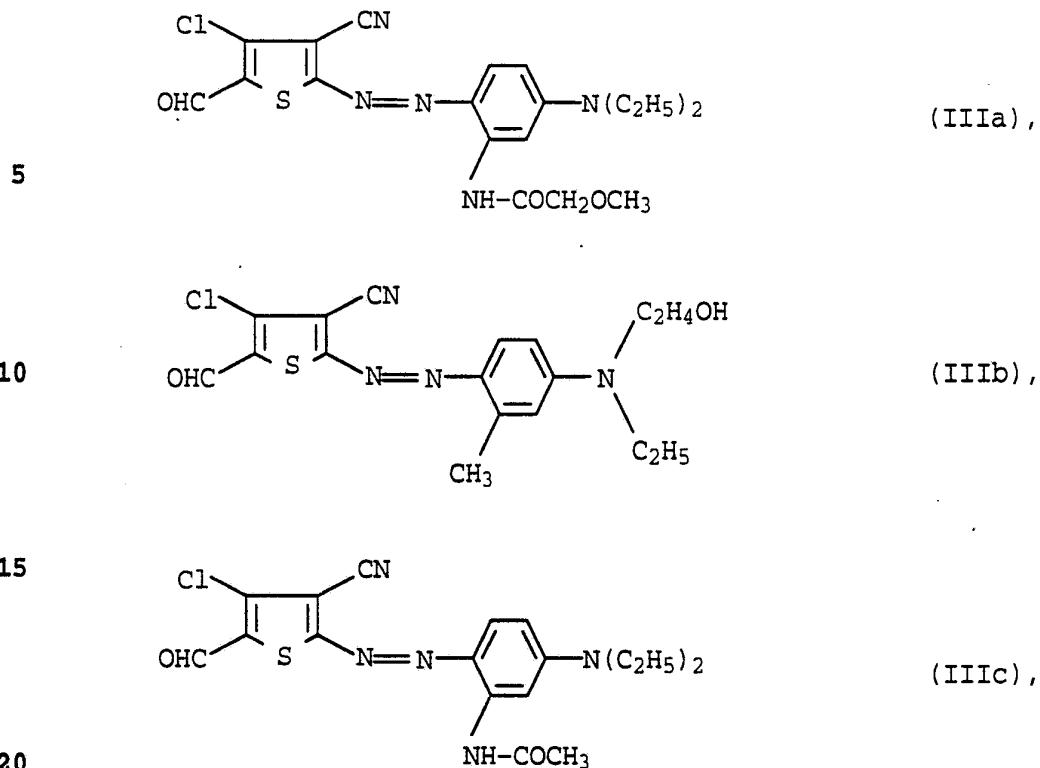
20 Diese Methode ist besonders günstig anzuwenden bei den Farbstoffen der Formel Ia. Man erhält auf diese Weise Farbstoffe, deren Ausfärbungen eine Brillanz aufweisen, die sonst nur mit Anthrachinonfarbstoffen erzielt wird.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine neue Kristallmodifikation der Farbstoffe der Formel IIIa, IIIb und IIIc

30

35

40



wobei die Kristallmodifikationen folgende Röntgenbeugungsdiagramme (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung) aufweisen:

25 IIIa)

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 8,497 und 9,175;  
Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 7,018, 11,836 und 9,721;

Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von  
25,164, 5,920, 25,934, 24,425, 23,442, 26,335, 13,119,  
17,906, 15,674, 13,963, 15,153, 27,471, 14,630, 17,028,  
35 18,833, 20,982, 28,275, 21,247, 19,490, 29,898, 30,726 und  
34,570;

IIIb)

40 Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 24,971 und 12,551;

Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 22,850 und 11,093;

Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von  
5 11,548, 9,100, 27,564, 29,233, 17,967, 7,424, 22,255,  
30,296, 28,175, 13,645, 14,406, 17,368, 26,458, 16,018,  
16,809, 19,206, 20,006, 32,464, 34,775, 33,479 und 33,833;

IIIc)

10

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 7,441;

15

Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 11,090;

20

Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 8,662, 10,063, 26,181, 17,373, 19,540, 22,901, 14,950,  
12,888, 14,097, 15,961, 28,237, 27,752, 29,035, 32,108,  
34,326, 33,239 und 33,543.

Die bislang bekannten Kristallmodifikationen der Farbstoffe IIIa, IIIb und IIIc weisen folgende Röntgenbeugungsdiagramme (Cu-K $\alpha$ -Strahlung) auf:

25

IIIa)

30

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 7,472;

35

Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 25,805 und 9,085;

Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von  
35 11,884, 12,523, 10,798, 5,911, 17,383, 15,967, 23,471,  
28,185, 21,610, 28,487, 19,189, 29,894, 20,509 und 32,133;

IIIb)

40

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 12,051;

Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 9,100, 24,408, 25,772, 7,406, 13,393, 28,145, 8,194, 6,922 und 6,435;

5 Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 20,626, 14,420, 15,198, 21,433, 16,128, 17,635, 18,236, 30,787, 31,882, 33,865 und 34,834;

IIIc)

10

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 26,470, 9,671, 11,277 und 25,759;

15 Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 7,341, 8,449, 7,750, 10,755, 14,441, 24,870 und 27,019;

Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 12,715, 23,160, 21,288, 16,613, 21,531, 17,954, 22,268, 21,872, 19,583, 30,530, 32,342 und 32,958.

