PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09B 33/22, 45/24

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/38052**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Oktober 1997 (16.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01616

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1997 (01.04.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 13 315.7 3. April 1996 (03.04.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHOLZ, Gerhard [DE/DE]; Haßlocher Strasse 29, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). LAMM, Gunther [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 7, D-67454 Haßloch (DE).

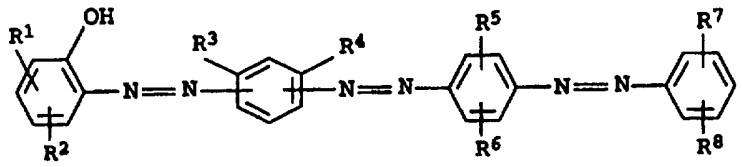
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: TRISAZO DYES

(54) Bezeichnung: TRISAZOFARBSTOFFE



(I)

(57) Abstract

The invention concerns trisazo dyes, in the free state or as transition-metal complexes, of general formula (I) in which the variables are defined as follows: R^1 hydrogen, C_1-C_4 alkyl, halogen, nitro, hydroxysulphonyl, sulphamoyl, mono or di-(C_1-C_4 alkyl)-sulphamoyl, (C_1-C_4 alkyl)-sulphonyl or (C_1-C_4 alkoxy)-sulphonyl, R^2 hydrogen, halogen, nitro or hydroxysulphonyl, at least one of the groups R^1 and R^2 being nitro, R^3, R^4 independently of each other, hydroxy or amino, R^5 hydrogen, C_1-C_4 alkyl, hydroxysulphonyl, sulphamoyl, mono- or di-(C_1-C_4 alkyl)-sulphamoyl, (C_1-C_4 alkyl)-sulphonyl, (C_1-C_4 alkoxy)-sulphonyl or carboxyl, R^6 hydrogen or C_1-C_4 alkyl, R^7 hydrogen, C_1-C_4 alkyl, hydroxysulphonyl, sulphamoyl, mono- or di-(C_1-C_4 alkyl)-sulphamoyl, (C_1-C_4 alkyl)-sulphonyl, (C_1-C_4 alkoxy)-sulphonyl, $SO_2N(CH_2COOH)_2$ or carboxyl, R^8 hydrogen, C_1-C_4 alkyl, hydroxy, C_1-C_4 alkoxy, halogen or nitro, with the provision that at least one of the two groups R^5 and R^7 is COOH or SO_3H and, when R^5 or R^7 is SO_3H, the other is COOH or R^3 and/or R^4 is amino or R^1 is hydrogen or R^6 is alkyl. Such dyes are suitable for use in dyeing leather, textile fibres and paper.

(57) Zusammenfassung

Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) in freier Form oder als Übergangsmetallkomplexe, wobei die Variablen die folgenden Bedeutungen haben: R^1 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Nitro, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl oder C_1-C_4-Alkoxysulfonyl; R^2 Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Hydroxysulfonyl, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 Nitro ist; R^3, R^4 unabhängig voneinander jeweils Hydroxy oder Amino; R^5 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxysulfonyl oder Carboxyl; R^6 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl; R^7 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxysulfonyl, $SO_2N(CH_2COOH)_2$ oder Carboxyl; R^8 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^5 und R^7 COOH oder SO_3H bedeuten, wobei, wenn R^5 oder R^7 für SO_3H steht, der andere dieser beiden Reste COOH oder R^3 und/oder R^4 Amino oder R^1 Wasserstoff oder R^6 Alkyl bedeuten. Die Farbstoffe finden Verwendung zum Färben von Leder, Textilfasern und Papier.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

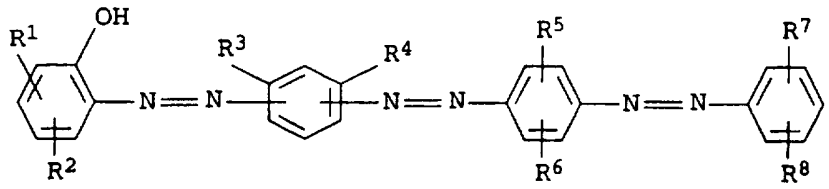
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Trisazofarbstoffe

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel I



I

in freier Form oder als Übergangsmetallkomplexe, wobei die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

R^1 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Nitro, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl oder C_1-C_4-Alkoxysulfonyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Hydroxysulfonyl, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 Nitro ist,

R^3,R^4 unabhängig voneinander jeweils Hydroxy oder Amino,

R^5 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxysulfonyl oder Carboxyl,

R^6 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^7 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxysulfonyl, $SO_2N(CH_2COOH)_2$ oder Carboxyl,

R^8 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^5 und R^7 COOH oder SO_3H bedeuten, wobei, wenn R^5 oder R^7 für SO_3H steht, der andere dieser beiden Reste COOH oder R^3 und/oder R^4 Amino oder R^1 Wasserstoff oder R^6 bedeuten, sowie deren Verwendung zum Färben von Leder, Textilfasern und Papier.

Saure Trisazofarbstoffe mit braunen Farbtönen sind seit langem bekannt und werden z.B. zum Färben von Leder, Textilien und Papier verwendet (s. z.B.: DE-OS 22 38 159, US-2 259 734 und WO 81/03179). Die Farbstoffe wurden entweder in freier Form oder in Form von Metallkomplexen, insbesondere als Kupferkomplexe, eingesetzt.

Die bekannten Farbstoffe lassen jedoch hinsichtlich ihrer Lichtechtheit, Wasch- und Schweißechtheit und ihrem Färbeverhalten, z.B. hinsichtlich der Flottenauszehrung, zu wünschen übrig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Trisazofarbstoffe zur Verfügung zu stellen, die hinsichtlich ihrer Lichtechtheit, ihrer Wasch- und Schweißechtheit und/oder ihrem Färbeverhalten den bekannten Farbstoffen überlegen sind.

