

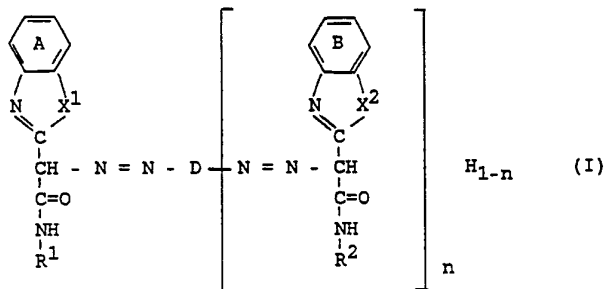


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09B 29/32, 35/035, 67/22 // C09B 41/00, C08K 5/34 C09B 63/00, C08J 3/20 D21H 3/80</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/13941</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. September 1991 (19.09.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00384</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. März 1991 (01.03.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 07 535.4 9. März 1990 (09.03.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JUNG, Rüdiger [DE/DE]; Altkönigstraße 1, D-6233 Kelkheim (DE). DEUBEL, Reinhold [DE/DE]; Geierfeld 64, D-6232 Bad Soden am Taunus (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>

(54) Title: WATER-INSOLUBLE AZO DYES, THEIR MANUFACTURE AND USE

(54) Bezeichnung: WASSERUNLÖSLICHE AZOFARBMITTEL, IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



(57) Abstract

The invention relates to monoazo and diazo compounds of formula (I) where D stands for a carbocyclic or heterocyclic diazo or bisdiazo constituent group, R¹ and R² each independently stand for a possibly substituted aryl or heteroaryl group, X¹ and X² independently stand for ring-forming ether oxygen or a possibly substituted imide group, and n is equal to 0 or 1; the rings A and B can independently be further substituted and/or carry possibly substituted anellated rings. These new compounds of formula (I) are obtained by coupling diazotized amines or diamines of the D-NH₂ or H₂N-D-NH₂ type with (benzoxazole-2-yl)- or (benzimidazole-2-yl)-acetic acid aryl amides. Depending on the presence and length of alkyl chains, the compounds of formula (I) can be used as pigments, dispersion dyes as well as oil-soluble dyes.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Monoazo- und Disazoverbindungen der Formel (I), worin D den Rest einer carbocyclischen oder heterocyclischen Diazo- oder Bisdiazokomponente, R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest, X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils ringbildenden Äthersauerstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Imidgruppierung und n den Wert 0 oder 1 darstellen, wobei die Ringe A und B unabhängig voneinander jeweils noch substituiert sein und/oder gegebenenfalls substituierte, anellierte Ringe tragen können. Diese neuen Verbindungen der Formel (I) werden erhalten durch Kupplung von diazotierten Aminen bzw. Diaminen vom Typ D-NH₂ bzw. H₂N-D-NH₂ mit (Benzoxazol-2-yl)- bzw. (Benzimidazol-2-yl)-essigsäure-arylamiden. Je nach Vorhandensein und Länge von Alkylketten sind die Verbindungen der Formel (I) zum Einsatz als Pigmente, Dispersionsfarbstoffe oder auch Fettfarbstoffe geeignet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

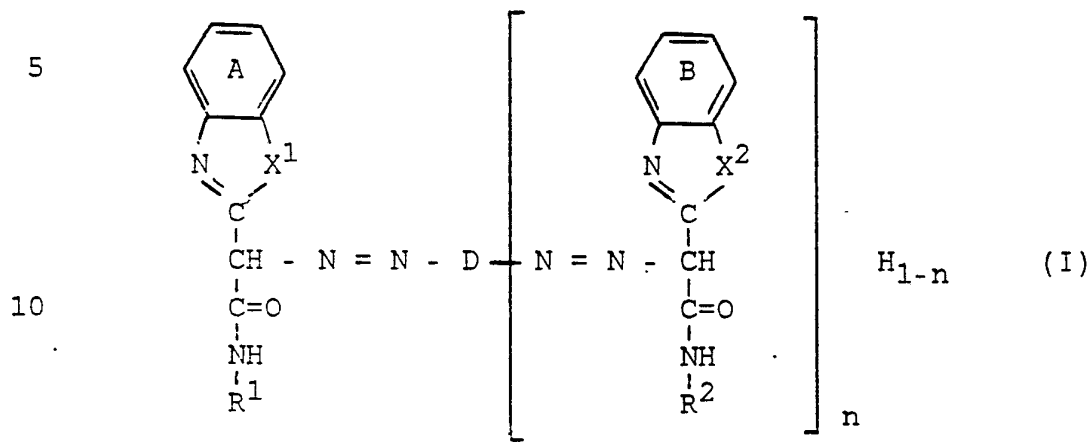
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

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

Beschreibung

Wasserunlösliche Azofarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue, wertvolle Verbindungen der idealisierten allgemeinen Formel (I)



und deren Gemische, worin

15 D den Rest einer Diazo- oder Bisdiazokomponente auf Basis eines carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen Systems bedeutet,

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils einen unsubstituierten oder substituierten, carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen Rest bezeichnen,

20 X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für ein ringbildendes -O-Atom oder eine Gruppierung der Formeln >NH oder >NR³ stehen, in der

R³ am Imidstickstoff einen aliphatischen oder aromatischen Rest darstellt, sowie

25 n den Wert 0 oder 1 hat,

und wobei die Ringe A und B unabhängig voneinander jeweils noch substituiert sein und/oder gegebenenfalls substituierte, anellierte Ringe tragen können.

30

Vom Gesichtspunkt ihres chemischen Aufbauprinzips entsprechend Formel (I) her klassifiziert, handelt es sich hierbei in erster Linie um Monoazoverbindungen ($n = 0$) und Disazoverbindungen ($n = 1$), in denen

5 für den Fall von $n = 0$ die Symbole D und R^1 sowie für den Fall von $n = 1$ die Symbole R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils einen monovalenten aromatischen Rest auf Basis einer Verbindung aus der Benzol-, Naphthalin-, Biphenylen-, Fluoren- oder

10 Anthrachinon-Reihe, oder auf Basis einer aus einem einzelnen oder mehreren (unter Kondensation miteinander verknüpften) ringförmigen Strukturelement(en) bestehenden heterocyclischen Verbindung, und

für den Fall von $n = 1$ das Symbol D

15 einen bivalenten aromatischen Rest auf Basis einer Verbindung aus der Benzol-, Naphthalin-, Biphenylen-, Fluoren- oder Anthrachinon-Reihe, oder auf Basis einer aus einem einzelnen oder mehreren (unter Kondensation miteinander verknüpften) ringförmigen Strukturelement(en) bestehenden heterocyclischen Verbindung

20 bedeuten und solche Reste D, R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils noch Substituenten, meistens von nichtionogenem Charakter, tragen können,

25 X^1 und X^2 jeweils die eingangs dafür angeführte Bedeutung zukommt, in denen dann R^3 am Imidstickstoff eine unsubstituierte oder substituierte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Acylgruppe darstellt,

30 und wobei in diesen beiden, wegen ihrer strukturellen Unterschiede für $n = 0$ oder $n = 1$ abweichenden Fällen der Ring A oder, unabhängig voneinander, die Ringe A und B jeweils noch Substituenten, meistens von nichtionogenem

35 Charakter, und/oder gegebenenfalls gleichermaßen substituierte, anellierte Ringe tragen können.

Wesentliches Interesse gilt erfindungsgemäß denjenigen Azofarbstoffen bzw. davon abgeleiteten Gemischen, worin in

Übereinstimmung mit der Formel (I)

im Falle von $n = 0$ die Symbole D und R^1 sowie

im Falle von $n = 1$ die Symbole R^1 und R^2

5 unabhängig voneinander jeweils einen unsubstituierten oder
substituierten Aryl- oder Heteroarylrest aus der folgenden
Gruppe umfassen:

Phenyl, Phenyl mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthyl oder
Naphthyl mit 1 bis 4 Substituenten,

10 einen monovalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren
oder Anthrachinon, der jeweils bis zu 4 Substituenten
aufweisen kann, und

einen monovalenten Rest auf Basis eines aus bis zu 5
kondensierten aromatischen Ringen zusammengesetzten
heterocyclischen Systems, in das mindestens ein fünf- oder

15 sechsgliedriges ringförmiges Strukturelement mit jeweils 1
bis 3 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen

Heteroatomen, hauptsächlich aus der Gruppe Stickstoff,
Sauerstoff und Schwefel, eingezeichnet ist und welches
insgesamt noch bis zu 4 Substituenten aufweisen kann,

20 wobei solche Substituenten an den eben erwähnten Aryl- oder
Heteroarylresten unabhängig voneinander die nachstehende
Bedeutung von Z^1 oder Z^2 besitzen und in dieser Hinsicht
dann

Z^1 für einen Rest aus der Gruppe C_1 - C_{24} -Alkyl,

25 C_1 - C_{24} -Hydroxyalkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl, C_1 - C_{24} -Alkenyl,

C_1 - C_{24} -Alkoxy, C_2 - C_{25} -Alkoxy-carbonyl (Carbalkoxy),

C_2 - C_{25} -Alkoxy-carbonylamino, C_2 - C_{25} -Alkanoyl (Acyl),

C_2 - C_{25} -Alkanoyloxy (Acyloxy), C_2 - C_{25} -Alkanoylamino

(Acyloxy), Carboxy, C_2 - C_{13} -Carboxyalkyl,

30 N-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-amino, N,N-Di-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-amino,

Carbamoyl, N-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-aminocarbonyl (Alkylcarbamoyl),

N,N-Di-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-aminocarbonyl (Dialkylcarbamoyl),

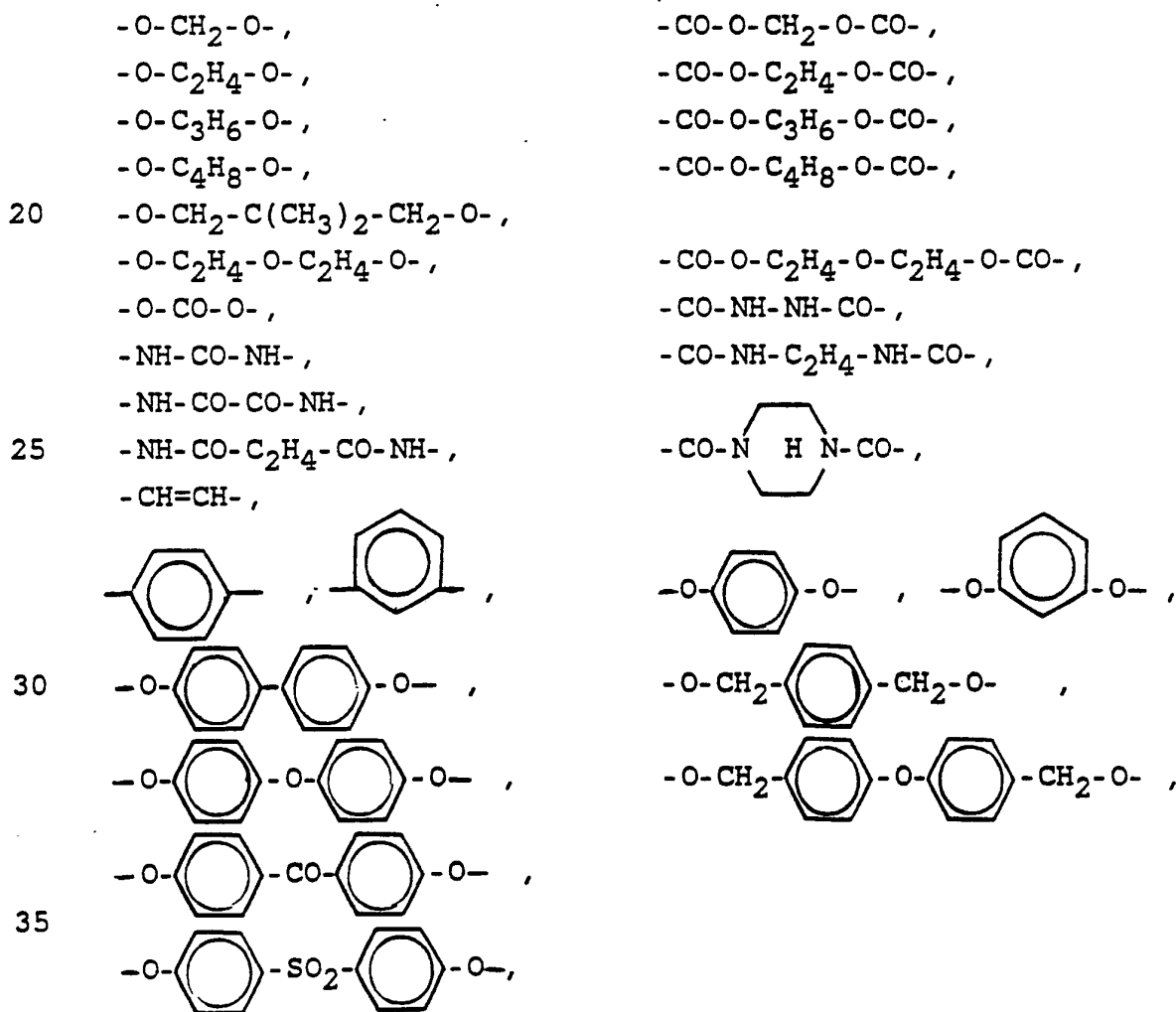
(Aminocarbonyl)-amino (Ureido), C_1 - C_{12} -Alkylthio,

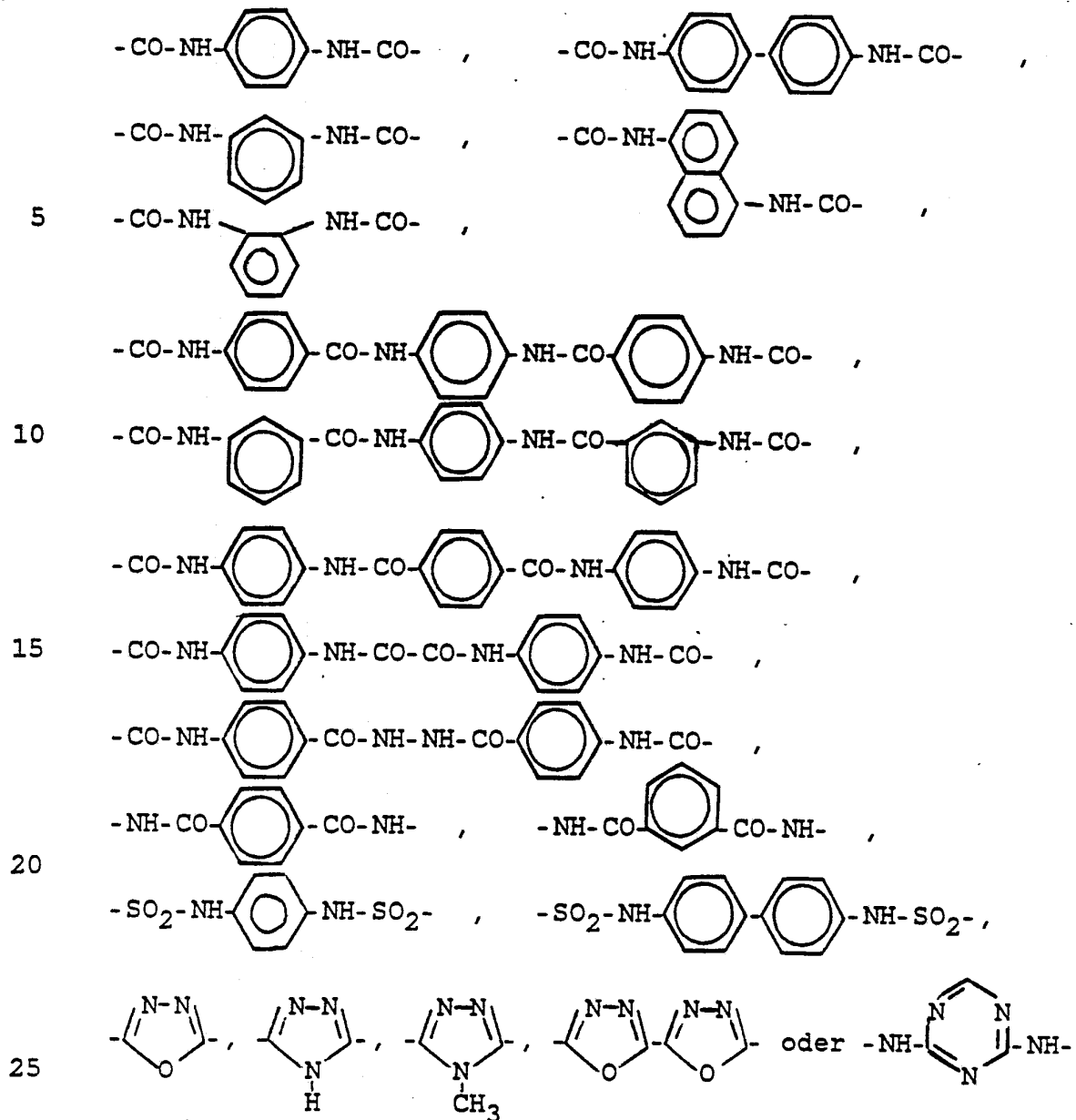
C_1 - C_{24} -Alkylsulfonyl, Sulfamoyl,

35 N-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-aminosulfonyl (Alkylsulfamoyl),

- N,N-Di-(C₁-C₁₂-Alkyl)-aminosulfonyl (Dialkylsulfamoyl), (Aminosulfonyl)-amino (Sulfamido), Sulfo, Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Hydroxy und Mercapto steht und in den zuvor erläuterten Substituenten Z¹ gegebenenfalls
- 5 vorhandene gesättigte oder ungesättigte, aliphatische Bestandteile von geradkettiger oder verzweigter Struktur sind, sowie
- Z² für einen Rest der Formel Ar-W- steht, in der W eine direkte Bindung ist oder einer brückenbildenden
- 10 Gruppierung der Formeln
- O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂-NH-, -NH-SO₂-, -(CH₂)_p- (p = 1-4), -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -NR'- (worin R' Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt), -CH₂-NH- oder -N=N-
- 15 oder einer Kombination aus mindestens 2 derartigen bivalenten Gruppierungen entspricht, und das daran gebundene
- Ar einen monovalenten Rest auf Basis eines aus bis zu 2
- 20 kondensierten aromatischen Ringen zusammengesetzten Systems von carbocyclischer Natur oder eines diesem analogen Systems bezeichnet, in das ein fünf- oder sechsgliedriges ringförmiges Strukturelement mit 1 bis 3 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, hauptsächlich aus
- 25 der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, einbezogen ist und welches insgesamt noch 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten des vorstehend für Z¹ definierten Typs aufweisen kann;
- 30 und worin - genauso unter Bezugnahme auf die Formel (I) - im Falle von n = 1 das Symbol D einen unsubstituierten oder substituierten Arylen- oder Heteroarylenrest aus der folgenden Gruppe umfaßt:
- Phenylen, Phenylen mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthylen, oder Naphthylen mit 1 bis 4 Substituenten,
- 35 einen bivalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren oder Anthrachinon, der jeweils bis zu 4 Substituenten aufweisen kann, und
- einen bivalenten Rest auf Basis eines aus bis zu

5 kondensierten aromatischen Ringen zusammengesetzten heterocyclischen Systems, in das mindestens ein fünf- oder sechsgliedriges ringförmiges Strukturelement mit jeweils 1 bis 3 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, hauptsächlich aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, einbezogen ist und welches insgesamt noch bis zu 4 Substituenten aufweisen kann, wobei solche Substituenten an den eben erwähnten Arylen- oder Heteroarylenresten unabhängig voneinander die obige Bedeutung von Z¹ oder Z² besitzen, aber weiterhin auch einen bivalenten Rest der Formel -Ar-V-Ar-, in der V die zuvor für W als Bestandteil von Z² identische Bedeutung zukommt oder einer brückenbildenden Gruppierung der Formeln





entspricht, wobei in einem derartigen Brückenglied V
 gegebenenfalls vorhandene Arylenbestandteile insgesamt noch
 30 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Substituenten des
 vorstehend für Z^1 definierten Typs aufweisen können, und
 die beiden daran gebundenen
 Ar's unabhängig voneinander jeweils einen bivalenten Rest
 auf Basis eines aromatischen Systems analog der oben sonst
 35 für monovalentes Ar identischen Bedeutung bezeichnen.