20

Für die Aufnahme der Röntgenbeugungsdiagramme wurde jeweils ein Pulverdiffraktometer der Firma Siemens vom Typ D 5000 verwendet.

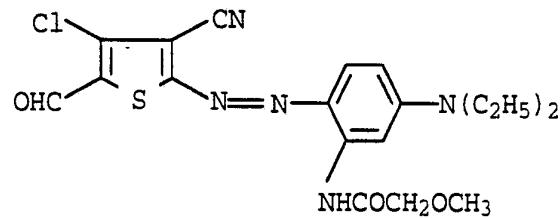
25 Die neue Kristallmodifikation der Farbstoffe IIIa, IIIb und IIIc führt bei deren Anwendung beim Färben von textilen Fasern oder Geweben zu Färbungen mit sehr hoher Brillanz.

30 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

240 g der Verbindung der Formel

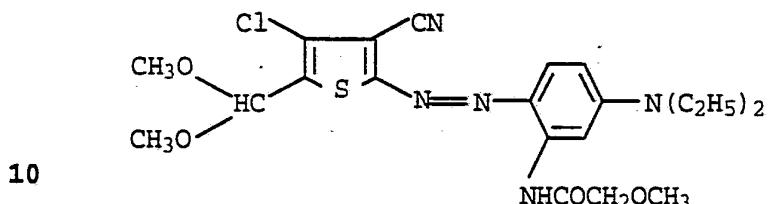
35



40

wurden in 2 l Methanol 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann kühlte man ab, saugte den Niederschlag ab und trocknete ihn unter verminderter Druck. Den so erhaltenen Farbstoff der Formel

5



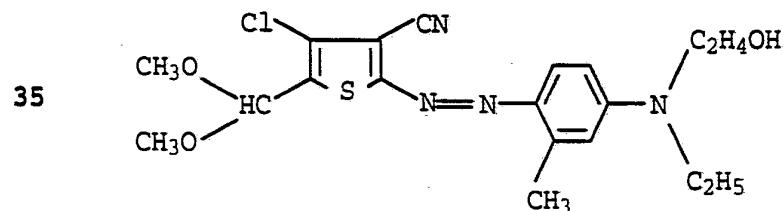
kristallisierte man aus 1 l Toluol um.  
Ausbeute: 160 g; Schmelzpunkt: 138°C;  $\lambda_{\max}$  (in Aceton):  
15 562 nm ( $\epsilon=55000$ ).

## Beispiel 2

20 g der Verbindung der Formel  
20

25

wurden in 500 ml Methanol 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt.  
30 Dann ließ man abkühlen, saugte bei Raumtemperatur vom Rückstand ab und versetzte das Filtrat mit 100 ml Wasser. Der als Niederschlag anfallende Farbstoff der Formel

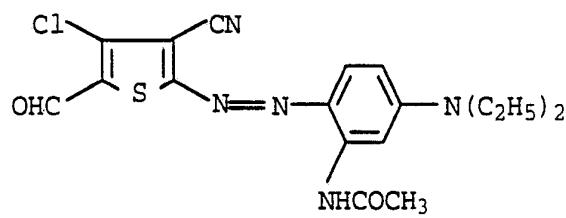


40 wurde abgesaugt und getrocknet.  
Ausbeute: 18,2 g; Schmelzpunkt: 140°C;  $\lambda_{\max}$  (in Aceton):  
551 nm ( $\epsilon=46000$ ).

## Beispiel 3

7,5 g der Verbindung der Formel

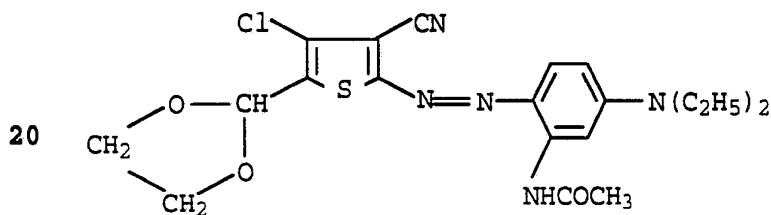
5



10

wurden in 250 ml Toluol, 5,4 g Ethylenglykol und 2 Tropfen Phosphorsäure 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann heiß filtriert und das Filtrat abge-  
15 kühlt. Der als Niederschlag anfallende Farbstoff der Formel

20



wurde abgesaugt und getrocknet.