Demgemäß wurden die eingangs genannten Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel I gefunden.

Als R^1, R^5, R^6, R^7 und R^8 kommen z.B. die C_1-C_4-Alkylreste Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl in Betracht. Bevorzugte Alkylreste sind Methylreste.

Als R^1, R^5 und R^7 kommen z.B. C_1-C_4-Mono- oder Dialkylsulfamoylreste, C_1-C_4-Alkylsulfonylreste und C_1-C_4-Alkoxysulfonylreste mit den genannten Alkylresten in Betracht.

Als R^8 kommen z.B. C_1-C_4-Alkoxyreste mit den genannten Alkylgruppen in Betracht.

Als R^1, R^2 und R^8 kommen die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor und Brom, in Betracht.

Bevorzugte Reste R^1 und R^2 sind Wasserstoff, Hydroxysulfonyl und Nitro, insbesondere Wasserstoff und Nitro, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2, vorzugsweise beide Nitrogruppen sind. Die Reste R^1 und R^2 stehen bevorzugt in den m-Positionen zur Diazogruppe.

Die Reste R^3 und R^4 sind vorzugsweise gleiche Reste. Die an denselben Phenylring gekuppelten Diazogruppen stehen bevorzugt beide in den o-Positionen zu ihnen, so daß der Phenylring 1,2,4,5 substituiert ist.

Bevorzugte Reste R^5 sind COOH, SO_3H, Methyl und Wasserstoff, wobei die Carboxylgruppe besonders bevorzugt ist.

Bevorzugte Reste R^6 sind Wasserstoff und Methyl. Wasserstoff ist der bevorzugte Rest R^6 in Kombination mit COOH, SO_3H oder Wasserstoff als Rest R^5. R^6 ist bevorzugt dann Methyl, wenn auch R^5 Methyl bedeutet.

Bevorzugte Reste R^7 sind SO_3H und COOH.

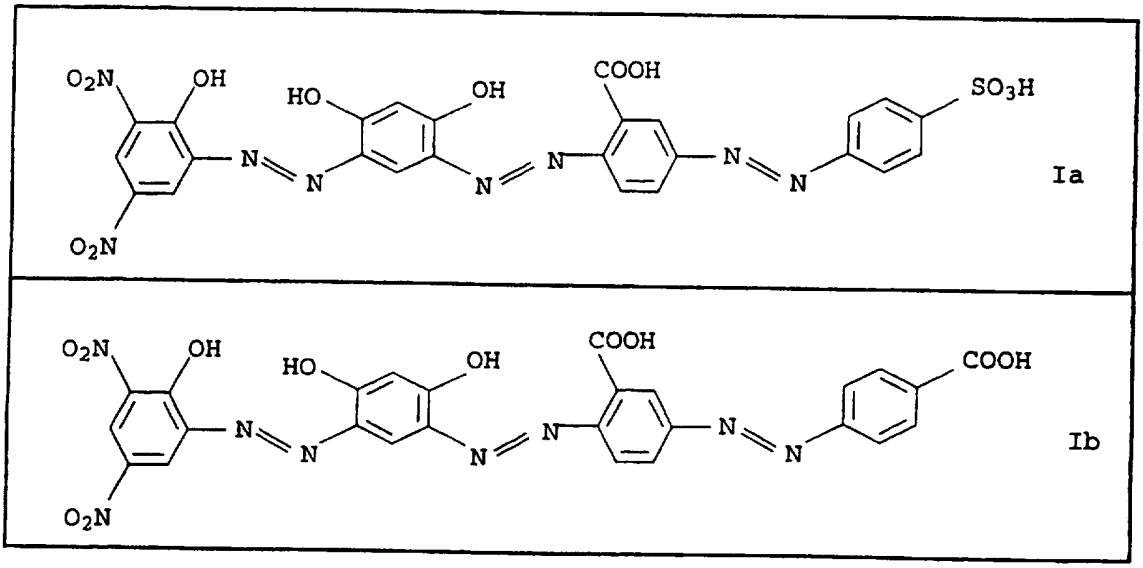
Besonders bevorzugte Farbstoffe sind solche, bei denen entweder R^5 oder R^7 eine Carboxylgruppe bedeutet.

Bevorzugte Reste R^8 sind Wasserstoff, Methyl und Hydroxy.

Die erfindungsgemäßen Trisazofarbstoffe können in freier Form oder in Form ihrer Metallsalze verwendet werden.