Als bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen
 vor allem solche Verbindungen der Formel (I) herausgestellt

werden, gemäß welcher

wenn n gleich 0 ist - die Symbole D und R¹ sowie

wenn n gleich 1 ist - die Symbole R¹ und R²

unabhängig voneinander jeweils einen Aryl- oder

5 Heteroarylrest aus der folgenden Gruppe umfassen:

Phenyl, Phenyl mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthyl,

Naphthyl mit 1 bis 3 Substituenten, oder Biphenyl,

einen monovalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren

oder Anthrachinon, der jeweils 1 bis 3 Substituenten

10 aufweisen kann, und

einen monovalenten Rest auf Basis eines monocyclischen oder

eines polycyclischen, aus 2 bzw. 3 benzokondensierten

aromatischen Ringen zusammengesetzten heterocyclischen

Systems, in das 1 oder 2 stickstoffhaltige, fünf- oder

15 sechsgliedrige ringförmige Strukturelemente mit insgesamt

bis zu 4, pro Einzelring höchstens 3 zugehörigen, gleichen

oder verschiedenen Heteroatomen, hauptsächlich aus der

Gruppe bis zu 3 Stickstoff, Stickstoff/Schwefel und

Schwefel/Sauerstoff, gegebenenfalls auch 2 miteinander

20 verschmolzene 5er- und/oder 6er-Heterocyclen, einbezogen

sind,

wie beispielsweise auf Basis von Benzimidazol,

Benzimidazol-2-on, Benzimidazol-2-thion, Benzoxazol,

Benzoxazol-2-on, Benzothiazol, Benzothiazol-2-on, Indazol,

25 Benzotriazol, Indol, Isoindol, Phthalimid, Phthalimid-2-on,

Naphthalimid, Naphthalimid-2-on, Thiazol, Isothiazol,

1,2,4-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, Thiophen, Thionaphthen,

Chinolin, Chinolin-2-on, Chinolin-2,4-dion, Isochinolin,

Cinnolin, Chinazolin, Chinazolin-4-on, Chinazolin-2,4-dion,

30 Phthalazin, Phthalazin-1,4-dion, Chinoxalin,

Chinoxalin-2,3-dion, Carbazol, Phenazin,

Benzimidazo[1,2-a]pyrimid-2-on,

Benzo[e][1,3]oxazin-2,4-dion, Benzo[e][1,4]oxazin-3-on,

Benzo[cd]indol-2-on, Benzo[de]isochinolin-1,3-dion und

35 Dibenzo[a,c]phenazin,

und welches sowohl an den heterocyclischen als auch an den

benzokondensierten Bestandteilen jeweils noch 1 bis 3,

insgesamt aber höchstens 4 Substituenten aufweisen kann,

wobei solche Substituenten an den eben erwähnten Aryl- oder Heteroarylresten unabhängig voneinander die nachstehende Bedeutung von Z^1 oder Z^2 besitzen und in erster Linie von nichtionogenem Charakter sind.

5

Aus der vorgängigen Aufzählung von heterocyclischen Systemen, die als Bestandteil D, R^1 oder R^2 in den Verbindungen gemäß Formel (I) in Frage kommen, haben sich folgende als besonders geeignet erwiesen:

10 Benzothiazol, Benzimidazol, Benzimidazol-2-on, Chinolin-2-on, Chinazolin-2,4-dion, Carbazol, Benzoxazol-2-on, Phthalimid, Chinoxalin-2,3-dion und Phthalazin-1,4-dion.

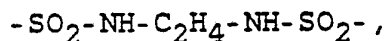
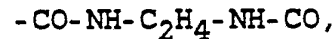
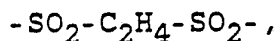
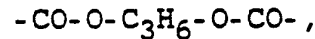
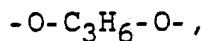
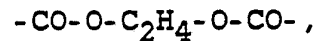
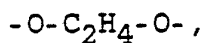
15 Von den an dieser Stelle als engere Auswahl in Betracht zu ziehenden Substituenten Z^1 und Z^2 an den zuvor als günstig eingestuften Aryl- bzw. Heteroarylresten steht

Z^1 vorzugsweise für einen Rest aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, 20 2-Butyl oder 2-Methyl-prop-2-yl, insbesondere Methyl und Ethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, 2-Butoxy oder tert.-Butoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy, C_2 - C_5 -Alkoxy-carbonyl, C_2 - C_5 -Alkanoyloxy, C_2 - C_5 -Alkanoylamino, Carboxy, Carbamoyl, 25 N-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminocarbonyl, N,N-Di-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminocarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, N-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminosulfonyl, N,N-Di-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminosulfonyl, Sulfo, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Trifluormethyl und Hydroxy, sowie

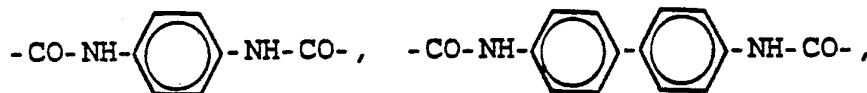
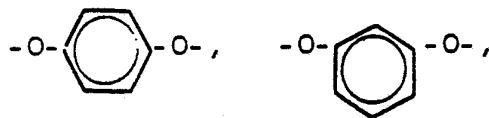
30 Z^2 für einen Rest der Formel Ar-W-, in der W eine direkte Bindung ist oder vorzugsweise einer brückenbildenden Gruppierung der Formeln -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -S-, -SO₂-, -SO₂-NH-, -NH-SO₂-, -CH₂-, CH₂-CH₂-, -NH-, -NH-CH₂- oder -N=N- oder einer Kombination aus mindestens 2 derartigen bivalenten Gruppierungen entspricht, und das daran gebundene

- Ar Phenyl, Naphthyl, oder Phenyl samt ankondensiertem fünf- oder sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen aromatischen Ring mit 1 oder 2 zugehörigen, gleichen bzw. verschiedenen Heteroatomen, insbesondere nur Stickstoff oder
- 5 Stickstoff/Schwefel, oder einen solchen monovalenten Aryl- oder Heteroarylrest Ar mit zusätzlich 1 bis 3, gewöhnlich bloß bis zu 2, gleichen oder verschiedenen Substituenten des vorstehend für Z^1 definierten Typs bezeichnet.
- 10 Im Rahmen der obigen Zusammenstellung von erfindungsgemäß als vorteilhaft beurteilten Verbindungen der Formel (I) umfaßt
- wenn n gleich 1 ist - das Symbol D einen Arylen- oder Heteroarylenrest aus der folgenden
- 15 Gruppe:
- Phylen, Phylen mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthylen, Naphthylen mit 1 bis 3 Substituenten, oder Biphenyldiyl, einen bivalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren oder Anthrachinon, der jeweils 1 bis 3 Substituenten
- 20 aufweisen kann, und einen bivalenten Rest auf Basis eines monocyclischen oder eines polycyclischen, aus 2 bzw. 3 benzokondensierten aromatischen Ringen zusammengesetzten heterocyclischen Systems, in das 1 oder 2 stickstoffhaltige, fünf- oder
- 25 sechsgliedrige ringförmige Strukturelemente mit insgesamt bis zu 4, pro Einzelring höchstens 3 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, hauptsächlich aus der Gruppe bis zu 3 Stickstoff, Stickstoff/Schwefel und Schwefel/Sauerstoff, gegebenenfalls auch 2 miteinander
- 30 verschmolzene 5er- und/oder 6er-Heterocyclen, einbezogen sind,
- wie beispielsweise auf Basis von Benzimidazol, Benzimidazol-2-on, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzotriazol, Phthalimid, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin,
- 35 Chinazolin-4-on, Chinoxalin, Chinoxalin-2,3-dion, Thionaphthen, Carbazol, 2,2'-Bipyridin,

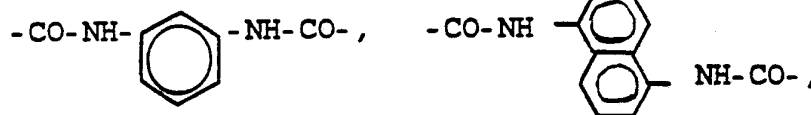
Benzo[e][1,3]oxazin-2,4-dion,
 Dibenzo[b,d]thiophen-5,5-dioxid, Thioxanthen-10,10-dioxid,
 Pyrrolo[3,4-f]isoindol,1,3,5,7-tetraon,
 5H-Phenanthridin-6-on und
 5 4,9-Dihydro-pyrido[2,3,4,5-lmn]phenanthridin-5,10-dion,
 und welches sowohl an den heterocyclischen als auch an den
 benzokondensierten Bestandteilen jeweils noch 1 bis 3,
 insgesamt aber höchstens 4 Substituenten aufweisen kann,
 wobei solche Substituenten an den eben erwähnten Arylen-
 10 oder Heteroarylenresten unabhängig voneinander jeweils die
 obige Bedeutung von Z^1 oder Z^2 besitzen und in erster Linie
 von nichtionogenem Charakter sind,
 oder eine Kombination aus 2 derartigen, aneinander einfach
 gebundenen heterocyclischen Resten oder eines davon
 15 zusammen mit Phenylen,
 aber weiterhin auch
 einen bivalenten Rest der Formel -Ar-V-Ar-, in der
 V die zuvor für W als Bestandteil von Z^2 identische
 Bedeutung zukommt oder einer brückenbildenden Gruppierung
 20 der Formeln



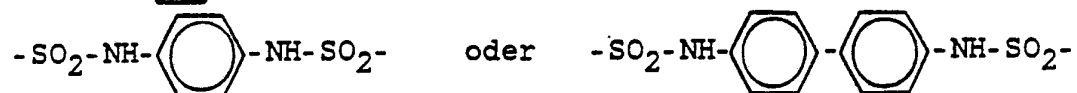
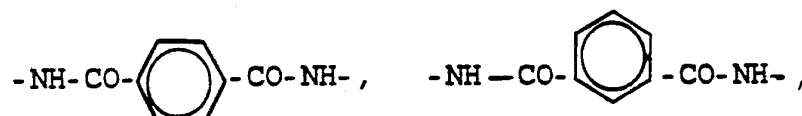
25



30



35



entspricht, wobei in einem derartigen Brückenglied V.
gegebenenfalls vorhandene Arylenbestandteile insgesamt noch
1 bis 4, gewöhnlich bloß bis zu 2, gleiche oder
verschiedene Substituenten des vorstehend für Z^1 definierten
5 Typs aufweisen können, und die beiden daran gebundenen
Ar's unabhängig voneinander jeweils einen bivalenten
aromatischen Rest auf Basis eines der oben sonst für
monovalentes Ar identischen speziellen Ringsysteme
bezeichnen.

10

Eine weitere Möglichkeit zur Präzisierung der erläuterten
erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (I) zeigen die
mit den benzoiden Ringen A bzw. B verschmolzenen
heterocyclischen Strukturelemente

15

einmal dadurch, daß - sofern X^1 bzw. X^2 eine
substituierte Imidgruppierung $>NR^3$ verkörpern -
 R^3 am ringbildenden Imidstickstoff einen Rest aus der
Gruppe C_1-C_{18} -Alkyl oder C_2-C_5 -Alkanoyl, Aryl, Aralkyl oder
Aroyl mit jeweils 1 oder 2 hierin vorhandenen, fünf- oder
20 sechsgliedrigen Ringstruktur(en), insbesondere aber einen
Rest aus der Gruppe C_1-C_4 -Alkyl, Acetyl, Phenyl, Naphthyl,
Benzyl oder Benzoyl, wobei gegebenenfalls vorliegende
Ringstrukturen jeweils noch 1 bis 2 nichtionogene
Substituenten aufweisen können;

25

und zum anderen dadurch, daß die benzokondensierten
Ringe A bzw. B jeweils unsubstituiert sind oder 1 bis 4
gleiche oder verschiedene Substituenten der Bedeutung von
 Z^1 oder Z^2 , gewöhnlich aber bloß bis zu 2 Substituenten vom
Typ Z^1 besitzen, und/oder die Ringe A bzw. B weiterhin
30 anellierte carbocyclische Ringe tragen können,
beispielsweise unter Entstehung eines Naphthorestes, die
gegebenenfalls noch dem Typ Z^1 zugehörige Substituenten
enthalten.

35

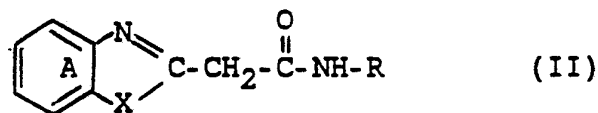
Ganz besondere Aufmerksamkeit im Zuge der Erfindung
genießen wegen ihrer unmittelbaren praktischen Bedeutung

diejenigen Farbstoffe der Formel (I), worin
 der Index n den Wert 0 hat und
 der ringbildende Heterobestandteil X^1 ätherartig
 gebundenen Sauerstoff -O- oder eine unsubstituierte
 5 Imidgruppierung >NH darstellt,
 also die diesbezüglichen Monoazoverbindungen.

Die allgemeine Formel (I) für die erfindungsgemäßen
 Azofarbstoffe ist als idealisierte Formel zu verstehen und
 10 erfaßt auch die entsprechenden tautomeren Verbindungen
 sowie die möglichen Konfigurationsisomere jeder tautomeren
 Form. Die zur Veranschaulichung der strukturellen
 Verhältnisse benutzte idealisierte Formel (I) schließt
 deshalb vor allem auch die Hydrazon- bzw. Bishydrazoneform
 15 mit ein.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur
 Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der
 idealisierten allgemeinen Formel (I) und von deren
 20 Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder
 mehrere unterschiedliche Amine der Formel $D-NH_2$ bzw.
 Diamine der Formel $H_2N-D-NH_2$, worin dem Symbol D jeweils
 die entsprechend Formel (I) dafür aus den vorstehenden
 Erläuterungen ersichtliche Bedeutung zukommt, diazotiert
 25 und unter Kupplung mit 1 Äquivalent einer Verbindung der
 allgemeinen Formel (II)

30



35

oder eines Gemisches mehrerer unterschiedlicher
 Verbindungen der Formel (II) pro Äquivalent insgesamt
 reagierender Diazoniumgruppierungen umgesetzt, wobei die
 35 Symbole X und R in Formel (II) mit der entsprechend
 Formel (I) jeweils aus den vorstehenden Erläuterungen

ersichtlichen Bedeutung für die Symbole X^1 bzw. X^2 sowie R^1 bzw. R^2 identisch sind und der Ring A in gleicher Weise anelliert bzw. substituiert sein kann, wie dort für die Ringe A und B angegeben ist.

5

Als Diazokomponenten werden für das erfindungsgemäße Verfahren diazotierbare aromatische Amine der Formel $D-NH_2$ in Betracht gezogen, insbesondere Aniline, Naphthylamine, Aminobiphenylene, Aminofluorene, Aminoanthrachinone und heterocyclische Amine, wobei diese primären Amine jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können. Zu solchen Ausgangsstoffen für die Erzeugung von Monoazoverbindungen ($n = 0$) der Formel (I) gehören vor allem aromatische Amine $D-NH_2$, in denen das Symbol D einen der zuvor namentlich charakterisierten Aryl- oder Heteroarylreste bedeutet.

10

15

Beispiele für aromatische Amine des obengenannten Typs sind u. a.