25 Ausbeute: 3,4 g; Schmelzpunkt: 181°C;  $\lambda_{\max}$  (in Aceton):  
555 nm ( $\epsilon=56000$ ).

In analoger Weise werden die in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführten Farbstoffe erhalten. Dabei gelten folgende Abkürzungen:  
30

Me = Methyl

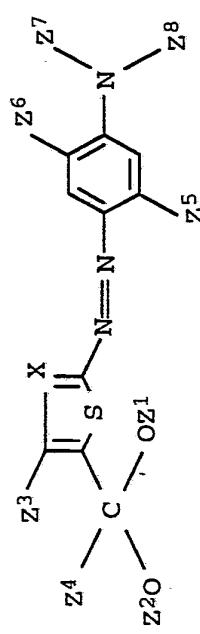
Et = Ethyl

Pr = Propyl

35 Ac = Acetyl

18

Tabelle 1



Bsp. Nr.	Z <sup>1</sup> /Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>	X	Z <sup>5</sup>	Z <sup>6</sup>	Z <sup>7</sup>	Z <sup>8</sup>
4	Me/Me	C1	H	C-CN	NHAC	H	Et	Et
5	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	C-CN	NHAC	H	Et	Et
6	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	C-CN	NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	Et	Et
7	HOCH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	C-CN	NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	Et	Et
8	Me/Me	C1	H	N	NHAC	OEt	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH=CHCl
9	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	C-CN	NHCOEt	H	Bu	Bu
10	Me/Me	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	NHAC	H	Bu	Bu
11	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	C1	H	C-CO <sub>2</sub> Et	OMe	OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAc	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAc
12	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C1	H	C-CN	Me	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe
13	iso-Bu/iso-Bu	C1	H	C-CN	NHAC	OMe	Et	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN

19

Bsp. Nr.	Z <sup>1</sup> /Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>	X	Z <sup>5</sup>	Z <sup>6</sup>	Z <sup>7</sup>	Z <sup>8</sup>
14	CH <sub>2</sub> OH   CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> OH	C1	H	C-CN	NHAC	OMe	H	CH <sub>2</sub> -CH=CHCl
15	NaO <sub>3</sub> S   NaO <sub>3</sub> S	C1	H	C-CN	NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	Bu	Bu
16	CH — CH   NaOOC	C1	H	C-CO <sub>2</sub> Me	NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	Et	
17	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	N	NHAC	OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC
18	Bu/Bu	C1	H	N	NHAC	OEt	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
19	Pr/Pr	C1	H	N	NHAC	OMe	CH <sub>2</sub> CH=CHCl	CH <sub>2</sub> CH=CHCl
20	Et/Et	C1	H	N	NHCOEt	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
21	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	OEt	H	C-CN	Me	H	Et	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
22	Me/Me	CO <sub>2</sub> Me	H	C-CN	NHAC	OEt		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> Me
23	Et/Et	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	NHAC	OEt	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
24	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	NHAC	OEt	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
25	Me/Me	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C-CN	OEt	OEt	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC
26	Et/Et	Me	H	C-CN	NHAC	H	Et	Et
27	Me/Me	C1	CF <sub>3</sub>	C-CN	NHAC	H	Et	Et

20

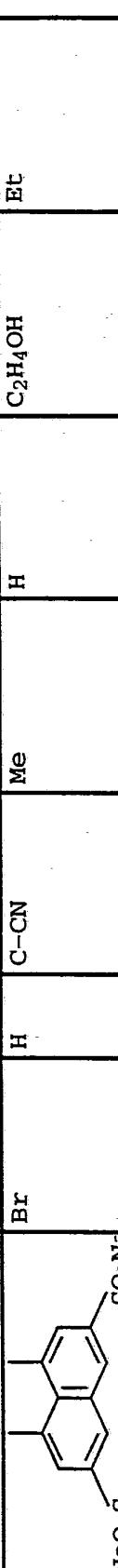
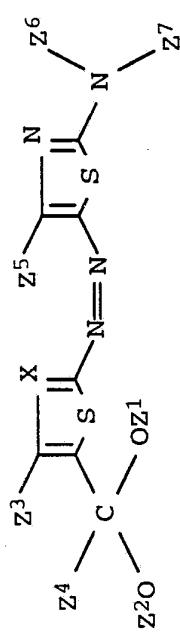
Bsp. Nr.	Z <sup>1</sup> /Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>	X	Z <sup>5</sup>	Z <sup>6</sup>	Z <sup>7</sup>	Z <sup>8</sup>
28	Pr/Pr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	N	NHAC	OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
29	CH — CH   NaO <sub>3</sub> S	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	N	NHAC	OEt	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
30	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Me	Me	N	NHAC	OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC
31		Br	H	C-CN	Me	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Et
32	CH — CH   NaO <sub>3</sub> S	Br	H	N	NHAC	OMe	CH <sub>2</sub> CH=CHCl	CH <sub>2</sub> CH=CHCl
33	Et/Et	OEt	H	C-CN	NHAC	OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
34	Pr/Pr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	N	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> Me
35	CH — CH   NaOOC	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	N	OEt	OEt	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC
36	Pr/Pr	Me	Me	N	H	H	Et	Et
37	Et/Et	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C-CN	NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	Bu	Bu
38	Me/Me	H	H	C-CN	NHAC	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC	Et
39	Et/Et	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	NHAC	OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAC	Bu
40	Me/Me	CO <sub>2</sub> Et	H	C-CN	NHCOEt	OMe	Pr	Pr

Tabelle 2



Bsp. Nr.	Z <sup>1</sup> /Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>	Z <sup>5</sup>	Z <sup>6</sup>	Z <sup>7</sup>
41	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	C-CN	Thien-2-y1	Et
42	Me/Me	C1	H	C-CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Et
43	Pr/Pr	OEt	H	C-CN	Thien-3-y1	Bu
44	Et/Et	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	iso-Pr	Bu
45	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C1	H	N	Et	Et
46	Me/Me	C1	H	N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Et