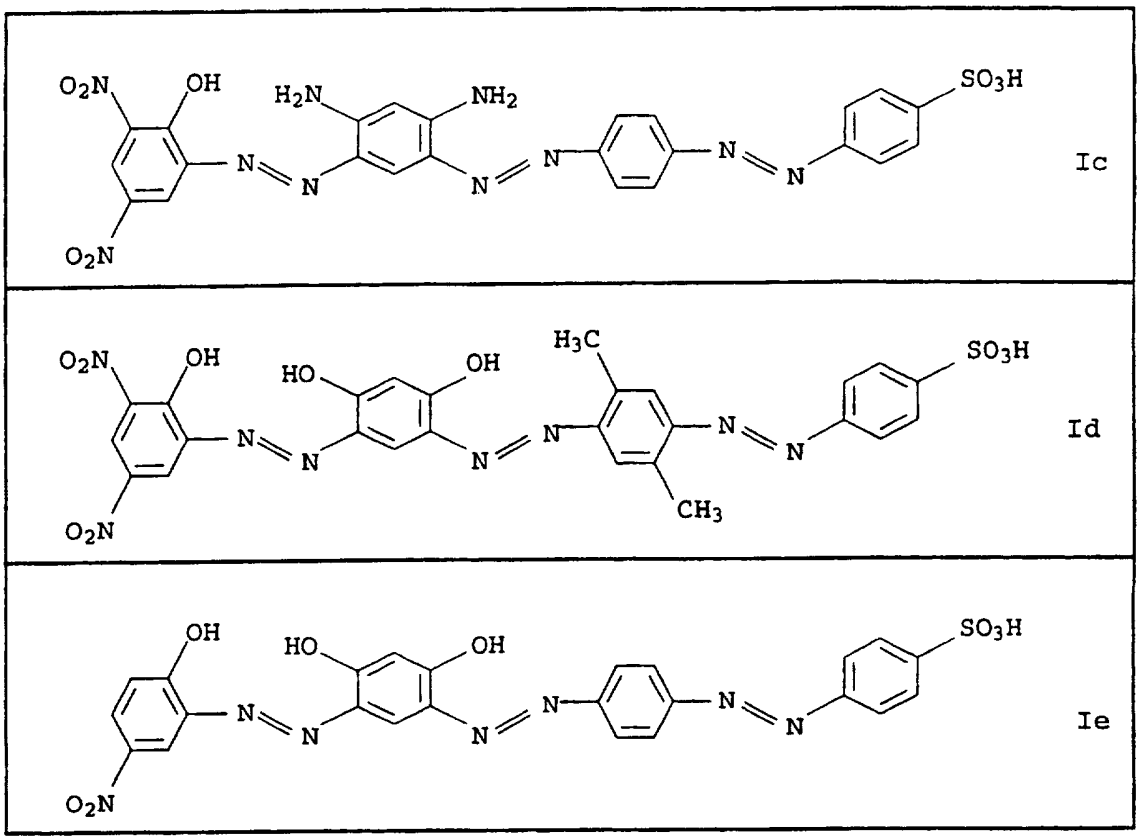
Geeignete Übergangsmetalle zur Komplexbildung mit den Trisazofarbstoffen sind besonders die Elemente der 6., 7. und 8. Nebengruppe des Periodensystems sowie Kupfer, insbesondere Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, wobei Eisenkomplexe besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt sind die Eisen-Komplexe der folgenden Trisazofarbstoffe, die durch Umsetzung von einem Mol-Äquivalent Farbstoff mit 0,5 bis 2 Mol-Äquivalenten Eisensalz erhalten werden.



Ia

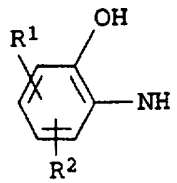
Ib



Bevorzugt werden Eisenkomplexe der Farbstoffe Ia-d mit einer 1:1-Stöchiometrie sowie die Eisenkomplexe der Farbstoffe Ia und b mit einer 2:1-Stöchiometrie der Einsatzstoffe (Eisensalz/Farbstoff).

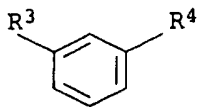
Geeignete Eisensalze sind wasserlösliche Eisen-II-salze wie Eisen-II-chlorid, Eisen-II-sulfat, Eisen-II-carbonat und Eisen-II-acetat und bevorzugt Eisen-III-salze wie Eisen-III-sulfat, Eisen-III-chlorat, Eisen-III-nitrat und insbesondere Eisen-III-chlorid.

Die Farbstoffe der Formel I können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise indem man ein Aminophenol der allgemeinen Formel II



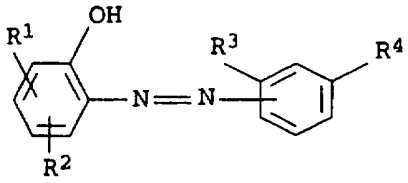
II,

in der R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben, diazotiert und mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



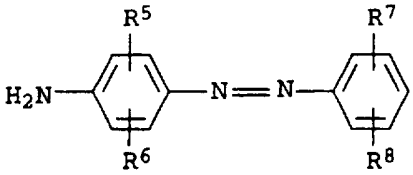
III,

in der R^3 und R^4 die oben genannte Bedeutung haben, kuppelt. Die resultierende Monoazoverbindung IV



IV

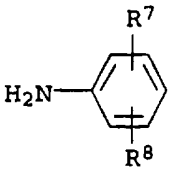
setzt man mit dem Diazoniumsalz einer Aminokomponente V



V

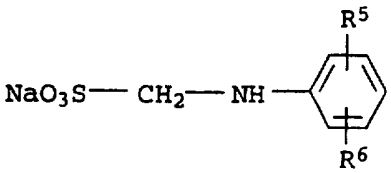
um, in der R^5, R^6, R^7 und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben, wobei man die Farbstoffe der allgemeinen Formel I erhält.

Die Aminoazoverbindungen V erhält man z.B. durch Umsetzung des Diazoniumsalzes eines Amins VI



VI

mit einer Verbindung VII



VII

und anschließende Verseifung der resultierenden Monoazoverbindung zur Aminoazoverbindung V.

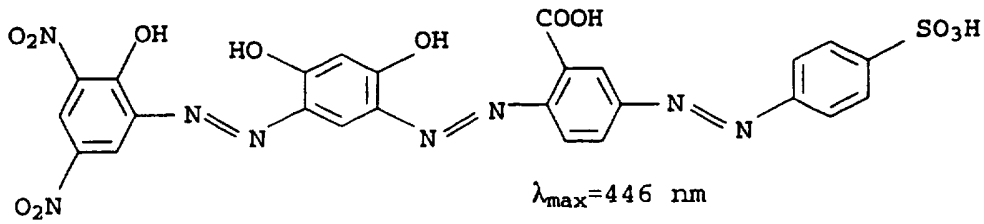
Die Reihenfolge der Kupplungsreaktionen kann auch verändert werden. Die gewünschtenfalls anschließende Metallisierung des Trisazofarbstoffs erfolgt nach bekannten Methoden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Lichtechtheit, gute Wasch- und Schweißechtheiten insbesondere gegenüber Verfärbungen von Baumwollgeweben und gute Färbeeigenschaften, z.B. gute Flottenauszehrung, bei Lederfärbungen aus.

Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von Leder, Textilfasern und Papier. Zur Lederfärbung kommen alle Ledersorten wie Narben- und Rauhleder, Chromleder, nachgegerbte Leder oder Velourleder von Ziege, Schaf, Rind und Schwein in Betracht. Unter den Textilfasern sind besonders Baumwolle, Wolle und Polyamidfasern zu nennen.

Beispiele

Beispiel 1
Herstellung des Trisazofarbstoffs

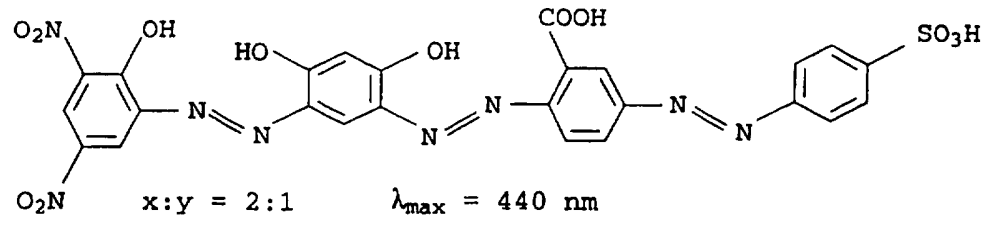
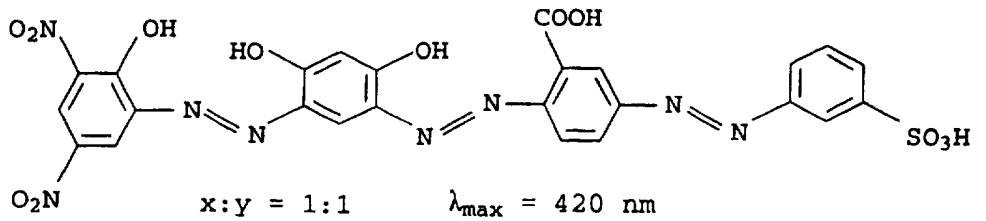
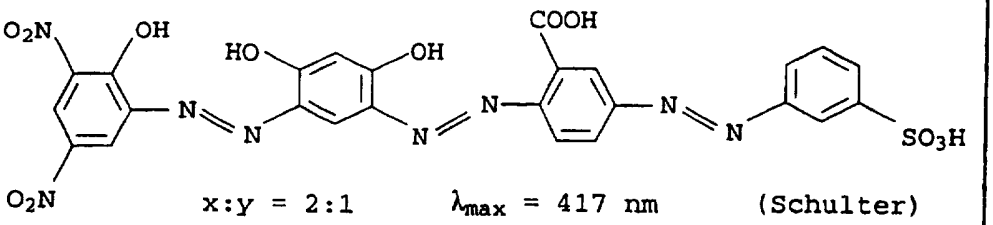
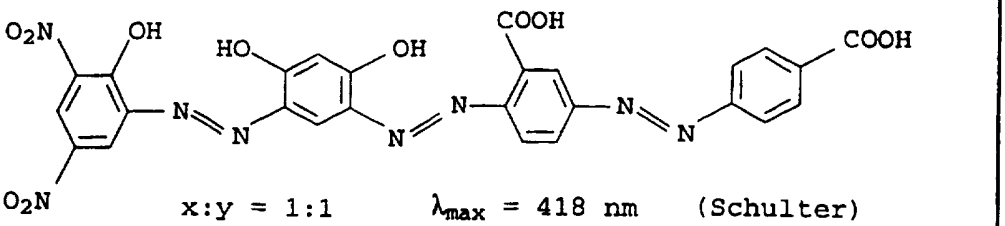