20

25

30

35

Anilin und substituierte Aniline, vorzugsweise Anilin mit 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl wie Methyl oder Ethyl; niederes Alkoxy wie Methoxy oder Ethoxy; Phenoxy; Carboxy; Carbalkoxy wie Carbomethoxy, Carboethoxy, Carbopropoxy, Carboisopropoxy oder Carbobutoxy; Acyl wie Acetyl oder Benzoyl; Acyloxy wie Acetoxy; Acylamino wie Acetylamino oder Benzoylamino; gegebenenfalls N-mono- oder N,N-disubstituiertes Carbamoyl oder Sulfamoyl, wobei als Substituenten wiederum niederes Alkyl oder, eventuell ein- oder mehrfach substituiertes, Phenyl in Frage kommt; Alkyl- oder Phenylamino; Alkyl- oder Phenylsulfonyl; Phenylsulfonylamino; gegebenenfalls substituiertes Phenylazo; Sulfo; Cyano; Halogen wie Chlor oder Brom; Nitro, Hydroxy und Trifluormethyl; fernerhin Aminobiphenyl und seine durch bis zu 4 der vorstehenden Reste ringsubstituierten Derivate.

Geeignete speziell substituierte Aniline sind z.B.

2-, 3- und 4-Nitroanilin, -Chloranilin, -Methylanilin,
-Ethylanilin, -Trifluormethylanilin oder -Methoxyanilin;
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dinitroanilin oder
5 -Dichloranilin,
4-Chlor-2-nitroanilin, 4-Methyl-2-nitroanilin oder
4-Methoxy-2-nitroanilin; 5-Chlor-2-nitroanilin,
5-Methyl-2-nitroanilin oder 5-Methoxy-2-nitroanilin;
2-Chlor-4-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin oder
10 2-Methoxy-4-nitroanilin; 2-Chlor-5-nitroanilin,
2-Methyl-5-nitroanilin oder 2-Methoxy-5-nitroanilin;
2-Chlor-4-methylanilin oder 2-Chlor-4-methoxyanilin;
2-Chlor-5-methylanilin, 2-Chlor-5-methoxyanilin oder
2-Chlor-5-trifluormethylanilin; 3-Chlor-2-methylanilin
15 oder 3-Chlor-2-methoxyanilin; 4-Chlor-2-methylanilin,
4-Chlor-2-methoxyanilin, 4-Chlor-2,5-dimethylanilin oder
4-Chlor-2-trifluormethylanilin; 5-Chlor-3-methylanilin,
5-Chlor-3-methoxyanilin, 5-Chlor-2-phenoxyanilin oder
5-Chlor-2-(4-chlorphenoxy)-anilin;
20 2,4,5-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,4,6-, 2,3,6- und
3,4,5-Trichloranilin; 4-Phenoxyanilin;
3,5-Bis(trifluormethyl)-anilin; 5-Methyl-2-methoxyanilin;
4-Phenylazoanilin; 4-(2-Methylphenylazo)-anilin,
2,5-Dimethoxy-4-(4-nitrophenylazo)-anilin,
25 4-(2,6-Dichlor-4-nitrophenylazo)-2,5-dimethoxyanilin,
2-(2-Chlor-4-nitrophenylazo)-5-methoxy-4-methylanilin,
4-(2-Methylphenylazo)-2-methylanilin,
4-(3-Methylphenylazo)-3-methylanilin oder
4-(4-Methyl-2-nitrophenylazo)-2-methoxy-5-methylanilin;
30 4-Phenylaminoanilin, 2-Methoxy-4-phenylaminoanilin oder
4-(4-Methoxyphenylamino)-anilin; 4-Acetylaminoanilin oder
2-Chlor-4-methyl-5-acetylaminoanilin;
4-Benzoylamino-2,5-dimethoxyanilin,
4-Benzoylamino-2-chlor-5-methoxyanilin,
35 4-Benzoylamino-2-methoxy-5-methylanilin oder
5-Benzoylamino-2,4-dimethylanilin;

- 4-Cyano-2,5-dimethoxyanilin oder
2-Chlor-4-cyano-5-methylanilin;
2-, 3- und 4-Aminobenzoesäure; 2-, 3- und
4-Aminobenzoesäuremethylester, -ethylester, -propylester
5 oder -butylester, insbesondere
2-Aminobenzol-1,4-dicarbonensäuredimethylester oder
-diethylester (Aminoterephthalsäureester), fernerhin
5-Aminobenzol-1,3-dicarbonensäuredimethylester oder
-diethylester (Aminoisophthalsäureester);
10 2-, 3- und 4-Aminobenzamid; 3-Aminobenzamid, das in
4-Stellung durch Chlor, Methyl, Methoxy oder Carbomethoxy
substituiert ist, oder 4-Aminobenzamid, das in 3-Stellung
durch Chlor, Methyl, Methoxy oder Carbomethoxy substituiert
ist, sowie Derivate der vorstehenden Benzamide, die am
15 Amid-Stickstoffatom durch Methyl, Ethyl, Phenyl,
Methylphenyl oder Dimethylphenyl, bevorzugt
2,4-Dimethylphenyl, Chlor- und Dichlorphenyl, insbesondere
4-Chlorphenyl und 2,5-Dichlorphenyl, 2-, 3- und
4-Carbamoylphenyl, Methoxyphenyl, Benzothiazol-2-yl oder
20 Benzimidazol-2-on-5-yl substituiert sind, wie
3-Amino-4-chlorbenzamid, 3-Amino-4-methylbenzamid,
3-Amino-4-methylbenzoesäure-N-methylamid,
3-Amino-4-methoxybenzanilid,
3-Amino-4-methoxycarbonylbenzoesäure-N-(2,5-dichlorphenyl)-
25 amid, 3-Amino-4-methoxybenzoesäure-N-(4-carbamoylphenyl)-
amid, 3-Amino-4-methylbenzoesäure-N-(4-sulfophenyl)-amid,
4-Amino-2,5-dimethoxybenzoesäure-N-(2,4-dimethylphenyl)-amid,
N-(2,4-Dihydroxychinazolin-6-yl)-4-aminobenzamid,
und N-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-4-aminobenzamid;
30 2-Phenylsulfonylanilin,
2-Ethylsulfonyl-5-trifluormethylanilin,
5-Ethylsulfonyl-2-methoxyanilin und
5-Benzylsulfonyl-2-methoxyanilin;
2-, 3- und 4-Aminobenzolsulfonsäure,
35 2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure,
2-Amino-4-methylbenzolsulfonsäure,

- 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzolsulfonsäure,
2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonsäure und
2-Amino-5-chlor-4-carboxybenzolsulfonsäure;
2-, 3- und 4-Aminobenzolsulfonamid;
5 4-Amino-3-methoxybenzolsulfonamid,
4-Amino-2,5-dimethoxybenzolsulfonamid und
4-Amino-2-methoxy-5-methylbenzolsulfonamid, sowie Derivate
der vorstehenden Benzolsulfonamide, die am
Amid-Stickstoffatom durch Methyl, Ethyl, Phenyl,
10 Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl
oder Methoxyphenyl substituiert sind, wie
3-Amino-4-methoxybenzol-N,N-diethylsulfonamid,
3-Amino-4-methoxybenzol-N-butylsulfonamid,
3-Amino-2-methylbenzol-N,N-dimethylsulfonamid,
15 4-Amino-2,5-dimethoxybenzolsulfanilid,
4-Amino-2,5-dimethoxybenzol-N-methylsulfonamid,
4-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol-N-methylsulfonamid und
5-Amino-2-methylbenzol-sulfanilid.
- 20 Geeignete aromatische Amine sind auch Naphthylamine und
substituierte Naphthylamine, wie z.B. 1-Naphthylamin und
2-Naphthylamin, 4-Chlor-1-naphthylamin,
4-Nitro-1-naphthylamin, 2- oder 4-Methyl-1-naphthylamin,
2- oder 4-Methoxy-1-naphthylamin,
25 2- oder 4-Ethoxy-1-naphthylamin,
4-(2-Methoxyphenylazo)-naphthylamin und
4-(2-Ethoxyphenylazo)-naphthylamin;
fernerhin Aminobiphenylene und Aminofluorene wie z.B.
2-Aminofluoren;
- 30 weiterhin Aminoanthrachinone, wie z.B. 1-Aminoanthrachinon
und 2-Aminoanthrachinon, sowie substituierte
Aminoanthrachinone, wie z.B. 1-Amino-2-chloranthrachinon,
1-Amino-3-chloranthrachinon, 1-Amino-4-chloranthrachinon,
1-Amino-5-chloranthrachinon, 1-Amino-6-chloranthrachinon,
35 1-Amino-5,8-dichloranthrachinon,
1-Amino-6,7-dichloranthrachinon,

- 1-Amino-2-bromanthrachinon, 1-Amino-3-bromanthrachinon,
1-Amino-2,4-dibromanthrachinon,
1-Amino-6-fluoranthrachinon, 1-Amino-7-fluoranthrachinon,
1-Amino-6,7-difluoranthrachinon,
5 2-Amino-1-chloranthrachinon, 2-Amino-3-chloranthrachinon,
2-Amino-3-bromanthrachinon, 1-Amino-4-nitroanthrachinon,
1-Amino-5-nitroanthrachinon, 1-Amino-2-methylanthrachinon,
1-Amino-2-methyl-4-chloranthrachinon, 1-Amino-2-methyl-4-
bromanthrachinon, 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure,
10 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureamid, 1-Aminoanthrachinon-
2-carbonsäuremethylester, 1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-
carbonsäure, 1-Amino-2-acetylanthrachinon, 1-Amino-4-
acetylaminoanthrachinon, 1-Amino-5-acetylaminoanthrachinon,
1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon, 1-Amino-4-benzoylamino-
15 anthrachinon, 1-Amino-8-benzoylaminoanthrachinon, 1-Amino-
4-hydroxyanthrachinon, 1-Amino-5-hydroxyanthrachinon,
1-Amino-4-methoxyanthrachinon, 1-Amino-2-methoxy-4-
hydroxyanthrachinon, 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon,
1-Amino-4-benzylaminoanthrachinon, 1-Amino-4-cyclohexyl-
20 aminoanthrachinon, 1-Amino-4-anilinoanthrachinon,
1-Amino-2-brom-4-methylthioanthrachinon, 1-Amino-4-(4-
methylphenylsulfonylamino)-2-phenylthioanthrachinon und
1-Amino-6-methylthioanthrachinon.
- 25 Weitere geeignete aromatische Amine sind solche auf Basis
heterocyclischer Strukturen sowie deren
Substitutionsprodukte, wie z.B. 4-Amino-6-chlorbenzimidazol
und 4-Amino-6-chlor-2-methylbenzimidazol, 5-Amino-2-
acetamidobenzimidazol und 5-Amino-2-carbomethoxyamino-
30 benzimidazol, 5-Aminobenzimidazol-2-on, das gegebenenfalls
in 6-Stellung durch Chlor, Brom, Nitro, Methoxy, Ethoxy,
Carboxy, Carboxymethyl, Carboxyethyl oder Carboxybutyl
substituiert ist, 5-Aminobenzimidazol-2-on, das
gegebenenfalls in 7-Stellung durch Chlor, Brom, Methyl,
35 Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist, insbesondere
5-Amino-1-methylbenzimidazol-2-on,
5-Amino-6-methylbenzimidazol-2-on,

- 5-Amino-4,6-dichlorbenzimidazol-2-on,
5-Amino-4,6,7-trichlorbenzimidazol-2-on,
6-Amino-4-chlor-5-nitrobenzimidazol-2-on und
7-Amino-5-chlor-1-methylbenzimidazol-2-on, sowie
5 5-Amino-6-methylbenzimidazol-2-thion;
5-Amino-7-chlorbenzoxazol-2-on und
6-Amino-5-chlorbenzoxazol-2-on;
2-Amino-6-methoxybenzothiazol, 2-Amino-6-ethoxybenzothiazol,
2-Amino-6-nitrobenzothiazol,
10 6-Aminobenzothiazol, 6-Amino-2-acetamidobenzothiazol und
6-Aminobenzothiazol-2-on; 3-Amino-6-chlorindazol,
5-Aminoindazol und 6-Aminoindazol; 5-Aminophthalimid und
3-Amino-1,8-naphthalimid;
5-Amino-2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazol;
15 6-Amino-2-hydroxy-4-methyl-chinolin, das zusätzlich durch
5-Methyl, 7-Chlor, 7-Methyl, 7-Ethoxy, 8-Methyl, 8-Methoxy
oder 8-Carboxymethyl substituiert sein kann, insbesondere
6-Amino-5-chlor-4,8-dimethyl-2-hydroxychinolin,
6-Amino-8-chlor-4,5-dimethyl-2-hydroxychinolin,
20 6-Amino-5,8-dimethoxy-4-methyl-2-hydroxychinolin,
6-Amino-5-chlor-4-methyl-8-methoxy-2-hydroxychinolin,
6-Amino-4,5,8-trimethyl-2-hydroxychinolin und
6-Amino-5,8-dimethyl-2-hydroxychinolin,
7-Aminochinolin, 7-Amino-2-hydroxychinolin,
25 7-Amino-2-hydroxy-4-methylchinolin, das zusätzlich durch
6-Nitro, 6-Sulfo, 6-Methoxy, 6-Isopropoxy, 6-Butoxy,
6-Methyl oder 6-Chlor, 5-Chlor oder 5-Methyl substituiert
sein kann, insbesondere
7-Amino-2-hydroxy-4-methylchinolin
30 und 7-Amino-2-hydroxy-4-methyl-6-methoxychinolin;
6-Amino-2-methyl-chinazolin-4-on,
6-Amino-chinazolin-2,4-dion,
6-Amino-3-methylchinazolin-2,4-dion,
6-Amino-7-nitrochinazolin-2,4-dion,
35 6-Amino-7-chlorchinazolin-2,4-dion,
6-Amino-8-nitrochinazolin-2,4-dion,
7-Amino-chinazolin-2,4-dion

und 7-Amino-6-nitrochinazolin-2,4-dion;
6-Amino-phthalazin-1,4-dion; 6-Amino-chinoxalin-2,3-dion,
das gegebenenfalls in 7-Stellung durch Chlor, Nitro,
Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Carboxy substituiert ist,
5 insbesondere 6-Amino-5,7-dichlorchinoxalin-2,3-dion und
6-Amino-5,7,8-trichlorchinoxalin-2,3-dion,
7-Amino-5-chlorchinoxalin-2,3-dion und
8-Amino-6-chlor-1-methylchinoxalin-2,3-dion; schließlich
2-Aminocarbazol sowie Aminobenzo[c,d]indol-2-on,
10 7(8)-Amino-4-methyl-benzimidazo[1,2-a]pyrimid-2-on,
6- oder 7-Amino-benzo[e][1,3]oxazin-2,4-dion
6(7)-Amino-3-phenyl-benzo[e][1,3]oxazin-2,4-dion,
7-Amino-benzo[e][1,4]oxazin-3-on und
11-Amino-dibenzo[a,c]phenazin.

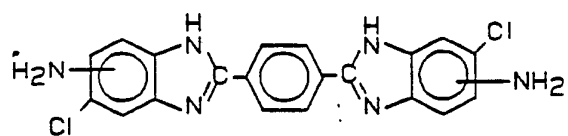
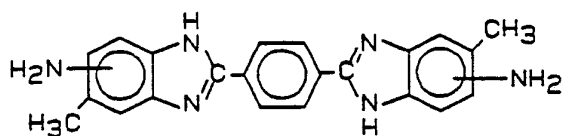
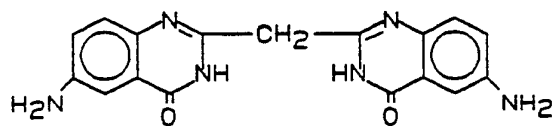
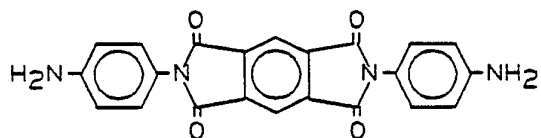
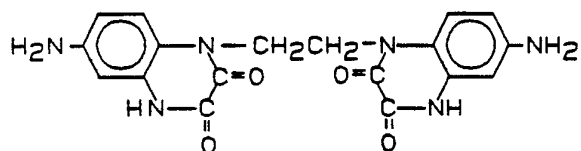
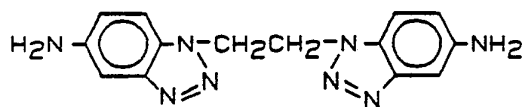
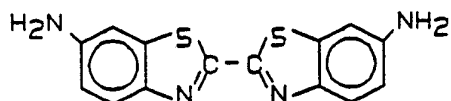
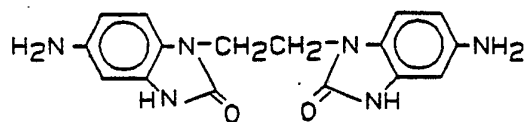
15

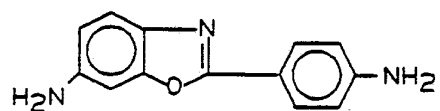
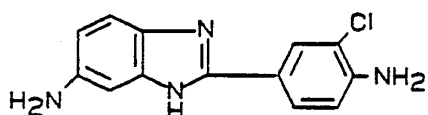
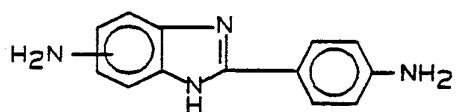
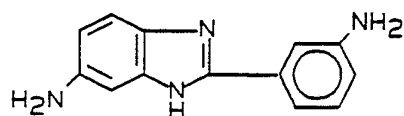
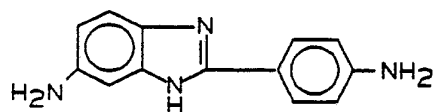
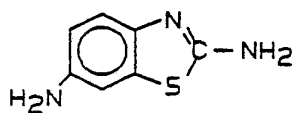
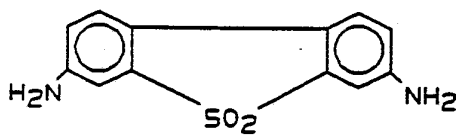
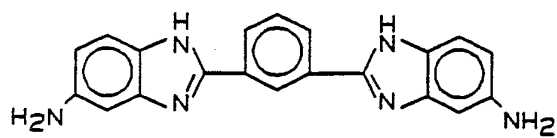
Als Bisdiazokomponenten werden für das erfindungsgemäße
Verfahren diazotierbare aromatische Diamine der Formel
 $H_2N-D-NH_2$ in Betracht gezogen, insbesondere
Phenylendiamine, Naphthylendiamine, Diaminobiphenylene,
20 Diaminofluorene, Diaminoanthrachinone, Benzidine und
heterocyclische aromatische Diamine, wobei diese primären
Diamine jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein
können. Zu solchen Ausgangsstoffen für die Erzeugung von
Disazoverbindungen ($n = 1$) der Formel (I) gehören vor allem
25 aromatische Diamine $H_2N-D-NH_2$, in denen das Symbol D einen
der zuvor namentlich charakterisierten Arylen- oder
Heteroarylenreste bedeutet.