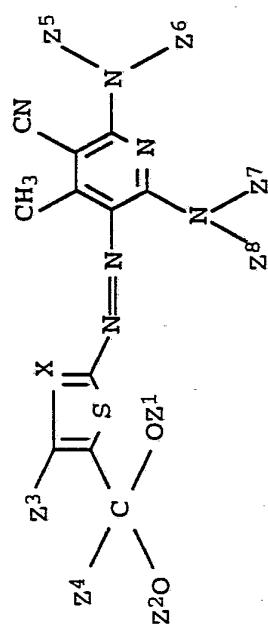
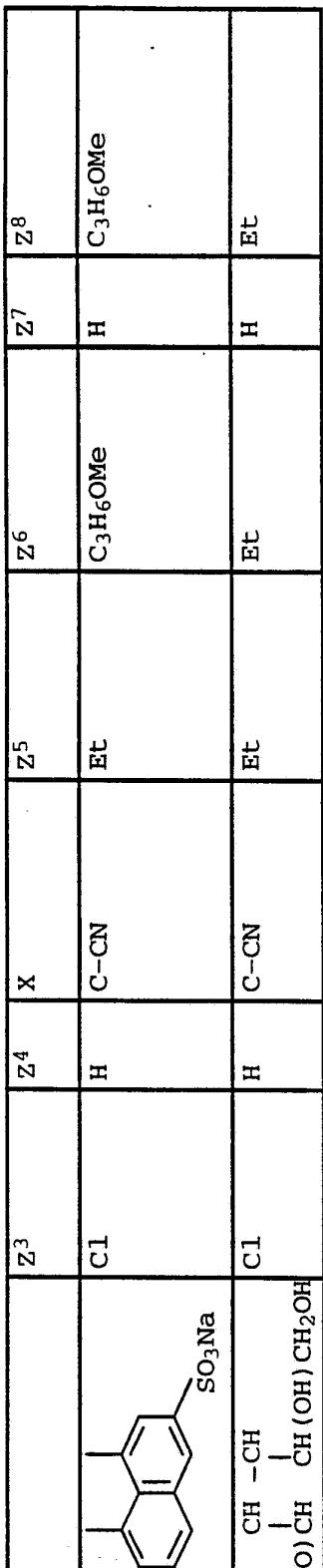


Tabelle 3

Bsp. Nr.	Z <sup>1</sup> /Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>	X	Z <sup>5</sup>	Z <sup>6</sup>	Z <sup>7</sup>	Z <sup>8</sup>
47	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C1	H	C-CN	Et		H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
48	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	N	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe	H	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OMe
49	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	Et		H	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
50	Me/Me	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	N	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe	H	Et
51	Pr/Pr	C1	H	C-CO <sub>2</sub> Et	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe	H	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
52	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	C1	H	C-CN	Et		H	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OEt

Bsp. Nr.	Z <sup>1</sup> /Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>	X	Z <sup>5</sup>	Z <sup>6</sup>	Z <sup>7</sup>	Z <sup>8</sup>
53		C1	H	C-CN	Et	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OMe	H	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OMe
54		C1	H	C-CN	Et	Et	H	Et

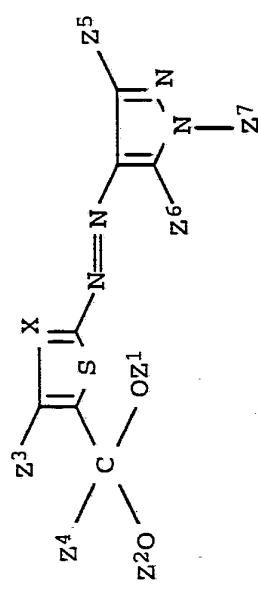
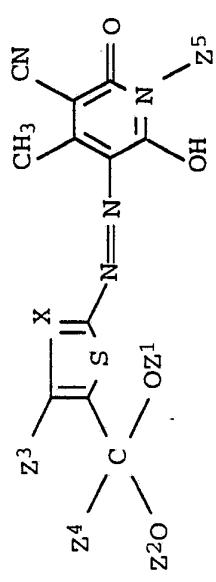


Tabelle 4

Bsp. Nr.	Z1/Z2	Z3	Z4	X	Z5	Z6	Z7
55	Me/Me	C1	H	C-CN	H	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
56	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C1	H	N	H	OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
57	Et/Et	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	Me	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
58	Pr/Pr	C1	CF <sub>3</sub>	C-CN	H	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>
59	Me/Me	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	N	H	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
60	Pr/Pr	CO <sub>2</sub> Et	H	C-CN	H	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>
61	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	OEt	H	C-CN	Me	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Tabelle 5



Bsp. Nr.	Z <sup>1</sup> /Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>	X	Z <sup>5</sup>
62	Me/Me	OEt	H	C-CN	Et
63	Pr/Pr	Cl	H	C-CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
64	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Br	H	C-CN	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
65	CH - CH   NaOOC	Cl	H	N	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
66	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C-CN	Pr
67	CH - CH   HOCH <sub>2</sub> (HO)CH	CH <sub>3</sub>	H	C-CN	Me
68	Et / Et	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	Me