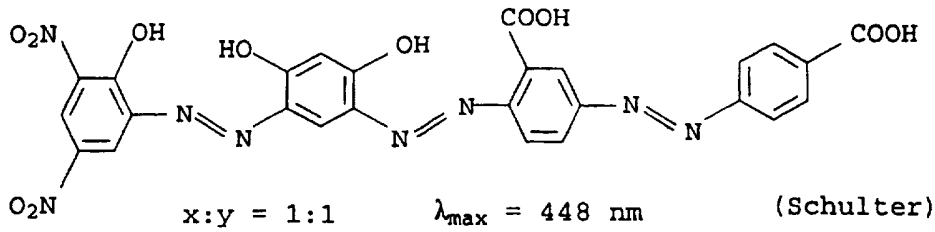
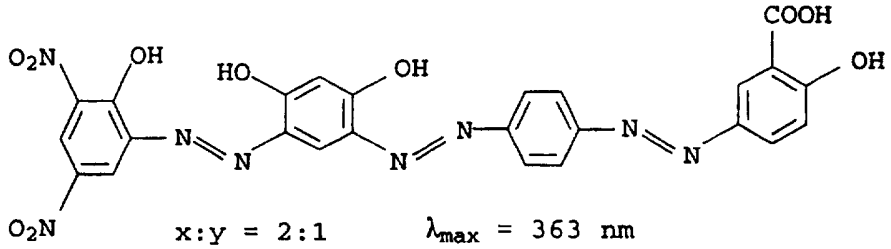
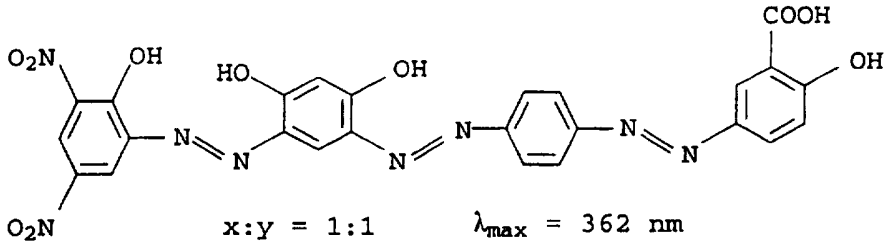
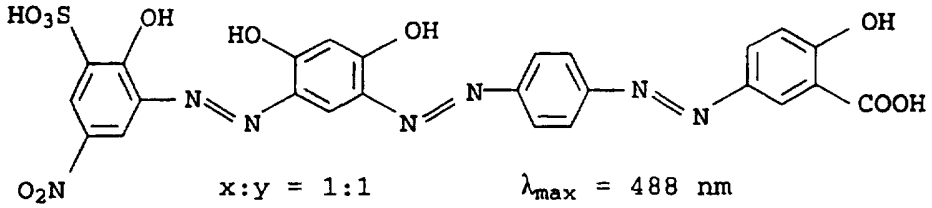
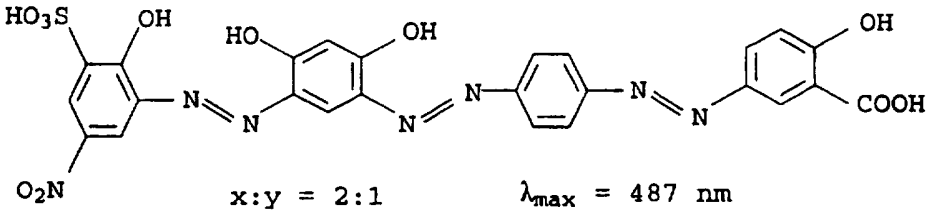
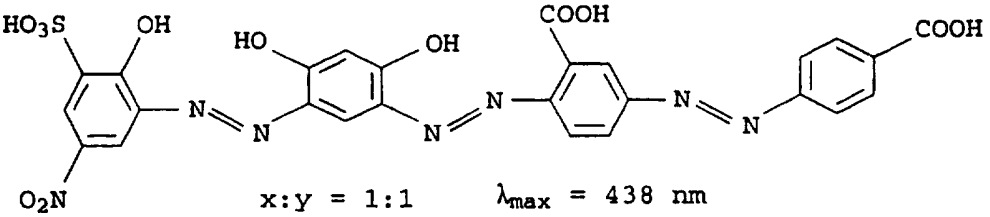
λ_{max}=446 nm

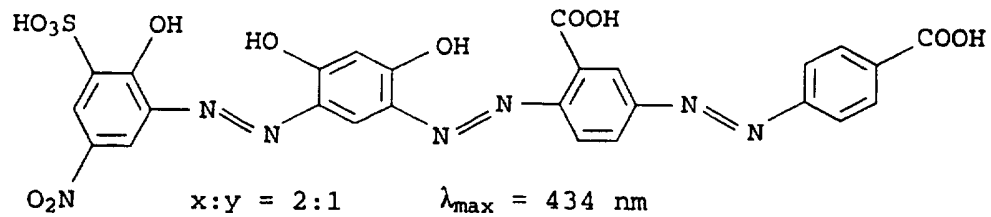
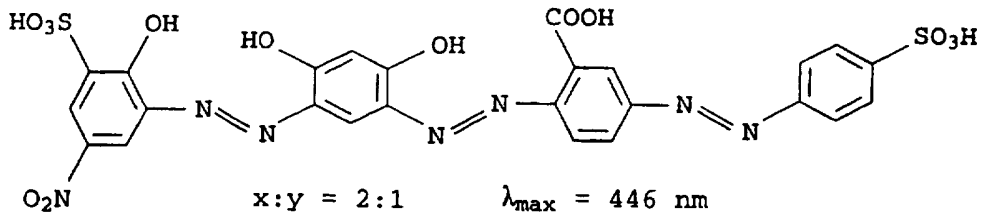
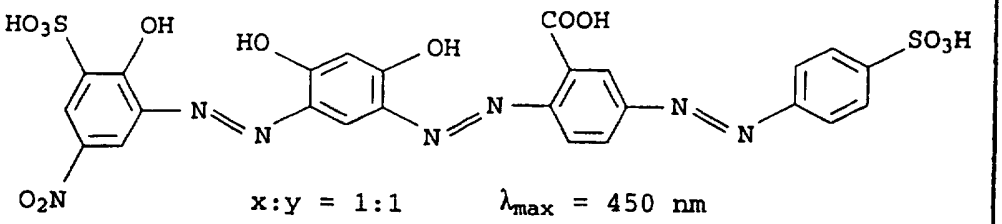
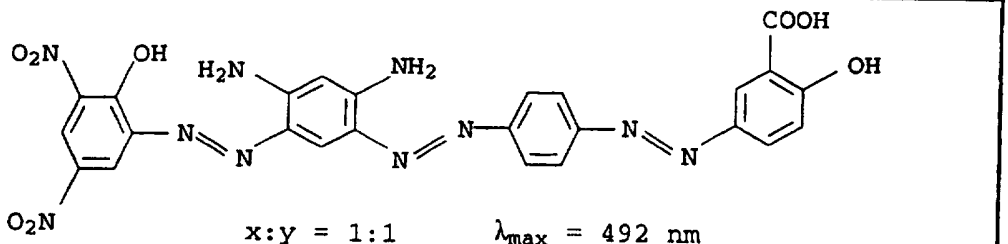
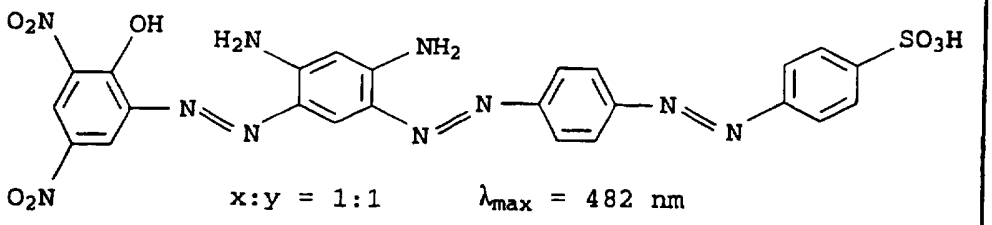
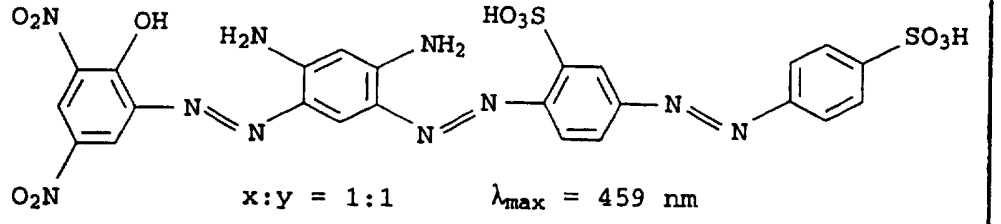
a) 25 g (0,182 mol) Natriumformaldehydbisulfit wurden bei 50°C in 6 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 14,3 g (0,104 mol) Anthranilsäure gegeben. Die Mischung wurde 4 Stunden bei 95°C gerührt. Dann wurden bei 25°C 17,3 g (0,1 mol) Sulfanilsäure, die vorher in üblicher Weise diazotiert wurde, zugegeben, wobei der pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat bei 6,0 gehalten wurde. Es wurde bei 0 - 5°C für 3 Stunden nachgerührt. Dann wurden 25 ml 50 gew.-%ige Natronlauge zugegeben und 4 Stunden auf 90°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C wurde der pH-Wert mit Salzsäure auf 4,0 eingestellt, die Suspension wurde 2 Stunden nachgerührt und das Produkt abgesaugt.