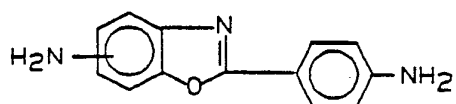
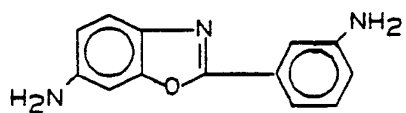
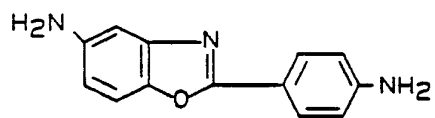
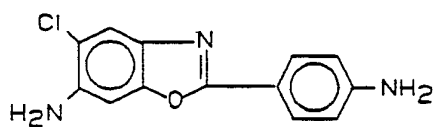
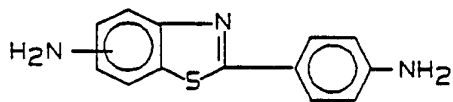
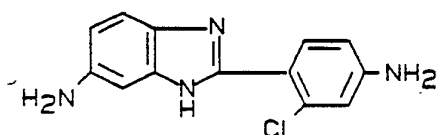
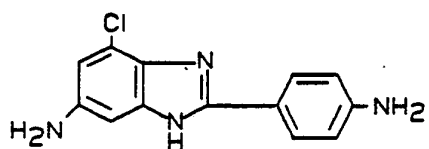
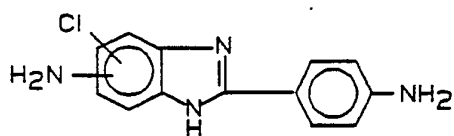
Geeignete spezielle aromatische Diamine $H_2N-D-NH_2$ sind
30 beispielsweise p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin,
2-Chlor-p-phenylendiamin, 2-Methyl-p-phenylendiamin,
2-Methoxy-p-phenylendiamin, 2-Nitro-p-phenylendiamin,
2,5-Dichlor-p-phenylendiamin,
2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin,
35 2,5-Dimethoxy-p-phenylendiamin, 2,5-Diaminobenzotrifluorid,
2,5-Diaminobenzoessäure-methylester,
3,5-Diamino-4-chlorbenzolsulfonsäure,

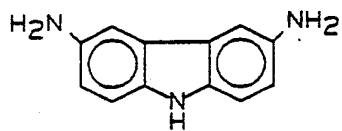
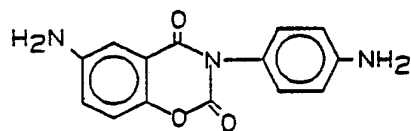
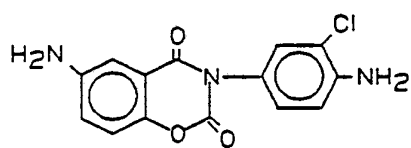
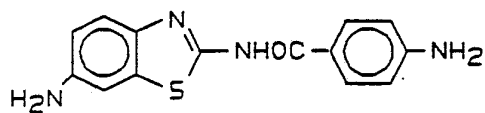
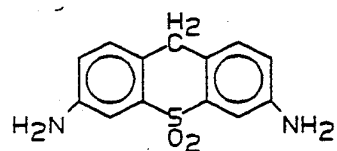
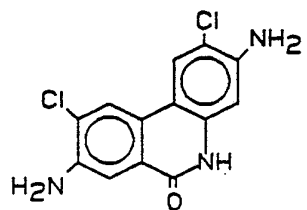
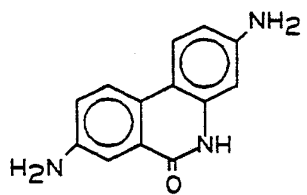
- 1,5-Diaminonaphthalin, 1,4-Diaminoanthrachinon,
Benzidin, 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzidin,
2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin,
2,2'-Dichlor-3,3'-dimethylbenzidin,
5 2,2'-Dimethoxybenzidin, 2,2'-Dichlorbenzidin,
2,2'-Dimethylbenzidin, 5,5'-Dimethoxy-2,2'-dinitrobenzidin,
5,5'-Dimethyl-2,2'-difluorbenzidin,
2,2'-Dichlor-5,5'-dimethoxybenzidin,
5,5'-Dichlor-2,2'-dimethylbenzidin,
10 2,2'-Dichlor-5,5'-dinitrobenzidin,
2,2'-Dinitrobenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin,
3,3'-Dinitrobenzidin, 3,3'-Diethoxybenzidin,
3,3'-Dimethylbenzidin, 3,3'-Dichlorbenzidin,
3,3'-Diphenoxybenzidin, 3,3'-Diisopropylbenzidin,
15 3,3'-Di-(2-methoxyethoxy)-benzidin, 3,3'-Diethylbenzidin,
3,3'-Di-n-butoxybenzidin, 3,3'-Dipropoxybenzidin,
3,3'-Di-(2-methylpropoxy)-benzidin,
3,3'-Diisopropoxybenzidin, 3,3'-Di-n-butylbenzidin,
3,3'-Di-(2-methylpropyl)-benzidin, 3,3'-Dipropylbenzidin,
20 Benzidin-3,3'-dicarbonsäure,
Benzidin-3,3'-dicarbonsäure-diethylester,
Benzidin-3,3'-dicarbonsäure-dibutylester,
Benzidin-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester,
2,5-Diaminodiphenylsulfon und 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridin,
25

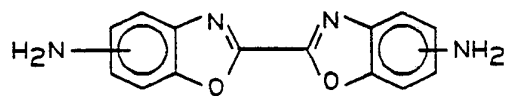
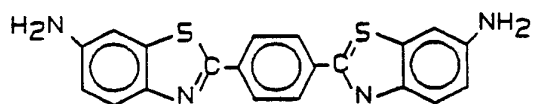
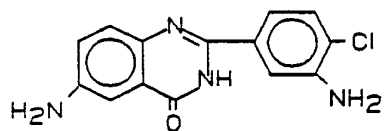
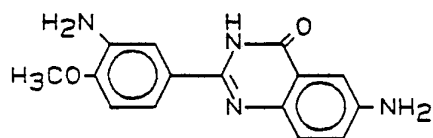
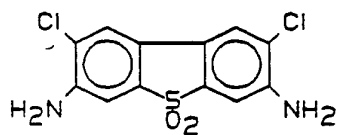
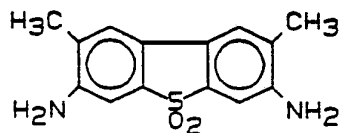
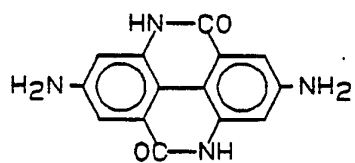
sowie die nachfolgenden, durch Strukturformel
wiedergegebenen heterocyclischen Diamine, die dem
allgemeinen Aufbauprinzip $H_2N-Ar-V-Ar-NH_2$ entsprechen:

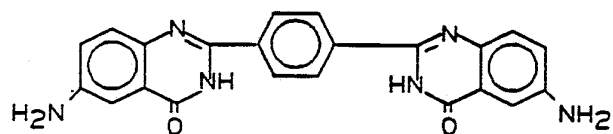
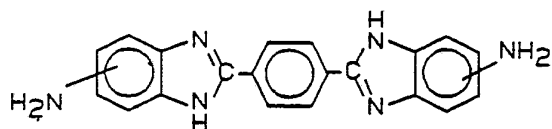
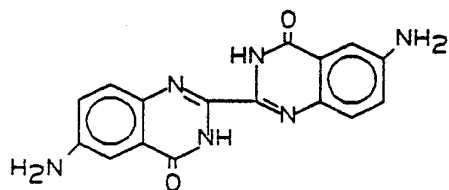
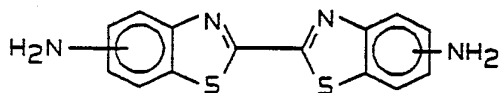
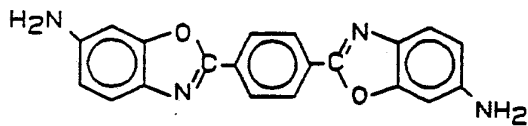
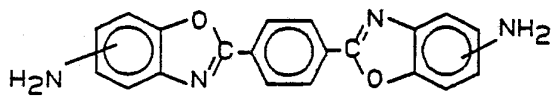


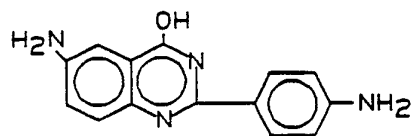
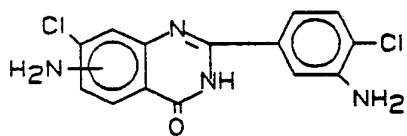
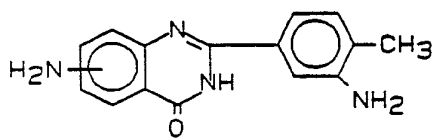
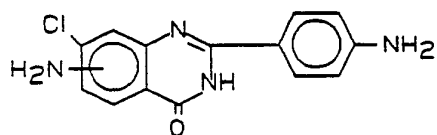
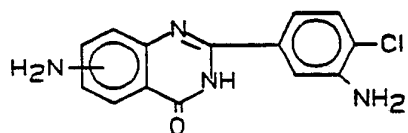
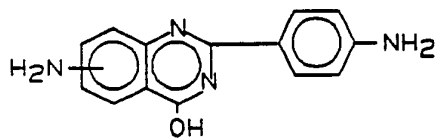


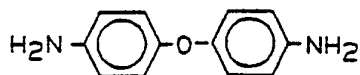
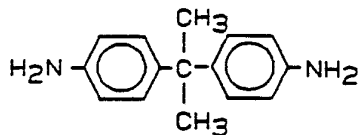
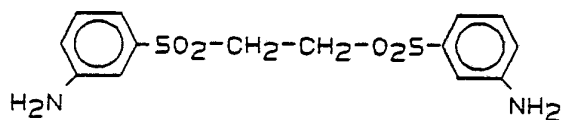
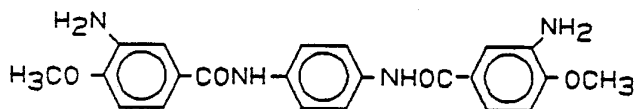
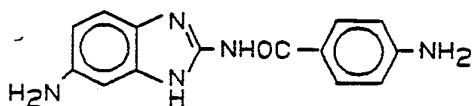
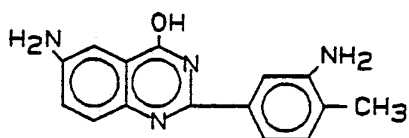
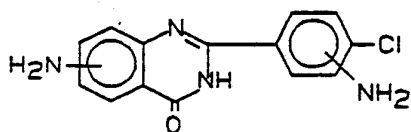


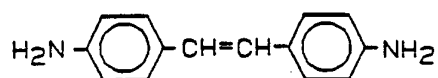
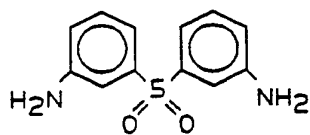
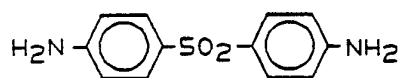
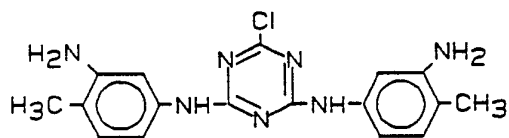
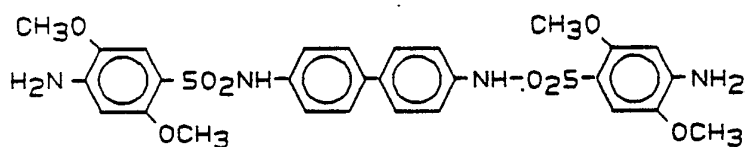
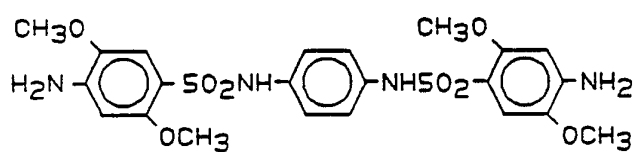
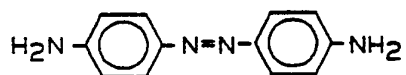
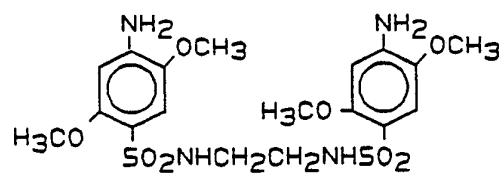


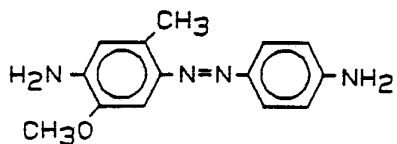
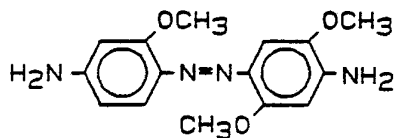
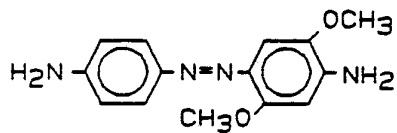
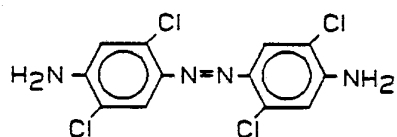
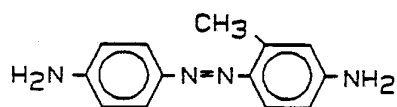
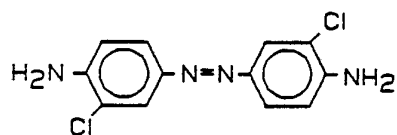
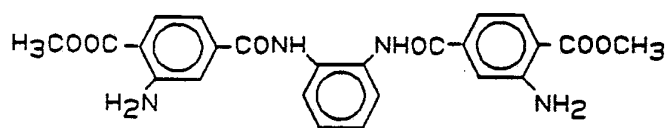
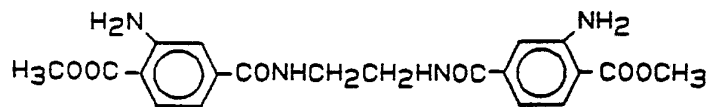
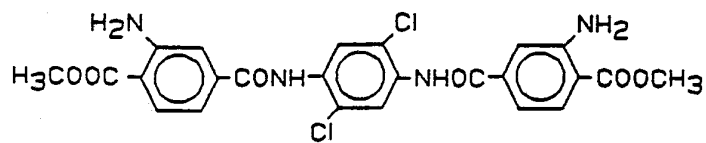


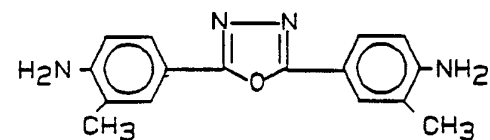
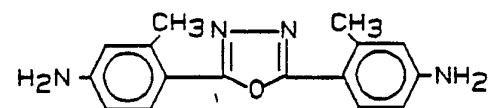
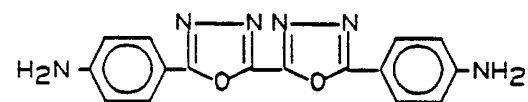
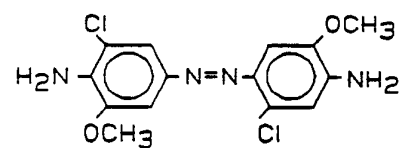
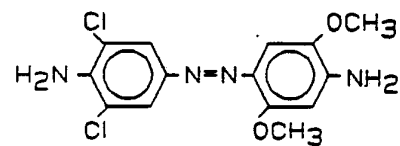
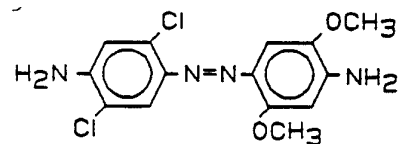
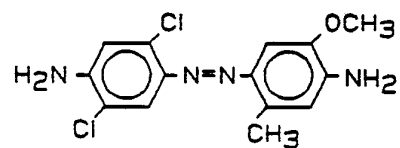
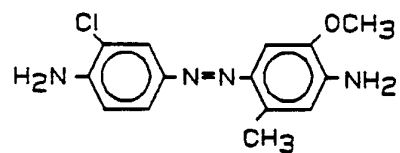
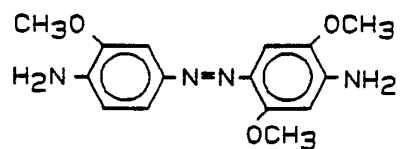


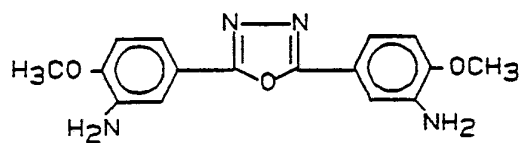
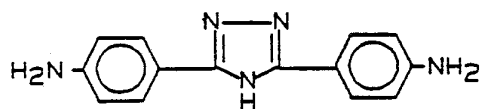
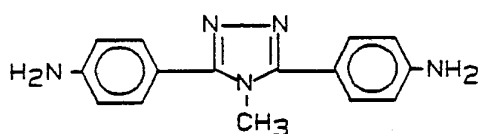
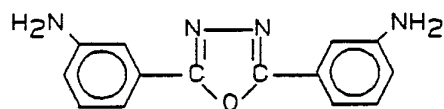
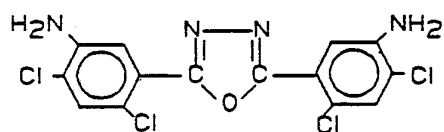
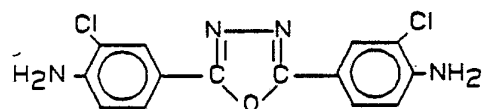
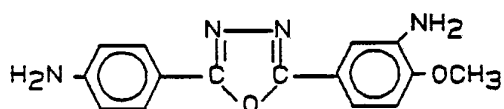
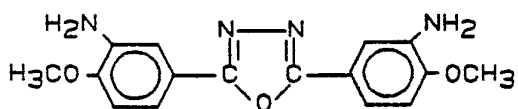
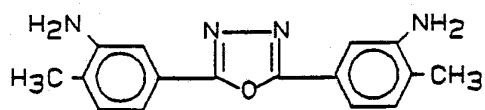