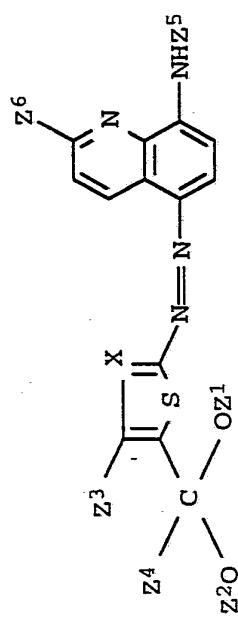


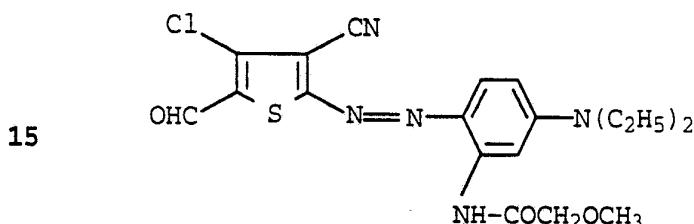
Tabelle 6

Bsp. Nr.	$\text{Z}^1/\text{Z}^2$	$\text{Z}^3$	$\text{Z}^4$	$\text{Z}^5$	$\text{Z}^6$
69	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	C1	H	$\text{C}-\text{CN}$   OH	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{COOCH}_3$   OH Me
70	Me/Me	C1	H	$\text{C}-\text{CN}$   OH	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{COOCH}_3$   OH Me
71	Me/Me	C1	H	N	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{COOCH}_3$   OH Me
72	Me/Me	C1	H	N	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{COOCH}_3$   OH Me
73	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	C1	H	$\text{C}-\text{CN}$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{COOCH}_3$ Me
74	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	C1	H	$\text{C}-\text{CN}$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{COOEt}$ Me

## Beispiel 75

10 g des Farbstoffs aus Beispiel 1 wurden mit 20 ml Tetrahydrofuran und 100 ml 10 gew.-%iger Schwefelsäure unter Erwärmen auf 60°C 1 Stunde lang gerührt. Dann wurde mit Eis abgekühlt, abgesaugt und unter verminderter Druck getrocknet.

10 Man erhielt 9,5 g des Farbstoffs der Formel



in einer neuen Kristallmodifikation, die folgendes Röntgenbeugungsdiagramm aufweist:

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 8,497 und 9,175;

25 Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 7,018, 11,836 und 9,721;

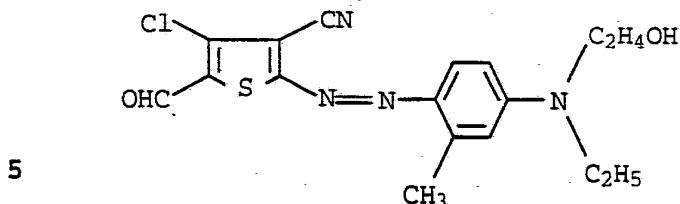
30 Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 25,164, 5,920, 25,934, 24,425, 23,442, 26,335, 13,119, 17,906, 15,674, 13,963, 15,153, 27,471, 14,630, 17,028, 18,833, 20,982, 28,275, 21,247, 19,490, 29,898, 30,726 und 34,570.

## Beispiel 76

35

10 g des Farbstoffs aus Beispiel 2 wurden mit 20 ml Tetrahydrofuran und 100 ml 10 gew.-%iger Schwefelsäure unter Erwärmen auf 60°C 1 Stunde lang gerührt. Dann wurde mit Eis abgekühlt, abgesaugt und unter verminderter Druck getrocknet.

40 Man erhielt 9,2 g des Farbstoffs der Formel



in einer neuen Kristallmodifikation, die folgendes Röntgenbeugungsdiagramm aufweist:

10

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [ $^{\circ}$ ] von 24,971 und 12,551;

15

Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [ $^{\circ}$ ] von 22,850 und 11,093;

20

Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [ $^{\circ}$ ] von 11,548, 9,100, 27,564, 29,233, 17,967, 7,424, 22,255, 30,296, 28,175, 13,645, 14,406, 17,368, 26,458, 16,018, 16,809, 19,206, 20,006, 32,464, 34,775, 33,479 und 33,833.

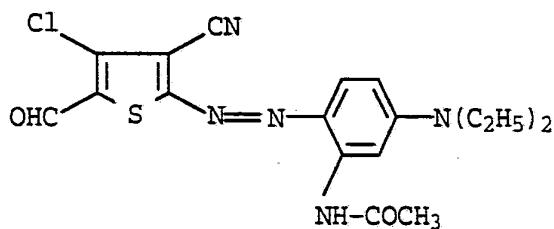
#### Beispiel 77

10 g des Farbstoffs aus Beispiel 3 wurden mit 20 ml Tetrahydrofuran und 100 ml 10 gew.-%iger Schwefelsäure unter Erwärmen auf 60°C 1 Stunde gerührt. Dann wurde mit Eis abgekühlt, abgesaugt und unter verminderter Druck getrocknet.

Man erhielt 9,7 g des Farbstoffs der Formel

30

35



in einer neuen Kristallmodifikation, die folgendes Röntgenbeugungsdiagramm aufweist:

40

Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [ $^{\circ}$ ] von 7,441;

**29**

Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [ $^{\circ}$ ] von 11,090;

5 Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [ $^{\circ}$ ] von 8,662, 10,063, 26,181, 17,373, 19,540, 22,901, 14,950, 12,888, 14,097, 15,961, 28,237, 27,752, 29,035, 32,108, 34,326, 33,239 und 33,543.