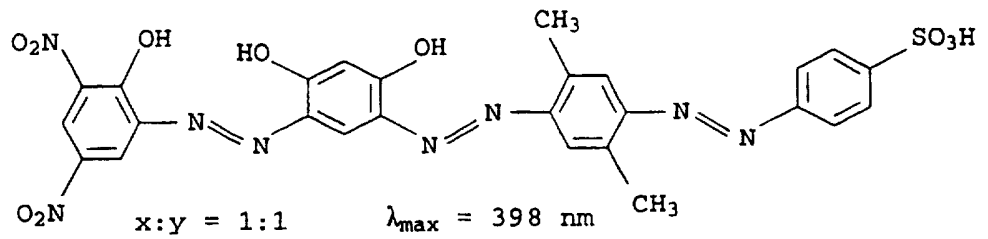
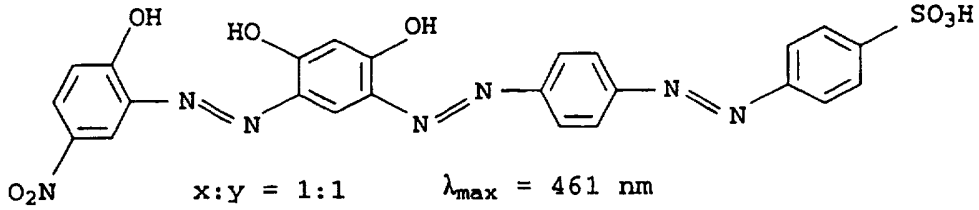
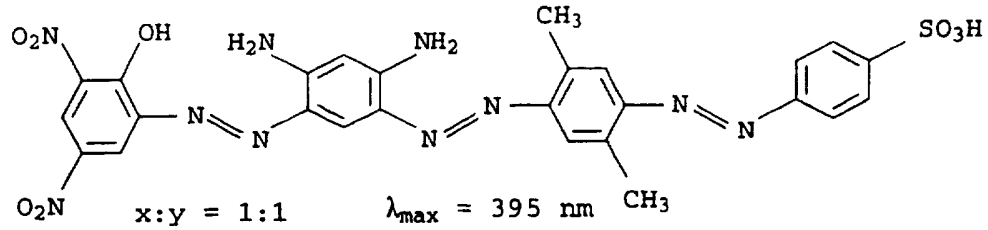
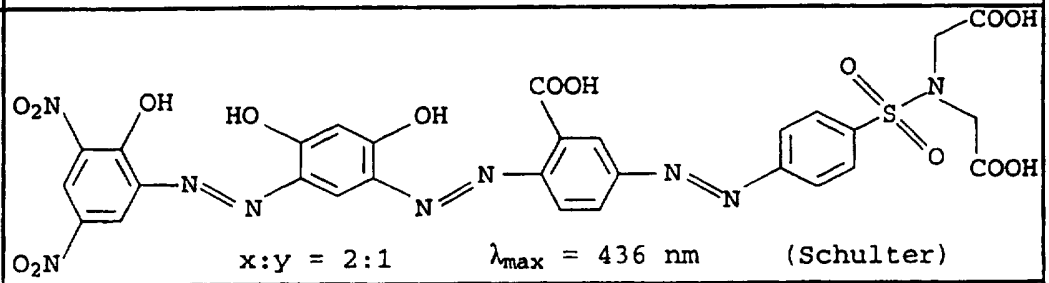
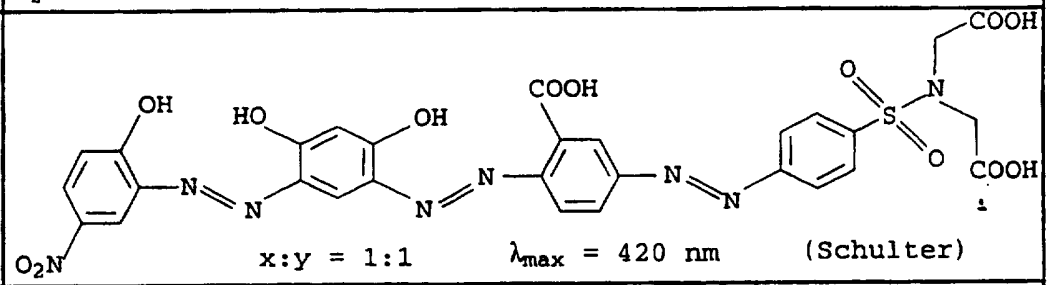
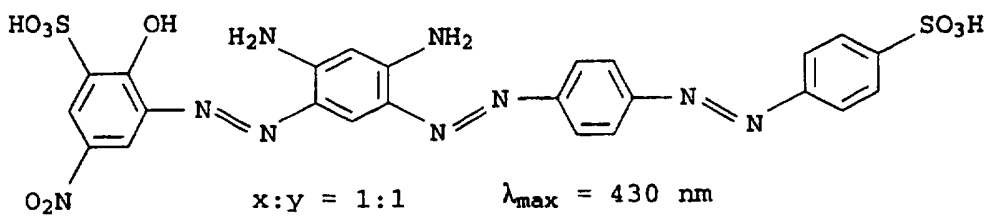
b) 22,1 g (0,1 mol) Natriumpicramat wurden in üblicher Weise diazotiert und bei pH 9,0 auf 10,4 g (0,095 mol) Resorcin gekuppelt. Zu der Suspension wurden bei pH 8-9 das Diazoniumsalz von 32,1 g (0,1 mol) des Produktes von a) gegeben. Nach beendeter Kupplung wurde der pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf 6,0 eingestellt. Bei 60°C wurden dann 16,1 g (0,1 mol) wasserfreies Eisen-III-chlorid zugegeben und bei pH 4,0 1 Stunde gerührt. Der ausgefallene Trisazofarbstoff wurde abgesaugt und bei 60°C getrocknet. Es wurden 136 g eines NaCl-haltigen Feststoffs erhalten.