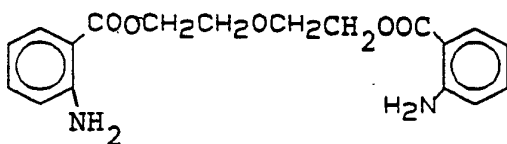
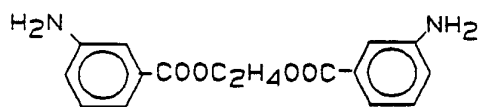
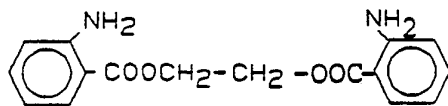
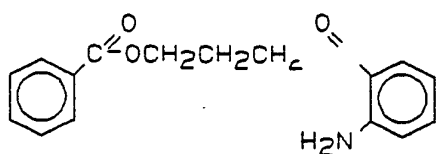
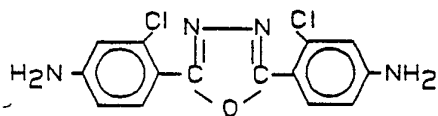
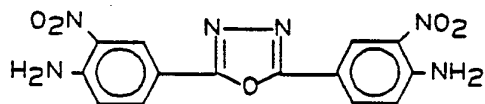
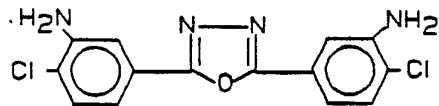
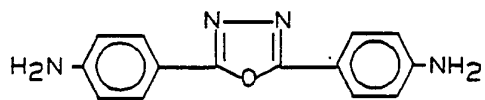


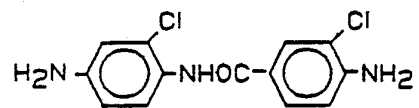
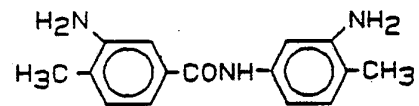
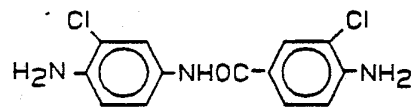
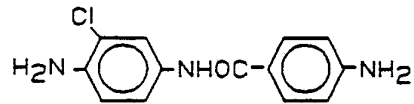
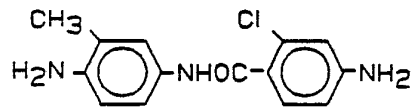
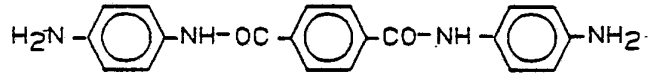
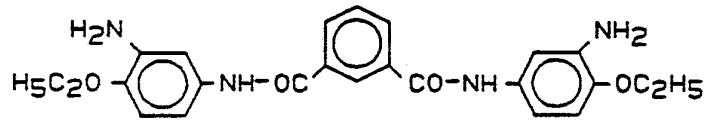
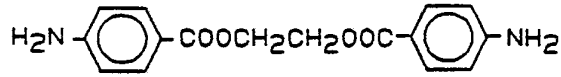
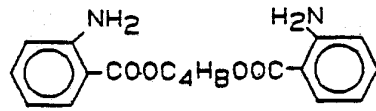


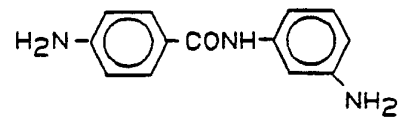
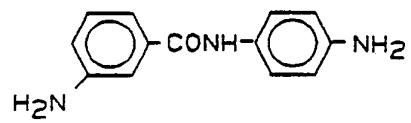
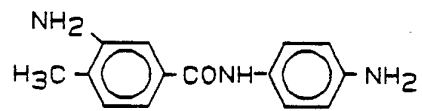
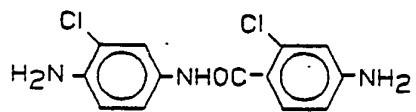
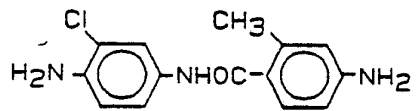
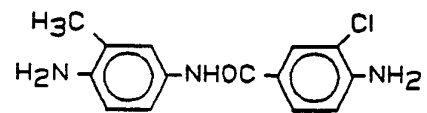
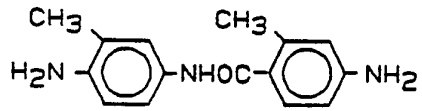
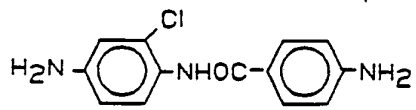


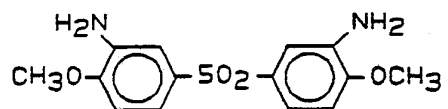
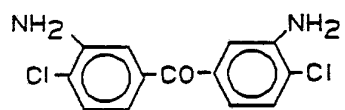
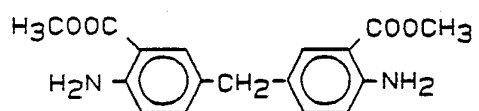
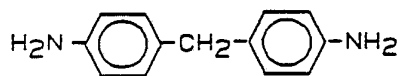
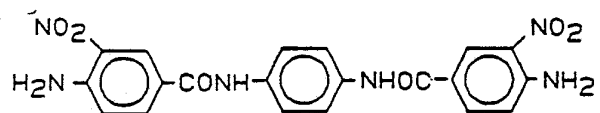
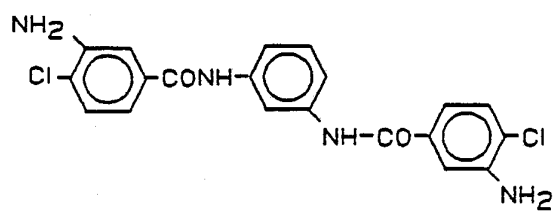
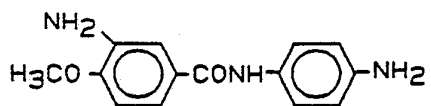
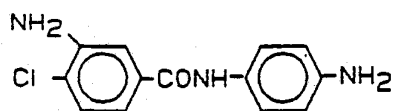


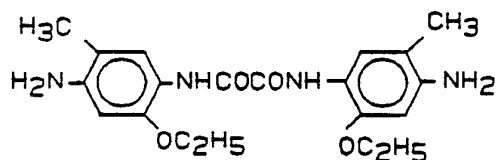
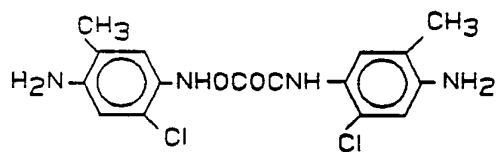
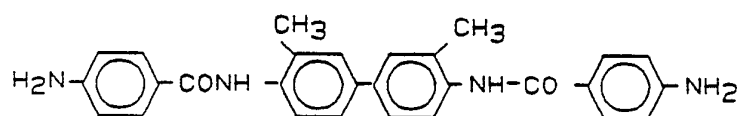
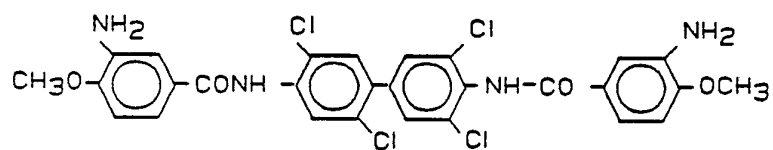
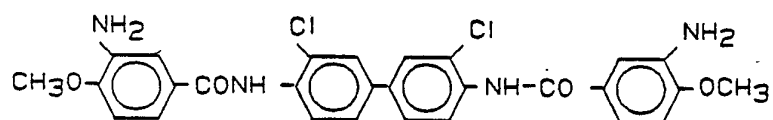
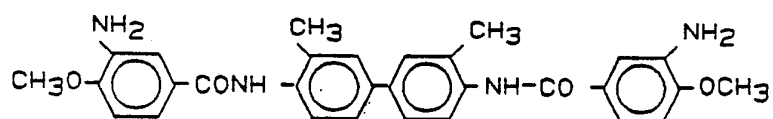
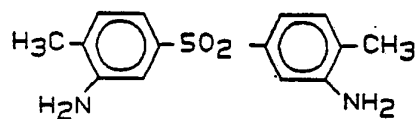
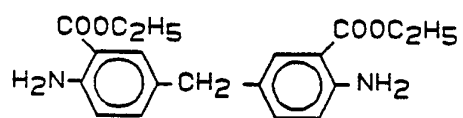


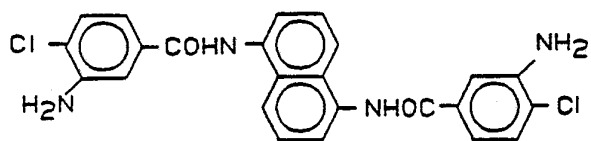
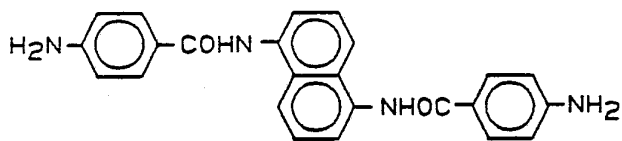
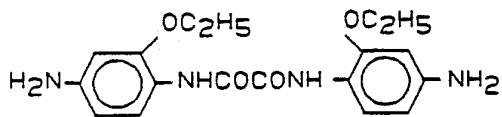
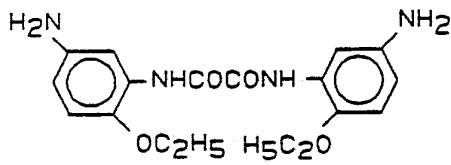
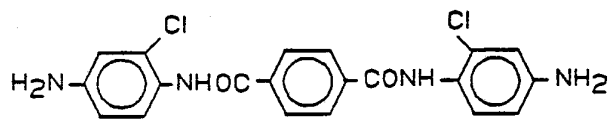
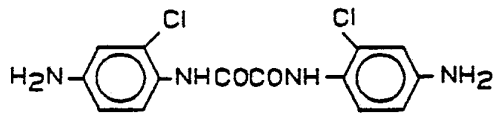
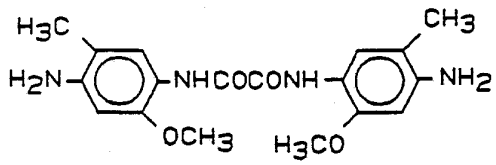


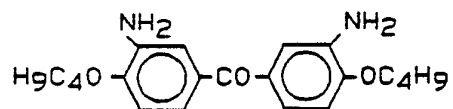
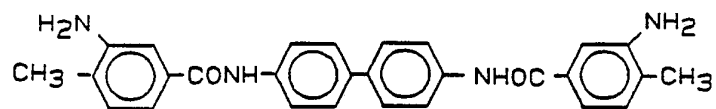
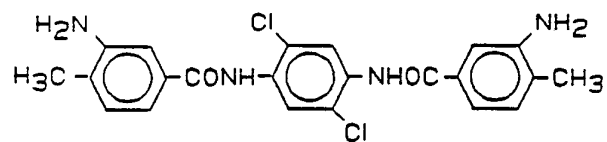
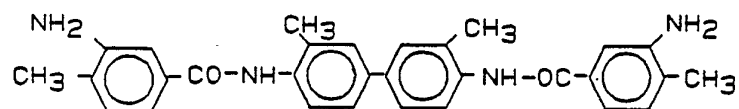
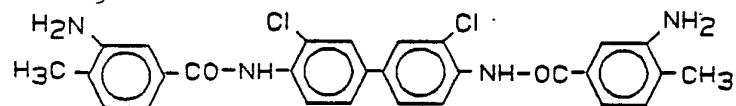
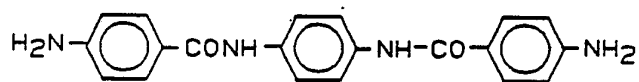
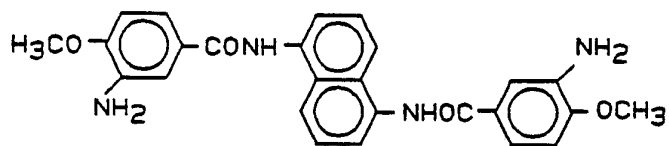
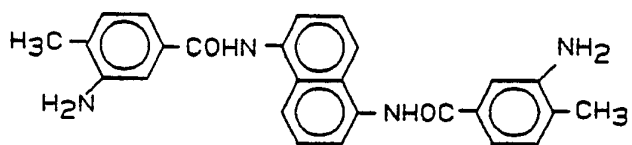


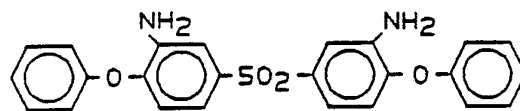
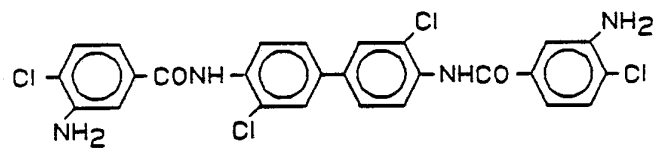
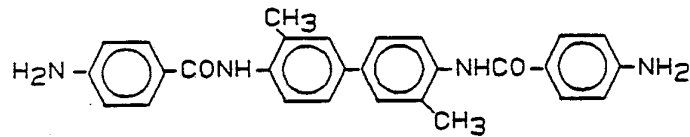
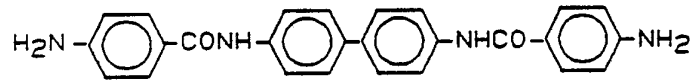
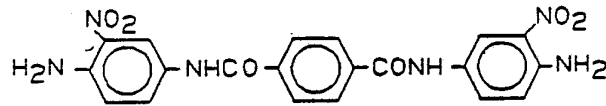
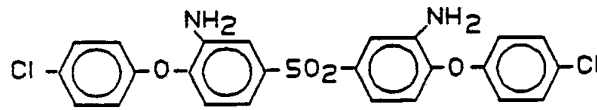
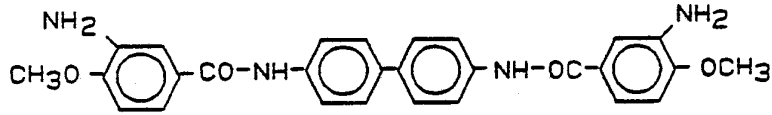
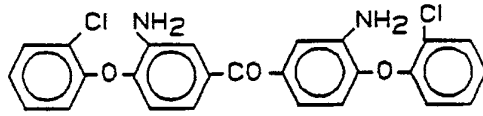


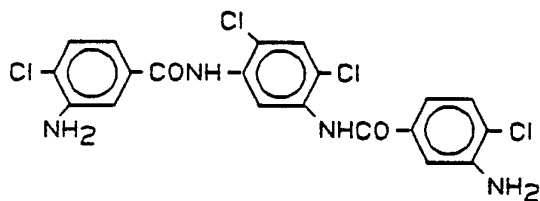
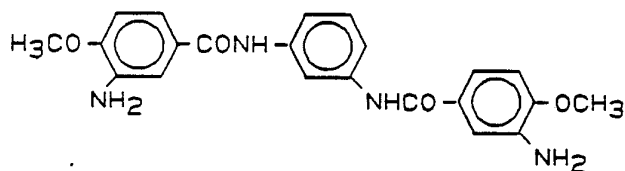
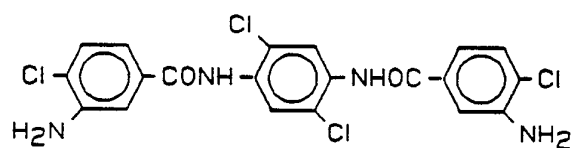
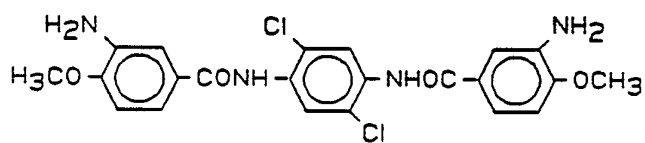
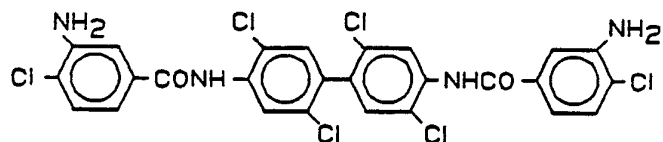
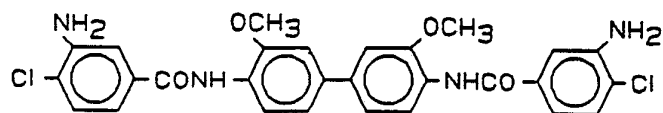