**10**

**15**

**20**

**25**

**30**

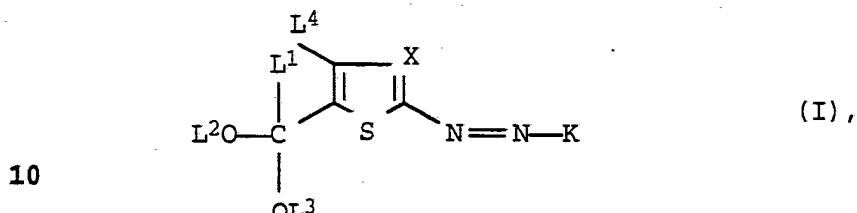
**35**

**40**

## Patentansprüche

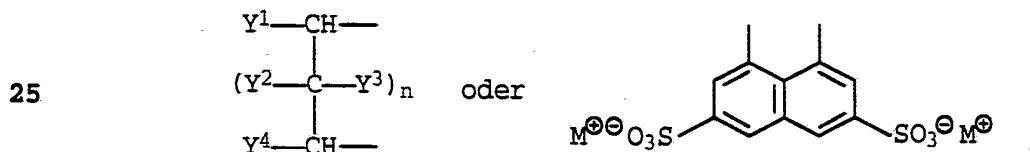
## 1. Azofarbstoffe der Formel I

5



10

in der

15  $L^1$  Wasserstoff,  $C_1-C_8$ -Alkyl oder Phenyl,20  $L^2$  und  $L^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils  $C_1-C_8$ -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder  $L^2$  und  $L^3$  zusammen einen Rest der Formel

30 worin  $n$  für 0, 1 oder 2,  $Y^1$  und  $Y^4$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Hydroxymethyl, 1,2-Dihydroxyethyl oder einen Rest der Formel  $COO^{\ominus}M^{\oplus}$  oder  $SO_3^{\ominus}M^{\oplus}$ ,  $Y^2$  und  $Y^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder Hydroxymethyl und  $M^{\oplus}$  für das Äquivalent eines Kations stehen,

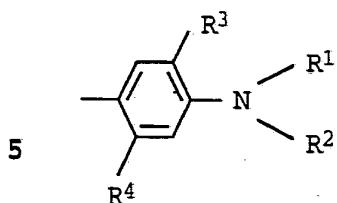
40

- L<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls substituiert ist, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxycarbonyl oder Phenoxy carbonyl,
- 10 X Stickstoff oder den Rest C-L<sup>5</sup>, worin L<sup>5</sup> für Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, 15 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl steht, und
- K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten.
- 20 2. Azofarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß K den Rest einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminothiazol-, Pyrazol-, Diaminopyridin-, Hydroxypyridon- oder Chinolinreihe bedeutet.
- 25 3. Azofarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- K einen Rest der Formel

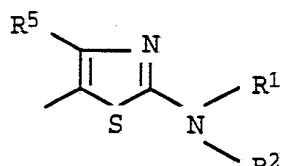
30

35

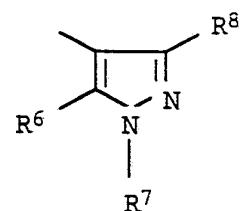
40



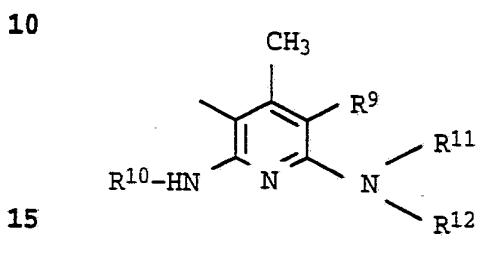
(IIa)



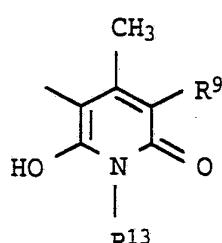
(T1b)



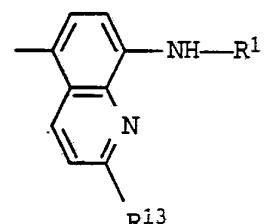
(TTC)



(IId)



(IIe)



(TTF)

20 bedeutet, worin

25 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, das gegebenenfalls durch Halogen substituiert ist.