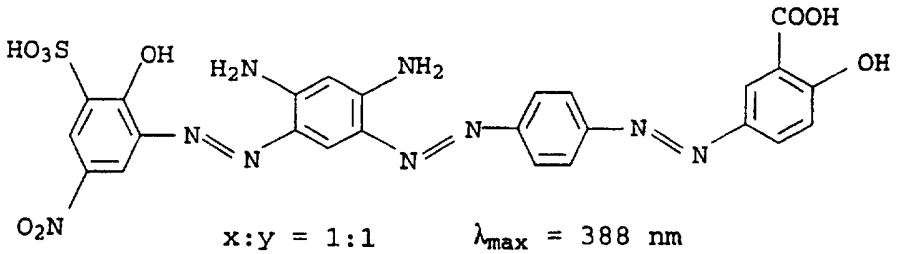
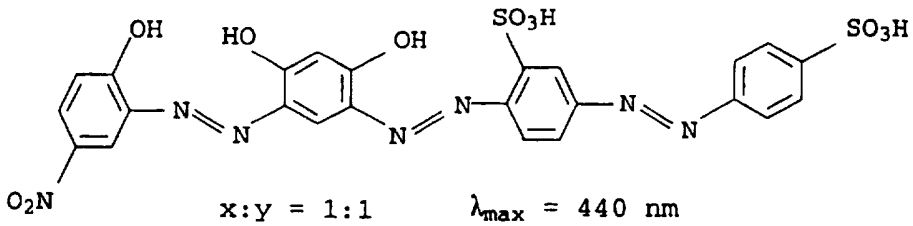
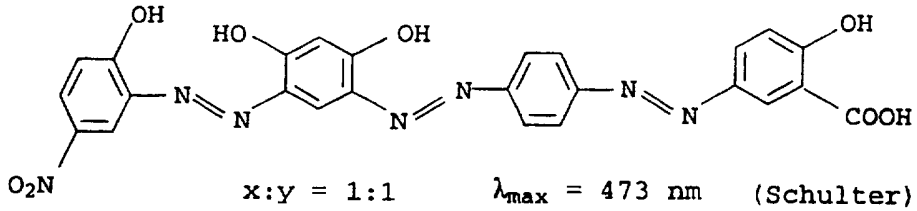
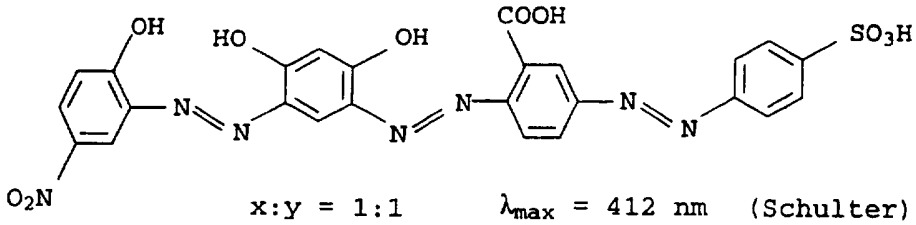
In analoger Weise wurden Eisenkomplexe von den in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffen, ausgehend von x Moläquivalent Eisen und y Moläquivalenten Farbstoff hergestellt.