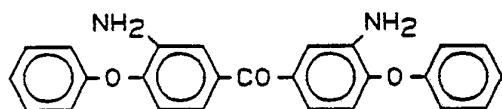
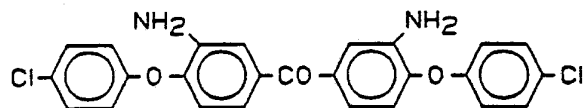
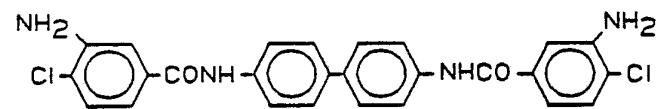
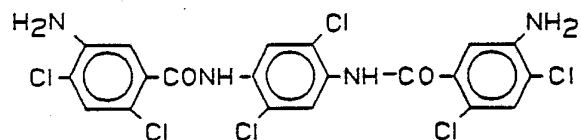
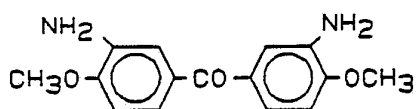
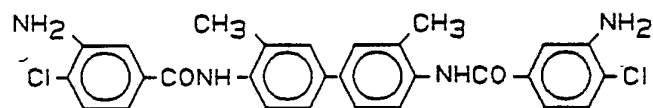
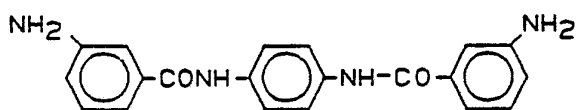
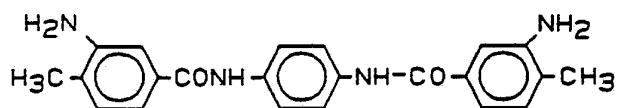
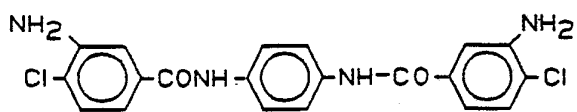


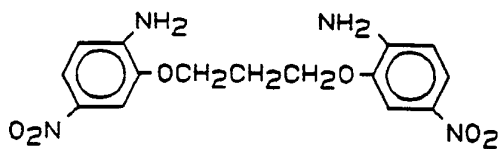
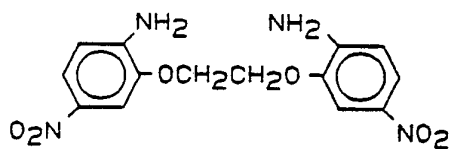
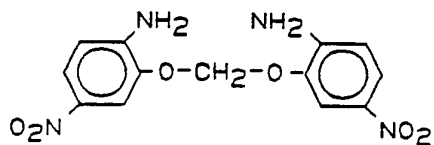
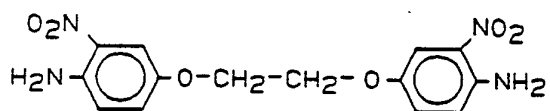
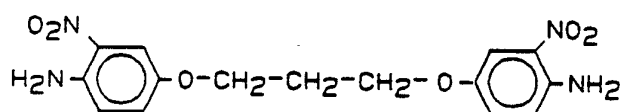
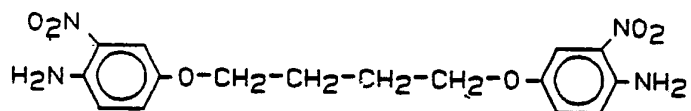
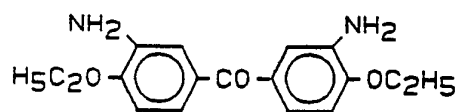


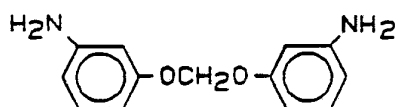
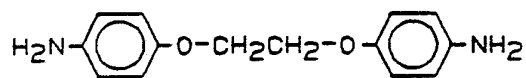
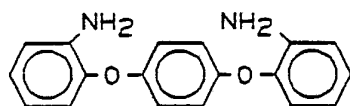
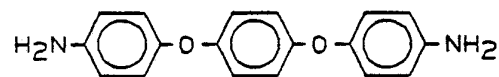
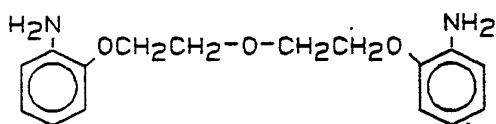
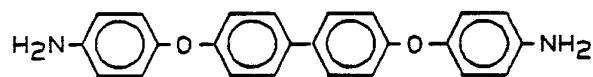
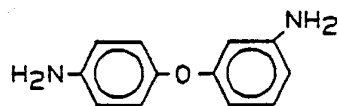
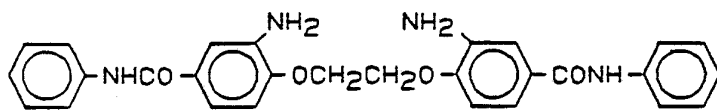


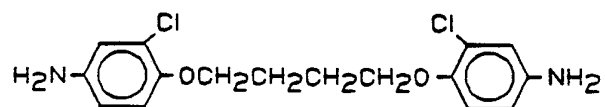
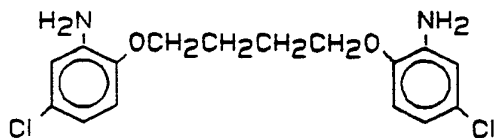
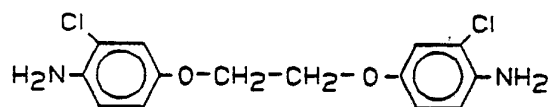
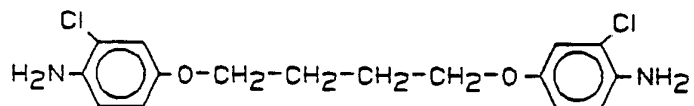
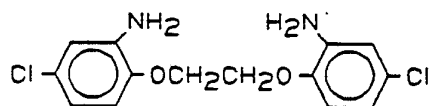
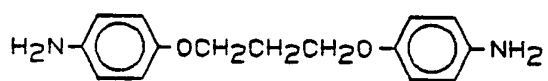
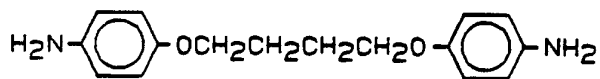
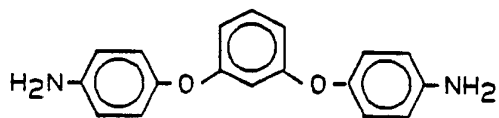


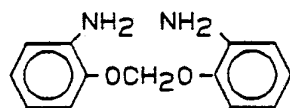
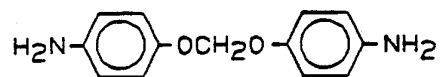
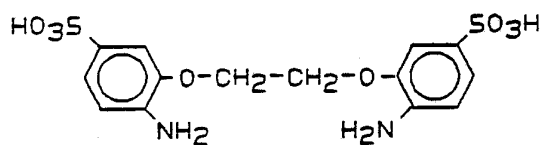
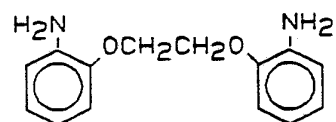
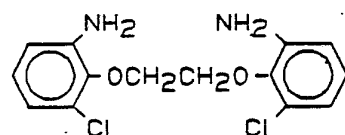
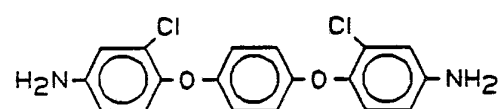
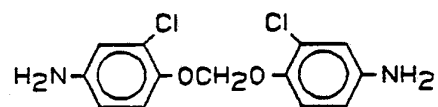
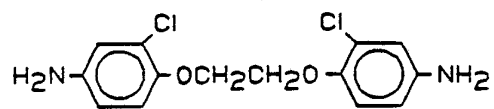


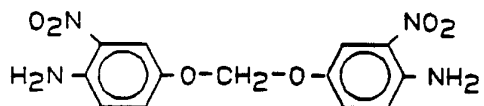
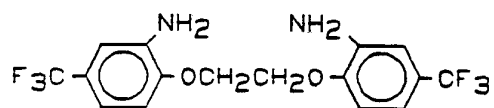
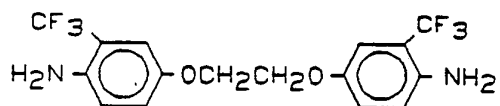
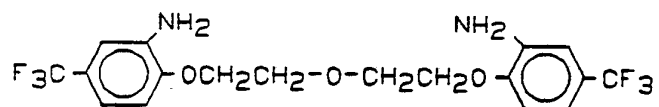
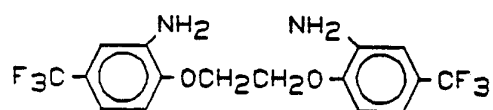
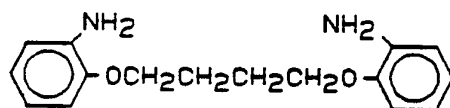
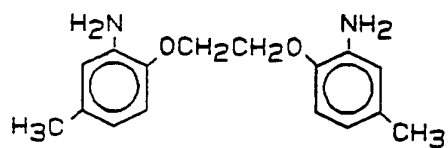


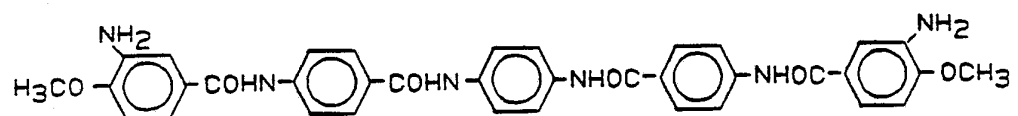
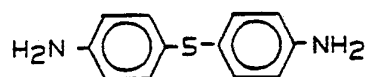
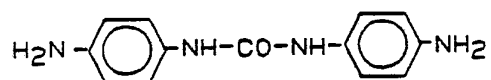
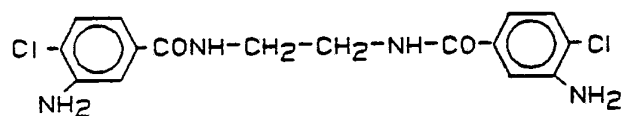
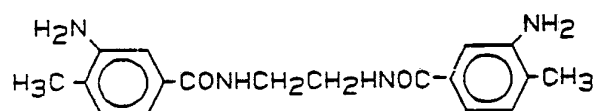
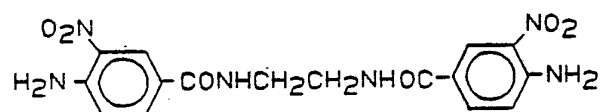
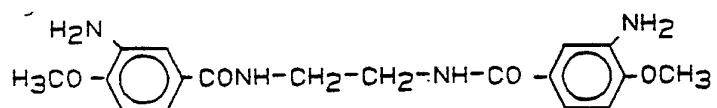
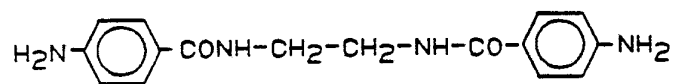
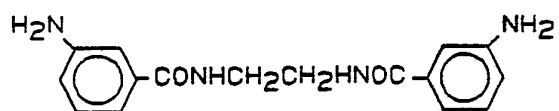
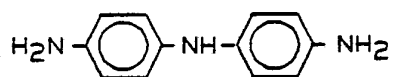
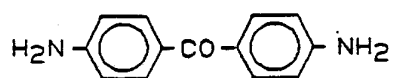




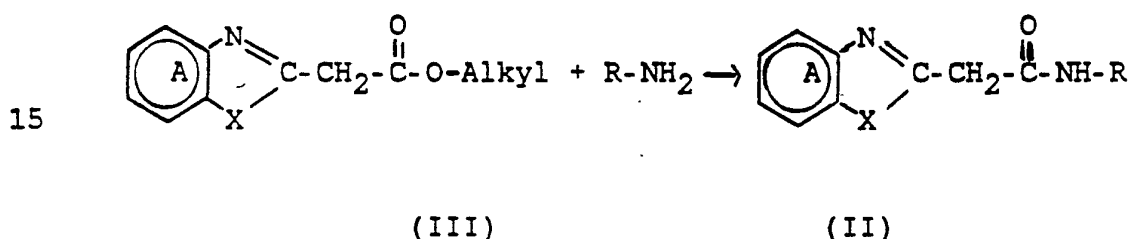








Die für die Azokupplung nach der vorliegenden Erfindung als Kupplungskomponenten zu verwendenden (Benzoxazol-2-yl)- bzw. (Benzimidazol-2-yl)-essigsäure-arylamide oder -heteroarylamide der Formel (II) lassen sich beispielsweise in Analogie zu den Vorschriften für die Synthese einer Anzahl ähnlich aufgebauter Vertreter dieser Verbindungsklasse im J. Amer. Chem. Soc. 65, 1072 (1943) und in der BE-PS 815 673 aus den Estern der oben erwähnten heterocyclisch substituierten Essigsäuren der Formel (III) durch Umsetzung mit aromatischen Aminen vom Typ R-NH₂ gemäß dem folgenden Schema



herstellen, wobei die Symbole R bzw. X dieselbe Bedeutung wie R¹, R² bzw. X¹, X² entsprechend Formel (I) besitzen, der Ring A in gleicher Weise anelliert bzw. substituiert sein kann wie in Formel (I) und die Bezeichnung Alkyl in Formel (III) einen Alkylrest, insbesondere den Ethylrest charakterisiert.

25

Die zur Synthese der Kupplungskomponenten (II) benötigten Ester (III) sind nach aus den unten aufgeführten Literaturstellen bekannten Methoden oder davon abgeleiteten Arbeitsweisen zugänglich:

30

- J. Amer. Chem. Soc. 65, 1072-1075 (1943)
- BE-PS 815 673
- DE-OS 26 32 402
- Chem. Ber. 84, 719-729 (1951)
- 35 - J. Amer. Chem. Soc. 65, 1854-1858 (1943)
- Chem. Ber. 113, 2311-2313 (1980)

- JP-OS 48/34747 (1973)
- Liebigs Ann. Chem. 1973, 573-577
- FR-PS 1 580 823
- Chem. Ber. 100, 1661-1666 (1967).

5

Die Auswahl der dafür in Betracht zu ziehenden aromatischen Amine $R-NH_2$ richtet sich nach der beabsichtigten Natur des Aryl- bzw. Heteroarylrestes R und befindet sich im Einklang mit der Bedeutung von R^1 sowie R^2 in Formel (I). Damit stehen -bedingt durch die besonderen strukturellen Verhältnisse- für diesen Zweck prinzipiell alle diejenigen Monoamine zur Verfügung, welche in der vorgängigen Beschreibung für den Einsatz als Diazokomponente tauglich angesehen worden sind.

15

Die Erzeugung der erfindungsgemäßen Monoazo- bzw. Disazoverbindungen der Formel (I) findet nach an sich bekannten Verfahren durch Kuppeln der diazotierten Amine bzw. Diamine mit den obengenannten Kupplungskomponenten gewöhnlich im wäßrigen Medium statt, wobei die Anwesenheit von nichtionogenen, anionaktiven oder kationaktiven oberflächenaktiven Substanzen zweckmäßig sein kann. Gegebenenfalls können beim Herstellungsprozeß der Azoverbindungen auch andere Hilfsmittel wie natürliche oder synthetische Harze oder Harzderivate zur Verwendung gelangen, oder Lack-, Druckfarben- oder Kunststoffadditive zugesetzt werden. Desgleichen kann es bei gewissen Situationen günstig sein, die Kupplungsreaktion ganz oder teilweise in Gegenwart von geeigneten organischen Lösungsmitteln vorzunehmen.

30

Wenn man für den zuvor erläuterten Kupplungsvorgang der Diazokomponente jedoch eine Kombination von mehreren unterschiedlichen Kupplungskomponenten einsetzt, dann werden als Ergebnis einer solchen Mischkupplung mehrere unterschiedliche Monoazoverbindungen gebildet, ebenso für den Fall, daß man bloß eine Kupplungskomponente mit mehreren diazotierten Aminen umsetzt. Anwendungstechnisch

35

besonders interessante Pigmentgemische werden gewonnen, wenn man ein Bisdiazoniumsalz auf ein Gemisch von mehreren, vorzugsweise zwei verschiedenen Kupplungskomponenten einwirken läßt. Hierbei entstehen Gemische aus

5 symmetrischen und asymmetrischen Disazoverbindungen ($n = 1$), im Fall von zwei Kupplungskomponenten resultieren zwei symmetrische und ein asymmetrischer Körper.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) stellen

10 wertvolle wasserunlösliche Farbstoffe dar und können nach der Kupplungsreaktion in üblicher Weise isoliert werden. Häufig ist es zweckmäßig, die nach der Kupplungsreaktion erhaltenen Azofarbstoffe, insbesondere im Falle von rohen Pigmenten, zur Erzielung der vollen Farbstärke und einer

15 besonders günstigen Kornbeschaffenheit sowie zweckmäßiger Kristallstruktur einer thermischen Nachbehandlung z.B. bei Temperaturen zwischen 60 ° und 200 °C, bevorzugt von 120 ° bis 160 °C, zu unterwerfen. Beispielsweise kann man zu diesem Zweck die feuchten Preßkuchen oder die getrockneten

20 und gemahlten Verbindungen in Pulverform in inerten organischen Lösungsmitteln, vornehmlich von polarer Natur, wie beispielsweise Pyridin, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan (Tetramethylsulfon), Alkoholen, Chlorbenzol,

25 Dichlorbenzol, Eisessig, Chinolin, Glykol, Nitrobenzol oder hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, oder Gemischen davon einige Zeit unter Rückfluß oder unter erhöhtem Druck auf höhere Temperaturen erhitzen. Bei bestimmten Gelegenheiten gelingt die Überführung in eine

30 besonders vorteilhafte Kristallstruktur auch schon durch Erhitzen mit Wasser, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck und eventuell unter Zusatz von Dispergiermitteln oder organischen Lösungsmitteln, beispielsweise der vorstehend genannten Art.

35

Weiterhin lassen sich solche erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), die eine oder mehrere verlackbare saure Gruppen, wie Sulfo- oder Carboxygruppen enthalten, nach

bekanntem Verfahren in Farblacke überführen. Zur Bildung der Farblacke dienen die üblichen Metallionen, vorzugsweise Mangan- oder Strontium-, insbesondere aber Calcium- und Bariumionen.