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy,

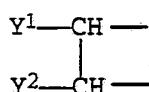
R<sup>4</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonylamino, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoylamino oder Benzoylamino,

35 R<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Thienyl,

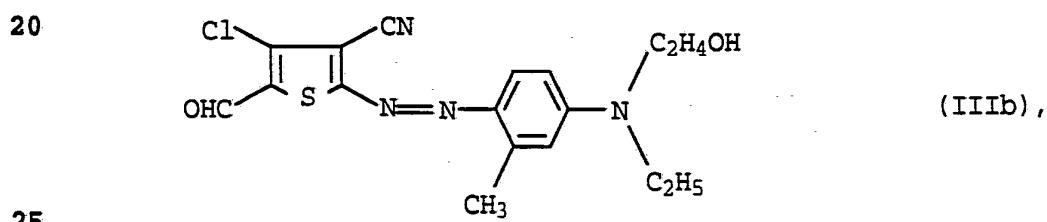
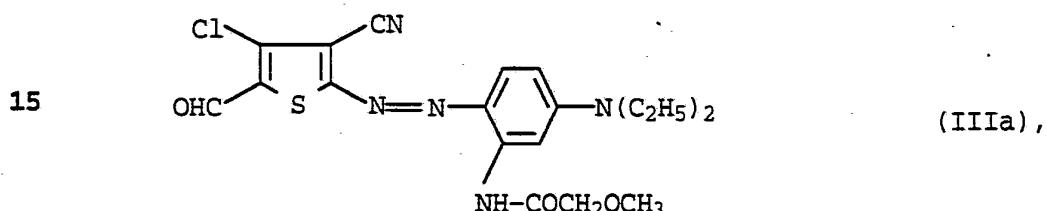
R<sup>6</sup> für Amino oder Hydroxy,

40

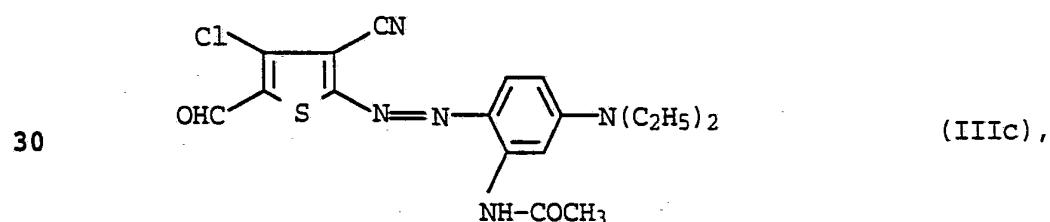
- 5            R<sup>7</sup>    für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Benzyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
- 10           R<sup>8</sup>    für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,
- 15           R<sup>9</sup>    für Cyano, Carbamoyl oder Acetyl,
- 20           R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, und
- 25           R<sup>13</sup>    für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl stehen.
- 25    4. Azofarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 30           L<sup>1</sup>    Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,
- 35           L<sup>4</sup>    gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy und
- X    Stickstoff oder den Rest C-L<sup>5</sup>, worin L<sup>5</sup> für Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl steht, bedeuten.
- 35    5. Azofarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen einen Rest der Formel
- 40



- 5 bedeuten, worin  $Y^1$  und  $Y^2$  jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.
6. Verwendung der Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasern oder Geweben.
- 10 7. Neue Kristallmodifikation der Farbstoffe der Formel



25



35 wobei die Kristallmodifikationen folgende Röntgenbeugungsdiagramme ( $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ -Strahlung) aufweisen:

IIIa)

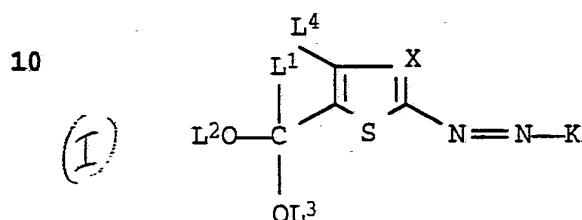
40 Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [ $^\circ$ ] von 8,497 und 9,175;

- Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 7,018, 11,836 und 9,721;
- 5 Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 25,164, 5,920, 25,934, 24,425, 23,442, 26,335, 13,119, 17,906, 15,674, 13,963, 15,153, 27,471, 14,630, 17,028, 18,833, 20,982, 28,275, 21,247, 19,490, 29,898, 30,726 und 34,570;
- 10 IIIb)
- Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 24,971 und 12,551;
- 15 Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 22,850 und 11,093;
- 20 Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 11,548, 9,100, 27,564, 29,233, 17,967, 7,424, 22,255, 30,296, 28,175, 13,645, 14,406, 17,368, 26,458, 16,018, 16,809, 19,206, 20,006, 32,464, 34,775, 33,479 und 33,833;
- 25 IIIc)
- 25 Linien starker Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 7,441;
- 30 Linien mittlerer Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 11,090;
- 35 Linien schwacher Intensität bei Beugungswinkel  $\Theta$  [°] von 8,662, 10,063, 26,181, 17,373, 19,540, 22,901, 14,950, 12,888, 14,097, 15,961, 28,237, 27,752, 29,035, 32,108, 34,326, 33,239 und 33,543.

Azofarbstoffe mit einer acetalisierten Diazokomponente aus der Thiophen- oder Thiazolreihe

5 Zusammenfassung

Azofarbstoffe der Formel

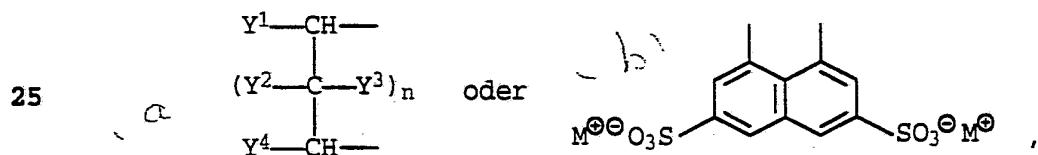


15

in der

L<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder Phenyl,

20 L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> zusammen einen Rest der Formel



30 worin n für 0, 1 oder 2, Y<sup>1</sup> und Y<sup>4</sup> für Wasserstoff, Hydroxymethyl, 1,2-Dihydroxyethyl oder einen Rest der Formel COO<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup> oder SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>, Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Hydroxymethyl und M<sup>⊕</sup> für das Äquivalent eines Kations stehen,