2		x:y = 2:1 λ_{max} = 440 nm
3		x:y = 1:1 λ_{max} = 420 nm
4		x:y = 2:1 λ_{max} = 417 nm (Schulter)
5		x:y = 1:1 λ_{max} = 418 nm (Schulter)

6	 x:y = 1:1 λ_{max} = 448 nm (Schulter)
7	 x:y = 2:1 λ_{max} = 363 nm
8	 x:y = 1:1 λ_{max} = 362 nm
9	 x:y = 1:1 λ_{max} = 488 nm
10	 x:y = 2:1 λ_{max} = 487 nm
11	 x:y = 1:1 λ_{max} = 438 nm

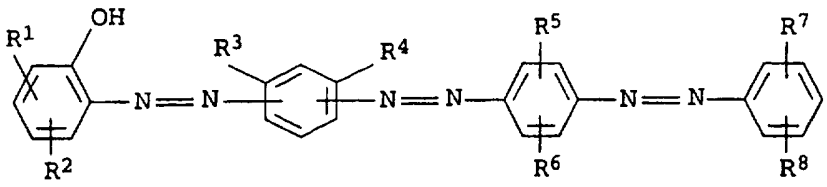
12	 x:y = 2:1 λ_{max} = 434 nm
13	 x:y = 2:1 λ_{max} = 446 nm
14	 x:y = 1:1 λ_{max} = 450 nm
15	 x:y = 1:1 λ_{max} = 492 nm
16	 x:y = 1:1 λ_{max} = 482 nm
17	 x:y = 1:1 λ_{max} = 459 nm

18	 x:y = 1:1 λ_{max} = 398 nm
19	 x:y = 1:1 λ_{max} = 461 nm
20	 x:y = 1:1 λ_{max} = 395 nm
21	 x:y = 2:1 λ_{max} = 436 nm (Schulter)
22	 x:y = 1:1 λ_{max} = 420 nm (Schulter)
23	 x:y = 1:1 λ_{max} = 430 nm

24	 x:y = 1:1 λ_{max} = 388 nm
25	 x:y = 1:1 λ_{max} = 440 nm
26	 x:y = 1:1 λ_{max} = 473 nm (Schulter)
27	 x:y = 1:1 λ_{max} = 412 nm (Schulter)

Patentansprüche

1. Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel I



I

in freier Form oder als Übergangsmetallkomplexe, wobei die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

R^1 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Nitro, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl oder C_1-C_4-Alkoxysulfonyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Hydroxysulfonyl, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 Nitro ist,

R^3,R^4 unabhängig voneinander jeweils Hydroxy oder Amino,

R^5 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxysulfonyl oder Carboxyl,

R^6 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^7 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-C_1-C_4-alkylsulfamoyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxysulfonyl, $SO_2N(CH_2COOH)_2$ oder Carboxyl,

R^8 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^5 und R^7 COOH oder SO_3H bedeuten, wobei, wenn R^5 oder R^7 für SO_3H steht, der andere dieser beiden Reste COOH oder R^3 und/oder R^4 Amino oder R^1 Wasserstoff oder R^6 Alkyl bedeuten.

2. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in denen R^1 für Nitro und R^2 für Nitro oder Wasserstoff steht.

3. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in denen R^5 für COOH, SO_3H, Methyl oder Wasserstoff steht.

4. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in denen R^6 für Wasserstoff oder Methyl steht.

5. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in denen R^7 für SO_3H oder COOH steht.

6. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in denen R^5 oder R^7 für COOH steht.

7. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in denen R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Hydroxy steht.

8. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, als Kupfer-, Chrom-, Eisen-, Kobalt-, oder Nickelkomplexe.

9. Trisazofarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1 als Eisenkomplexe.

10. Verwendung der Trisazofarbstoffe gemäß Anspruch 1 zum Färben von Leder, Textilfasern oder Papier.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B33/22 C09B45/24

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 6 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 practical, 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.
X	US 2 220 397 A (MOSES) 5 November 1940 see the whole document	1-5,7-10
X	US 2 259 736 A (MOSES) 21 October 1941 see page 1, column 1, line 32 - line 34; examples 1,2,5,6	6
X	US 2 259 735 A (MOSES) 21 October 1941 see page 1, column 1, line 34 - line 36; examples 1,2,5,7	6
X	US 2 259 734 A (MOSES) 21 October 1941 cited in the application see page 1, column 1, line 34 - line 36	6
A	EP 0 068 245 A (BASF AG) 5 January 1983 see page 7, line 1 - line 5; examples 44-60	1,10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 July 1997	05.08.97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Ketterer, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 97/01616

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 34 28 836 A (BASF AG) 21 February 1985 see abstract -----	1,10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna. .l Application No
PCT/EP 97/01616

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2220397 A	05-11-40	NONE	
US 2259736 A	21-10-41	NONE	
US 2259735 A	21-10-41	NONE	
US 2259734 A	21-10-41	NONE	
EP 68245 A	05-01-83	DE 3124172 A	30-12-82
		JP 1668793 C	29-05-92
		JP 3030630 B	01-05-91
		JP 57212256 A	27-12-82
		US 4491543 A	01-01-85
DE 3428836 A	21-02-85	EP 0191126 A	20-08-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01616

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B33/22 C09B45/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 220 397 A (MOSES) 5.November 1940 siehe das ganze Dokument	1-5,7-10
X	US 2 259 736 A (MOSES) 21.Oktober 1941 siehe Seite 1, Spalte 1, Zeile 32 - Zeile 34; Beispiele 1,2,5,6	6
X	US 2 259 735 A (MOSES) 21.Oktober 1941 siehe Seite 1, Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 36; Beispiele 1,2,5,7	6
X	US 2 259 734 A (MOSES) 21.Oktober 1941 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 36	6

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2.Juli 1997	05. 08. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Ketterer, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01616

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 068 245 A (BASF AG) 5.Januar 1983 siehe Seite 7, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiele 44-60 ---	1,10
A	DE 34 28 836 A (BASF AG) 21.Februar 1985 siehe Zusammenfassung -----	1,10

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna. ..les Aktenzeichen
PCT/EP 97/01616

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2220397 A	05-11-40	KEINE	
US 2259736 A	21-10-41	KEINE	
US 2259735 A	21-10-41	KEINE	
US 2259734 A	21-10-41	KEINE	
EP 68245 A	05-01-83	DE 3124172 A	30-12-82
		JP 1668793 C	29-05-92
		JP 3030630 B	01-05-91
		JP 57212256 A	27-12-82
		US 4491543 A	01-01-85
DE 3428836 A	21-02-85	EP 0191126 A	20-08-86