5

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der wasserunlöslichen Monoazo- und Disazoverbindungen gemäß Formel (I) oder deren Gemische zum Färben oder Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft. Je nachdem, ob die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen keine oder nur kurze Alkylketten bis etwa C₄, oder aber mittlere oder lange Alkylketten aufweisen, sind sie beispielsweise als Pigmente, Dispersionsfarbstoffe oder Fettfarbstoffe
10 brauchbar. Bevorzugt ist die Nutzung von Verbindungen der Formel (I) mit kurzen Alkylketten oder ohne Alkylketten als polymerunlösliches Farbmittel zum Einfärben von verformbaren Kunststoffen. Beispielsweise sind sie geeignet zum Pigmentieren von Polystyrol, Polyolefinen, insbesondere Polyethylen oder Polypropylen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, insbesondere Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, Polyestern, Gummi, Caseinharzen und Silikonharzen. Sie lassen sich ferner einsetzen für die Herstellung von Druckfarben, für die Zubereitung von Lacken
20 und Dispersionsanstrichfarben, für den Druck auf Substraten wie Textilfasern oder auch auf anderen flächenförmigen Gebilden, wie beispielsweise Papier.

Die erfindungsgemäßen Pigmente oder Gemische - vorzugsweise in feinverteilter Form - haben sich auch zum Färben von Kunstseide aus Viskose oder Celluloseethern, Celluloseestern, Polyamiden, Polyurethanen oder Polyglykolterephthalaten in der Spinnmasse oder zum Einfärben von Papier bewährt.

35

In den folgenden Beispielen beziehen sich "Teile" auf das Gewicht, "Volumenteile" verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm.

Beispiel 1:

- 5 a) 123,2 Teile 2-Amino-4-methylphenol und 195,6 Teile
Malonsäure-ethylester-iminoethylester-hydrochlorid
[hergestellt nach J. Amer. Chem. Soc. 67, 1019 (1945)]
werden in 1500 Volumenteilen Chloroform unter
Feuchtigkeitsausschluß 24 Stunden bei Raumtemperatur
gerührt. Dann filtriert man die resultierende
10 Reaktionsmischung und wäscht den Rückstand mit Chloroform.
Die vereinigten Filtrate werden zunächst mit verd.
Salzsäure und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt, die
abgetrennte organische Phase wird über Calciumchlorid
getrocknet und zur Trockne eingengt. Daraufhin wird der
feste Rückstand mit einer Mischung aus Ethanol und Wasser
15 (1:1) verrührt und abgesaugt, danach mit einem 1:1-Gemisch
aus Ethanol und Wasser gewaschen und getrocknet.
Man erhält 82,5 Teile (5-Methylbenzoxazol-2-yl)essig-
säure-ethylester vom Schmp. 68-69 °C.
- 20 b) Aus 143,6 Teilen 2-Amino-4-chlorphenol und 195,6 Teilen
Malonsäure-ethylester-iminoethylester-hydrochlorid erhält
man auf die in Beispiel 1a beschriebene Weise 84,3 Teile
(5-Chlorbenzoxazol-2-yl)essigsäure-ethylester vom Schmp.
90-91 °C.
- 25 c) 156,5 Teile 1,2-Diamino-4-chlor-5-methylbenzol und
195,6 Teile Malonsäure-ethylester-iminoethylester-
hydrochlorid werden in 2000 Volumenteilen Chloroform
unter Feuchtigkeitsausschluß 24 Stunden bei Raumtemperatur
30 gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung zuvor filtriert und
der Rückstand mit Chloroform gewaschen worden ist, dampft
man die vereinigten Filtrate zur Trockne ein. Der feste
Rückstand wird aus Essigsäure-ethylester (A-Kohle)
umkristallisiert. Man erhält 110,0 Teile
35 [5(6)-Chlor-6(5)-methylbenzimidazol-2-yl]essigsäure-ethylester
vom Schmp. 150-152 °C.

d) 50,0 Teile Malonsäure-ethylester-iminoethylester-hydrochlorid und 31,2 Teile 1,2-Diamino-4-methylbenzol werden entsprechend der in Beispiel 1c erläuterten Methode umgesetzt und aufgearbeitet.

5 Man erhält 18,5 Teile [5(6)-Methylbenzimidazol-2-yl]-essigsäure-ethylester vom Schmp. 153,5-154,5 °C.

e) 50,0 Teile Malonsäure-ethylester-iminoethylester-hydrochlorid und 31,2 Teile 1,2-Diamino-4-methylbenzol werden in 400 Volumenteilen absol. Ethanol gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann engt man die Reaktionsmischung zur Trockne ein, verrührt den Rückstand mit 500 Volumenteilen siedendem Essigsäure-ethylester und filtriert ab. Das Filtrat wird
10 mit A-Kohle geklärt und auf 200 Volumenteile Restflüssigkeit eingengt. Der nach Abkühlen ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

15 Man erhält 28,7 Teile [5-(6)-Methylbenzimidazol-2-yl]-essigsäure-ethylester vom Schmp. 153-154,5 °C.

20

Beispiel 2:

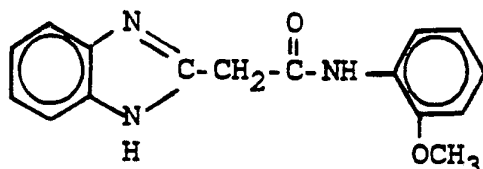
a) 102 Teile (Benzimidazol-2-yl)essigsäure-ethylester [hergestellt nach J. Amer. Chem. Soc. 65, 1075 (1943)] und
25 61,5 Teile 2-Aminoanisol werden miteinander vermischt und 3 Stunden auf 190 °C erhitzt, wobei das im Verlauf der Reaktion entstehende Ethanol abdestilliert wird. Daraufhin läßt man auf 110 °C abkühlen und beschickt das
Umsetzungsgemisch mit 500 Volumenteilen Toluol, rührt 10
30 Minuten nach und saugt vom ausgefallenen Produkt noch heiß ab. Der Filterrückstand wird mit Toluol gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Rohprodukt wird in 2000 Volumenteilen siedendem Methanol gelöst, mit A-Kohle versetzt und
35 filtriert. Das Filtrat gießt man unter Rühren auf 3000 Volumenteile Eiswasser und saugt den gebildeten Niederschlag ab. Der resultierende Preßkuchen wird mit

einer 3:1-Mischung aus Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

Man erhält 84,3 Teile einer Verbindung mit der Formel

5



10

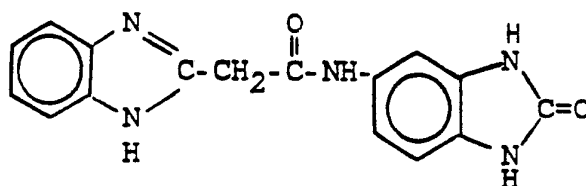
vom Schmp. 182-184 °C.

b) 204 Teile (Benzimidazol-2-yl)essigsäure-ethylester und 149 Teile 5-Aminobenzimidazol-2-on werden in 1000 Volumenteilen 1,2,4-Trichlorbenzol 3 Stunden auf 190 °C erhitzt. Hierbei wird das während der Umsetzung abgespaltene Ethanol fortlaufend abdestilliert. Nach Abkühlen auf 100 °C setzt man der Reaktionsmischung 300 Volumenteile Toluol zu und saugt die festen Bestandteile ab. Der Filtrerrückstand wird mit Toluol gewaschen und getrocknet.

20

Man erhält 287 Teile einer Verbindung der Formel

25



30

mit einem Schmp. von über 350 °C.

c) 44,7 Teile 5-Aminobenzimidazol-2-on und 65,8 Teile (5-Methylbenzoxazol-2-yl)essigsäure-ethylester [nach Beispiel 1a hergestellt] werden in 200 Volumenteilen N-Methyl-2-pyrrolidon auf 200 °C (Bad) erhitzt und

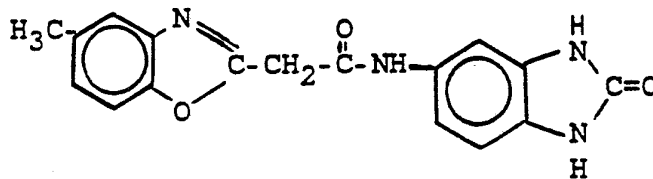
35

2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wobei das freiwerdende Ethanol abdestilliert wird. Daraufhin läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit 1000 Volumenteil Ethanol und filtriert ab.

5 Der feste Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Man erhält 83,3 Teile einer Verbindung der Formel

10



15 mit einem Schmp. von über 350 °C.

Beispiele 2d bis 2o:

In analoger Weise zu den Beispielen 2a bis 2c erhält man durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (III), in der Alkyl den Ethylrest bedeutet, mit Aminen der Formel R-NH₂, worin R jeweils wie unten erläutert variiert ist, die in der folgenden Tabelle I aufgeführten Kupplungskomponenten der Formel (IIa).

25

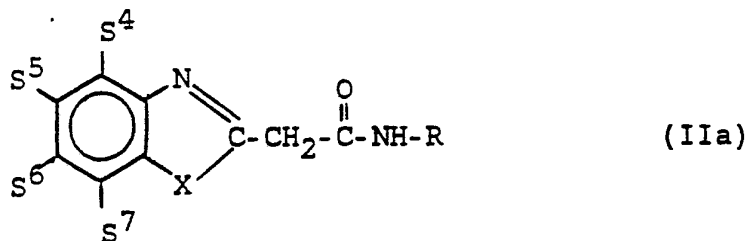
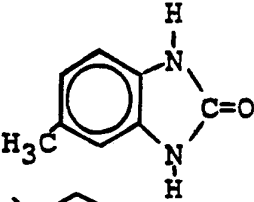

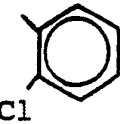
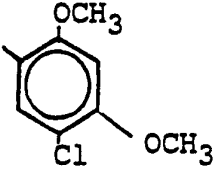
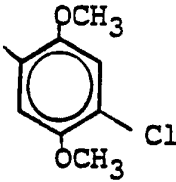
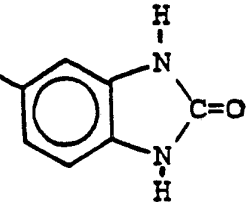
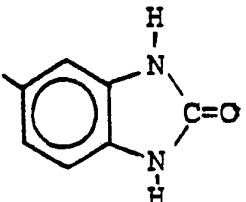
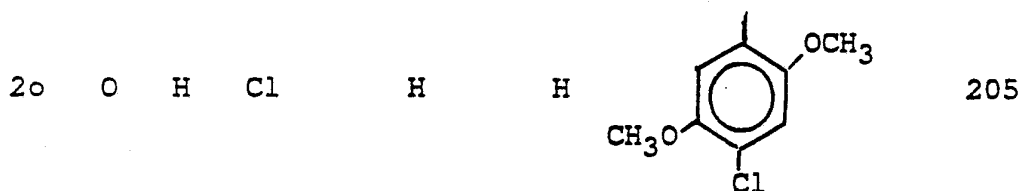
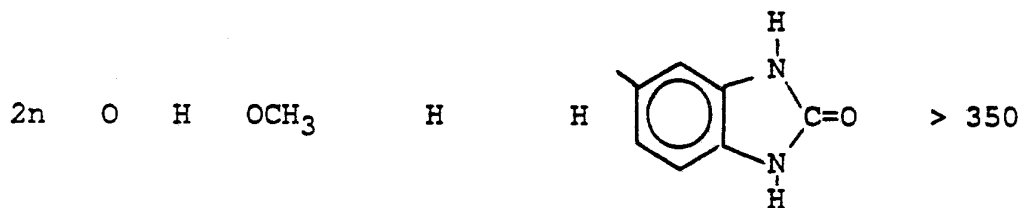
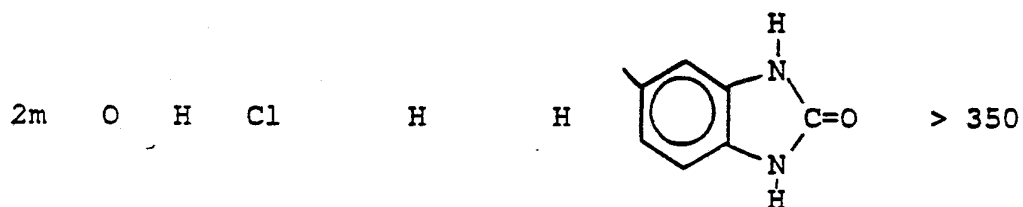
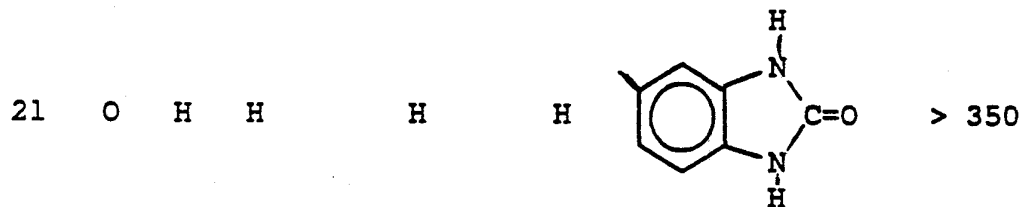


Tabelle I:

Bsp.	X	S ⁴	S ⁵	S ⁶	S ⁷	R	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung
2d	NH	H	H	H	H		265 *
2e	NH	H	H	H	H		238 *
2f	NH	H	H	H	H		217 *
2g	NH	H	H	H	H		254-256
2h	NH	H	H	H	H		248-249
2i	NH	H	H	H	H		256-258
2j	NH	H	CH ₃ (Cl)	Cl(CH ₃)	H		> 350
2k	NH	H	CH ₃ (H)	H(CH ₃)	H		> 350

Forsetzung von Tabelle I

Bsp.	X	S ⁴	S ⁵	S ⁶	S ⁷	R	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung
------	---	----------------	----------------	----------------	----------------	---	--

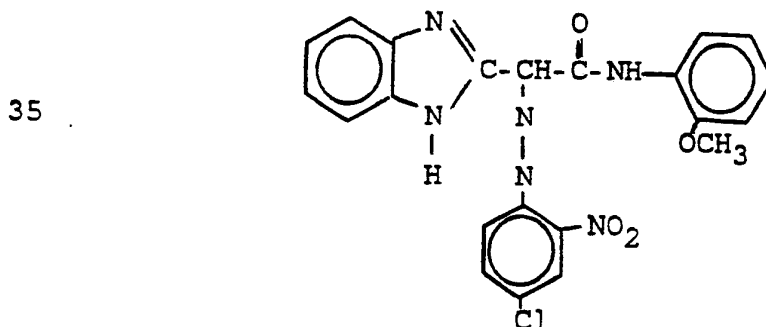


Beispiel 3:

8,63 Teile 4-Chlor-2-nitroanilin werden in 100
 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 31%iger Salzsäure
 5 über Nacht verrührt. Bei 0-5 °C (Außenkühlung) wird das
 vorgelegte Amin durch Zugabe von 10 Volumenteilen
 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Daraufhin läßt man den
 Ansatz noch 1 Stunde nachrühren, klärt die hergestellte
 Diazoniumsalzlösung durch Filtration und zerstört den
 10 Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure.

14,1 Teile der nach Vorschrift von Beispiel 2a erzeugten
 Kupplungskomponente werden in 300 Volumenteilen Wasser und
 30 Volumenteilen Eisessig gelöst und mit 10 Volumenteilen
 15 einer 12,5%igen wäßrigen Formulierung eines anionischen
 Hilfsmittels auf Basis eines veresterten
 Alkylphenol-novolak-oxalkylates entsprechend Beispiel
 3.5.4. der EP-PS 0 065 751 sowie 17,0 Teilen Natriumacetat
 versetzt. Zu der so bereiteten Mischung läßt man bei
 20 15-20 °C die Lösung des obengenannten Diazoniumsalzes
 langsam zutropfen oder zulaufen. Nach beendeter Kupplung
 wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches mittels verd.
 Natronlauge auf 4 eingestellt, man erhitzt durch Einleiten
 von Dampf auf 85 °C, hält diese Temperatur 30 Minuten
 25 aufrecht, saugt das ausgefällte Pigment ab und wäscht es
 mit Wasser.

Der feuchte Preßkuchen wird anschließend mit 500
 Volumenteilen Aceton 10 Minuten bei Raumtemperatur verrührt.
 30 Nach Absaugen und Trocknen erhält man 18,2 Teile eines
 rotstichig gelben Monoazopigments mit der Formel



vom Schmp. 256-258 °C.

Beispiel 4:

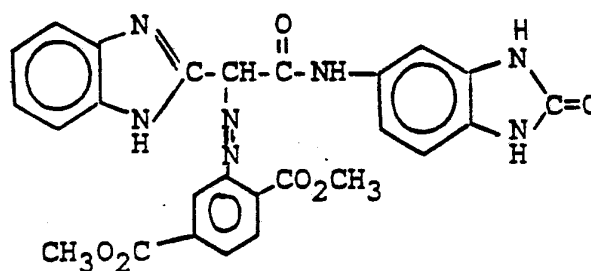
10,46 Teile Aminoterephthalsäure-dimethylester werden in
 300 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 31%iger
 5 Salzsäure 2 Stunden verrührt. Bei 0-5 °C (Außenkühlung)
 wird das vorgelegte Amin mit 10 Volumenteilen
 5n-Natriumnitritlösung diazotiert und 1 Stunde nachgerührt.
 Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung klärt man durch
 Filtration und man zerstört den Nitritüberschuß mit Hilfe
 10 von Amidosulfonsäure.

In einem Kuppelgefäß werden 300 Volumenteile Wasser, 20
 Volumenteile 4n-Natriumacetatlösung und 5 Volumenteile
 einer 12,5%igen Formulierung des in Beispiel 3
 15 beschriebenen anionischen Hilfsmittels aus der EP-PS
 0 065 751 vorgelegt. Hierzu gibt man eine 80 °C warme
 Lösung aus 15,40 Teilen der nach den Angaben von Beispiel
 2b hergestellten Kupplungskomponente in 200 Volumenteilen
 Eisessig und 100 ml Wasser. Zu dieser Mischung läßt man bei
 20 10-15 °C die Lösung der zuvor erzeugten Diazokomponente
 langsam zulaufen oder zutropfen. Nach beendeter Kupplung
 wird das Umsetzungsgemisch durch Einleiten von Dampf auf
 95 °C erhitzt, sowie 30 Minuten bei dieser Temperatur
 gehalten. Das gebildete Rohpigment wird abgesaugt und mit
 25 Wasser gewaschen.