35 L<sup>4</sup> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy carbonyl oder Phenoxy carbonyl,

- X Stickstoff oder den Rest C-L<sup>5</sup>, worin L<sup>5</sup> für Cyano,  
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy carbonyl, Phenoxy-  
carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, Carbamoyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkyl carbamoyl, Phenyl carbamoyl,  
5 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes  
Phenylsulfonyl steht, und
- K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten,  
10 neue Kristallmodifikationen von Thienylazobenzol farbstoffen  
sowie die Verwendung der genannten Farbstoffe zum Färben  
oder Bedrucken von textilen Materialien.

15

20

25

30

35

40

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/01043

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>5</sup> C09B29/042; C09B29/033; //C09B43/00

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<sup>5</sup> C09B

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 practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,3 906 066 (CIBA-GEIGY AG.) 14 September 1989 cited in the application see claims	1-7
A	GB,A,2 163 768 (SANDOZ LTD.) 5 March 1986 see claims; examples 16-141 & DE,A,3 529 831 cited in the application	1-7
A	FR,A,2 388 860 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 24 November 1978 see claims; examples & DE,A,2 818 101 cited in the application	1-7
		..../..

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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	Date of mailing of the international search report
16 August 1993 (16.08.93)	27 August 1993 (27.08.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP 93/01043

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 071 684 (SANDOZ LTD.) 23 September 1981 cited in the application see claims; examples -----	1-7
A	EP,A,0 201 896 (BASF AG) 20 November 1986 cited in the application see claims; examples ----- -----	1-7

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301043  
SA 73411

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-3906066	14-09-89	None		
GB-A-2163768	05-03-86	CA-A- 1263860 CH-A- 664762 DE-A- 3529831 FR-A,B 2569713 JP-A- 61060681 US-A- 5132411		12-12-89 31-03-88 13-03-86 07-03-86 28-03-86 21-07-92
FR-A-2388860	24-11-78	GB-A- 1583377 CH-A- 631197 DE-A- 2818101 JP-A- 53146731		28-01-81 30-07-82 02-11-78 20-12-78
GB-A-2071684	23-09-81	CH-A- 647253 DE-A,C 3108077 FR-A,B 2501220 JP-B- 4013385 JP-A- 56143247 JP-A- 2242859 US-A- 4505857		15-01-85 21-01-82 10-09-82 09-03-92 07-11-81 27-09-90 19-03-85
EP-A-0201896	20-11-86	DE-A- 3517365 DE-A- 3533546 DE-A- 3535133 AU-B- 594338 AU-A- 5734286 CA-A- 1269656 JP-A- 61266466 US-A- 4952681		27-11-86 02-04-87 02-04-87 08-03-90 20-11-86 29-05-90 26-11-86 28-08-90

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01043

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  
 Int.K1. 5 C09B29/042; C09B29/033; //C09B43/00

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.K1. 5	C09B

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>

Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	DE,A,3 906 066 (CIBA-GEIGY AG.) 14. September 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-7
A	GB,A,2 163 768 (SANDOZ LTD.) 5. März 1986 siehe Ansprüche; Beispiele 16-141 & DE,A,3 529 831 in der Anmeldung erwähnt ---	1-7
A	FR,A,2 388 860 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 24. November 1978 siehe Ansprüche; Beispiele & DE,A,2 818 101 in der Anmeldung erwähnt ---	1-7

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :

- "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 gewichtet 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 nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  16.AUGUST 1993	Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts  27.08.93
Internationale Recherchenbehörde  EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  GINOUX C.R.

## III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kenzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,2 071 684 (SANDOZ LTD.) 23. September 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-7
A	EP,A,0 201 896 (BASF AG) 20. November 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele -----	1-7

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9301043  
SA 73411

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/08/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3906066	14-09-89	Keine	
GB-A-2163768	05-03-86	CA-A- 1263860 CH-A- 664762 DE-A- 3529831 FR-A, B 2569713 JP-A- 61060681 US-A- 5132411	12-12-89 31-03-88 13-03-86 07-03-86 28-03-86 21-07-92
FR-A-2388860	24-11-78	GB-A- 1583377 CH-A- 631197 DE-A- 2818101 JP-A- 53146731	28-01-81 30-07-82 02-11-78 20-12-78
GB-A-2071684	23-09-81	CH-A- 647253 DE-A, C 3108077 FR-A, B 2501220 JP-B- 4013385 JP-A- 56143247 JP-A- 2242859 US-A- 4505857	15-01-85 21-01-82 10-09-82 09-03-92 07-11-81 27-09-90 19-03-85
EP-A-0201896	20-11-86	DE-A- 3517365 DE-A- 3533546 DE-A- 3535133 AU-B- 594338 AU-A- 5734286 CA-A- 1269656 JP-A- 61266466 US-A- 4952681	27-11-86 02-04-87 02-04-87 08-03-90 20-11-86 29-05-90 26-11-86 28-08-90