Der feuchte Preßkuchen wird in 800 Volumenteilen Eisessig
 15 Minuten am Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten
 abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen, getrocknet
 30 und gemahlen.

Auf diese Weise erhält man 19,6 Teile des Monoazopigments
 mit der Formel

35



und einem Zers.-P. von 336 °C.

Das resultierende farbstarke Pigment ergibt beim Einarbeiten in Polyvinylchlorid oder Polyethylen eine grünstichig gelbe Färbung von guter Lichtechtheit,
5 einwandfreier Ausblutechtheit sowie ausgezeichneter Hitzebeständigkeit.

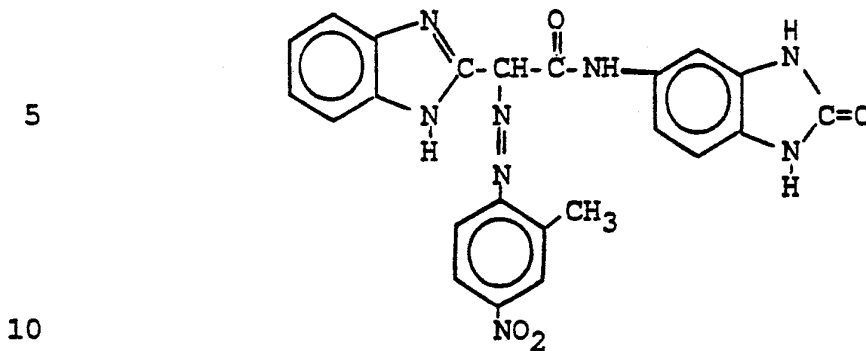
Beispiel 5:

10 7,61 Teile 2-Methyl-4-nitroanilin werden in 30 Volumenteilen Eisessig und 20 Volumenteilen 31%iger Salzsäure verrührt und bei 5-10 °C (Außenkühlung) mit 10 Volumenteilen 5n-Natriumnitritlösung diazotiert und
15 30 Minuten nachgerührt. Man klärt die Diazoniumsalzlösung durch Filtration und zerstört den Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure.

In einem Kuppelgefäß werden 500 Volumenteile Wasser, 15 Teile Natriumacetat und 1 Teil eines nichtionogenen
20 Hilfsmittels vom Typ des Fettalkoholpolyglykoethers aus 1 Mol Isotridecylalkohol und 6 Molen Ethylenoxid vorgelegt. In diesen Ansatz bringt man eine 80 °C warme Lösung aus 15,40 Teilen der nach Beispiel 2b hergestellten Kupplungskomponente in 200 Volumenteilen Eisessig und 100
25 Volumenteilen Wasser ein. Zu der vorgelegten Mischung läßt man bei 50-60 °C die Lösung der oben erwähnten Diazokomponente langsam zulaufen oder zutropfen. Nach beendeter Kupplung wird durch Einleiten von Dampf das Reaktionsgemisch auf 90 °C erhitzt, das entstandene
30 Kupplungsprodukt wird dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Das auf diese Weise isolierte trockene Pigment wird anschließend in 180 Volumenteilen eines 1:1-Gemisches aus
35 N-Methyl-2-pyrrolidon und Eisessig 1 Stunde am Rückfluß erhitzt, abgesaugt, zuerst mit Eisessig und hernach mit Ethanol gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Man erhält 20,57 Teile eines Pigments mit der Formel



mit einem Schmp. von über 350 °C.

Dieses sehr farbstarke Monoazopigment ergibt beim
Einarbeiten in Polyvinylchlorid oder in einen-
15 Alkyd-/Melaminharz-Lack sehr reine, rotstichig gelbe
Färbungen mit guter Ausblutechtheit bzw. einwandfreier
Überlackierechtheit.

Beispiel 6:

20

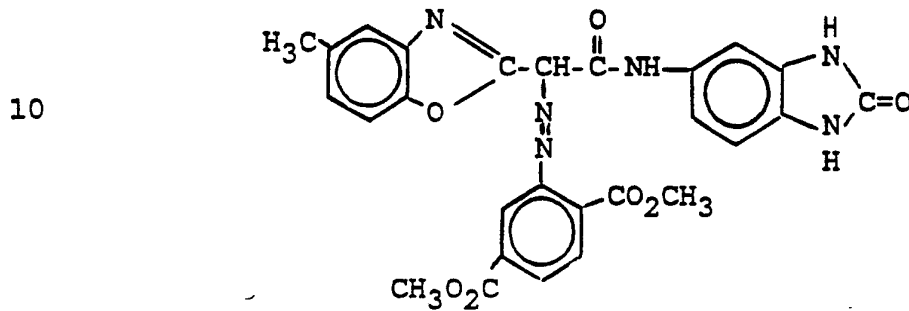
10,46 Teile Aminoterephthalsäure-dimethylester werden in
150 Volumenteil Eissig und 20 Volumenteil 31%iger
Salzsäure bei 5-10 °C (Außenkühlung) mit 10 Volumenteil
5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Nach weiteren 30 Minuten
25 Rühren klärt man die Diazoniumsalzlösung durch Filtration
und zerstört den Nitritüberschuß mit Hilfe von
Amidosulfonsäure.

Der vorgelegten Lösung obiger Diazokomponente wird eine
30 Suspension von 16,50 Teilen der nach Vorschrift von
Beispiel 2c erzeugten Kupplungskomponente in 150
Volumenteil Pyridin und 30 Volumenteil
4n-Natriumacetatlösung portionsweise bei Raumtemperatur
zugefügt. Nach beendeter Kupplung setzt man dem
35 Reaktionsgemisch noch 250 Volumenteil Wasser hinzu,
erhitzt auf 70 °C und hält diese Temperatur für 30 Minuten
aufrecht. Danach saugt man das Kupplungsprodukt ab und
wäscht es mit 90%iger Essigsäure.

Der feuchte Preßkuchen wird in 250 Volumenteilen Eisessig verrührt und 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Das so behandelte Pigment wird abgesaugt, mit Eisessig und Aceton gewaschen, getrocknet und gemahlen.

5

Man erhält 22,62 Teile eines Pigments mit der Formel



vom Schmp. 348-350 °C. Es ergibt beim Einarbeiten in einen Alkyd-/Melaminharz-Lack rotstichig gelbe Färbungen von einwandfreier Überlackierbarkeit.

20 Beispiele 7 bis 58:

In analoger Weise zu den Beispielen 3 bis 6 erhält man erfindungsgemäß unter Verwendung von unten näher bezeichneten Diazokomponenten der Formel D-NH₂ und Kupplungskomponenten der Formel (II) jeweils im entsprechenden Molverhältnis weitere in der folgenden

25 Tabelle II durch Farbton und Schmp. charakterisierte Monoazopigmente der Formel (I) mit n = 0.

Tabelle II:

Bsp.	Diazokomponente D-NH ₂	Kupplungs- komponente aus Beispiel	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung	Farbton
7	3-Amino-4-carboxy- methyl-benzoesäure- (2,5-di-chloranilid)	2a	251	grünstichig gelb
8	5-Amino-benz- imidazol-2-on	2a	325*	rotstichig gelb
9	3-Amino-4-methoxy- benzanilid	2a	283*	grünstichig gelb
10	Aminoterephthal- säure-dimethylester	2a	183	grünstichig gelb
11	3-Amino-4-chlor- benzamid	2a	315*	grünstichig gelb
12	5-Amino-6-methyl- benzimidazol-2-on	2a	340*	orange
13	5-Aminoisophthal- säure-dimethylester	2a	229	rotstichig gelb
14	4-Methoxy-2-nitro- anilin	2a	239	gelbstichig rot
15	4-Methyl-2-nitro- anilin	2a	235	rotstichig gelb
16	2-Aminobenzoesäure- methylester	2a	215	rotstichig gelb
17	2-Methyl-4-nitro- anilin	2a	290	rotstichig gelb
18	3-Amino-4-chlor- benzamid	2b	> 350	grünstichig gelb
19	3-Amino-4-methoxy- benzanilid	2b	345*	gelb
20	3-Amino-4-carboxy- methyl-benzoesäure- (2,5-dichloranilid)	2b	333*	gelb
21	4-(3-Amino-4-carboxy- methyl-benzoylamino)- benzamid	2b	> 350	grünstichig gelb

Forsetzung von Tabelle II:

Bsp.	Diazokomponente D-NH ₂	Kupplungs- komponente aus Beispiel	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung	Farbton
22	5-Aminoisophthal- säure-dimethylester	2b	343*	grünstichig gelb
23	4-Chlor-2-nitro- anilin	2b	> 350	orange
24	2-Methyl-5-nitro- anilin	2b	> 350	grünstichig gelb
25	2-Methoxy-4-nitro- anilin	2b	> 350	orange
26	4-Methoxy-2-nitro- anilin	2b	> 350	orange
27	4-Methyl-2-nitro- anilin	2b	335*	rotstichig gelb
28	2-Aminobenzoesäure- methylester	2b	341*	gelb
29	2-Aminobenzo- trifluorid	2b	350*	grünstichig gelb
30	3-Amino-4-methoxy- benzanilid	2d	338*	grünstichig gelb
31	3-Amino-4-carboxy- methyl-benzoesäure- (2,5-dichloranilid)	2g	268-270	grünstichig gelb
32	3-Amino-4-chlor- benzamid	2g	327-329	grünstichig gelb
33	2-Methoxy-5-nitro- anilin	2g	288	gelb
34	3-Amino-4-carboxy- methyl-benzoesäure- (2,5-dichloranilid)	2h	309	grünstichig gelb
35	3-Amino-4-chlor- benzamid	2h	310	grünstichig gelb
36	2-Methoxy-5-nitro- anilin	2h	313*	gelb

Forsetzung von Tabelle II:

Bsp.	Diazokomponente D-NH ₂	Kupplungs- komponente aus Beispiel	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung	Farbton
37	3-Amino-4-carboxy- methyl-benzoesäure- (2,5-dichloranilid)	2i	299-301	gelb
38	3-Amino-4-chlor- benzamid	2i	325	grünstichig gelb
39	Aminoterephthalsäure- dimethylester	2i	219	gelb
40	2-Methoxy-5-nitro- anilin	2i	306	gelb
41	Aminoterephthalsäure- dimethylester	2j	> 350	rotstichig gelb
42	Aminoterephthalsäure- dimethylester	2k	328*	rotstichig gelb
43	Aminoterephthalsäure- dimethylester	2l	315*	rotstichig gelb
44	4-(3-Amino-4-methoxy- benzoylamino)- benzamid	2l	330	grünstichig gelb
45	3-Amino-4-methoxy- benzanilid	2l	322*	grünstichig gelb
46	4-Chlor-2-nitroanilin	2l	326*	gelb
47	3-Amino-4-carboxy- methyl-benzoesäure- (2,5-dichloranilid)	2m	> 350	grünstichig gelb
48	Aminoterephthalsäure- dimethylester	2m	> 350	rotstichig gelb
49	3-Amino-4-methoxy- benzanilid	2m	330*	rotstichig gelb
50	2-Methoxy-4-nitro- anilin	2m	> 350	orange
51	2-Aminobenzoesäure- methylester	2m	323	gelb
52	2-Chlor-4-nitroanilin	2m	> 350	orange

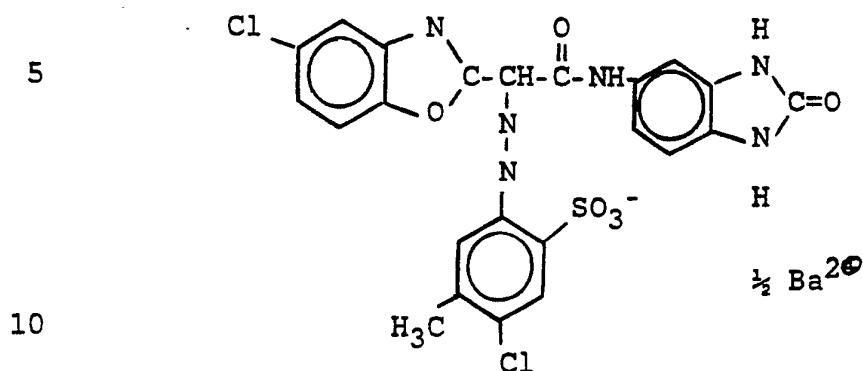
Forsetzung von Tabelle II:

Bsp.	Diazokomponente D-NH ₂	Kupplungs- komponente aus Beispiel	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung	Farbton
53	2,5-Dichloranilin	2m	348*	rotstichig gelb
54	4-Chlor-2-nitroanilin	2m	340-342	orange
55	3-Amino-4-methoxy- benzanilid	2c	317-319	rotstichig gelb
56	4-Chlor-2-nitroanilin	2c	328*	orange
57	4-Amino-2,5-dimethoxy- benzolsulfanilid	2o	310	gelb
58	Aminoterephthalsäure- dimethylester	2n	325*	grünstichig gelb
59	1-Aminoanthrachinon	2b	> 340	orange
60	2-Methoxy-5-nitro- anilin	2m	> 340	rotstichig gelb

Beispiel 61:

- 11,1 Teile 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonsäure werden
in 100 Volumenteilen Eisessig und 15 Volumenteilen 31%iger
5 Salzsäure vorgelegt und bei 5-10 °C (Außenkühlung) mit
10 Volumenteilen 5n-Nitriumnitritlösung diazotiert. Der
Ansatz wird noch 1 Stunde nachgerührt und anschließend der
Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zerstört.
- 10 In die durch Filtration geklärte Diazoniumsalzlösung werden
20 Volumenteile 4n-Natriumacetatlösung und 10 Volumenteile
einer 10%igen wäßrigen Lösung eines nichtionogenen
Hilfsmittels auf Basis des Reaktionsproduktes aus 1 Mol
Oleylalkohol und 25 Molen Ethylenoxid eingetragen. Zu
15 dieser Mischung tropft man dann innerhalb von 30 Minuten
bei 15-20 °C eine die Lösung von 17,2 Teilen der aus
Beispiel 2m in Tabelle I aufgeführten Kupplungskomponente
in 250 Volumenteilen N-Methyl-2-pyrrolidon und 20
Volumenteilen Eisessig. Nach beendeter Kupplung wird das
20 Umsetzungsgemisch mit 250 Volumenteilen Eisessig versetzt
und der Niederschlag abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird
in 500 Volumenteilen 10%iger Salzsäure 1 Stunde verrührt,
abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
- 25 24,0 Teile des isolierten rohen Produktes werden in 100
Volumenteilen N-Methyl-2-pyrrolidon bei 90 °C gelöst und
diese Lösung wird mit 100 Volumenteilen Wasser verdünnt.
Zur Farblack-Bildung gibt man eine Lösung aus 12,0 Teilen
Bariumhydroxid-oktohydrat in 150 Volumenteilen Wasser hinzu
30 und man erwärmt die Mischung 1 Stunde unter Rückfluß. Dann
werden 400 Volumenteile N-Methyl-2-pyrrolidon zugefügt und
man stellt den pH-Wert des Ansatzes mittels Eisessig auf 6
bis 6,5 ein. Anschließend wird 1 Stunde am Rückfluß
erhitzt, die als Ca-Salz ausgefällte Monoazoverbindung
35 abgesaugt, zuerst mit einem 1:1-Gemisch aus Wasser und
N-Methyl-2-pyrrolidon, anschließend mit Wasser allein
gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Man erhält ein verlacktes Gelbpigment mit der Formel



das sich ab 344 °C zersetzt.

15 Beispiele 62 bis 66:

Verfährt man zur Durchführung der Kupplungsreaktion analog den Vorschriften von Beispielen 3 bis 6, verwendet hierbei jedoch anstelle der dortigen monovalenten Diazokomponenten in den nachfolgenden Fällen aromatische Diamine der Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{D}-\text{NH}_2$, so erhält man beim Einsatz von jeweils mindestens 2 Äquivalenten der dafür in Tabelle III aufgelisteten Kupplungskomponenten der Formel (II) im Verlauf der erfindungsgemäßen Umsetzung Disazopigmente der Formel (I) mit dem strukturellen Aufbauprinzip $n = 1$, $\text{X}^1 = \text{X}^2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2$, Ring A = Ring B.

20

25

Tabelle III:

Bsp.	Bisdiazokomponente $\text{H}_2\text{N}-\text{D}-\text{NH}_2$	Kupplungs- komponente aus Beispiel	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung	Farbton
62	3,3'-Dichlor- benzidin	2a	> 350	rotstichig gelb
63	1,2-Bis(2-amino- phenoxy)ethan	2a	> 350	rotstichig gelb

Forsetzung von Tabelle III:

Bsp.	Bisdiazokomponente H ₂ N-D-NH ₂	Kupplungs- komponente aus Beispiel	Schmp. [°C] * = unter Zersetzung	Farbton
64	1,2-Bis(2-amino- phenoxy)ethan	2m	> 350	rotstichig gelb
65	1,2-Bis-(4-amino-3- nitrophenoxy)ethan	2m	293*	orange
66	1,2-Bis(2-amino-5- nitrophenoxy)ethan	2b	> 340	orange

Beispiel 67:

- 20 13,70 Teile 2-Methyl-4-nitroanilin und 1,52 Teile 2-Methyl-5-nitroanilin werden in 600 Volumenteilen Eisessig und 40 Volumenteilen 31%iger Salzsäure über Nacht verrührt. Durch Zugabe von Eis wird die Kombination aus den beiden Aminen auf 0 °C gekühlt und mit 20 Volumenteilen
- 25 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Man läßt den Ansatz noch 1 Stunde nachrühren, klärt die entstandene Diazoniumsalzlösung durch Filtration und zerstört den Nitritüberschuß mit Hilfe von Amidosulfonsäure.
- 30 In einem Kuppelgefäß werden 1000 Volumenteile Wasser, 60 Teile Natriumacetat und 4 Teile des nichtionogenen Hilfsmittels aus Beispiel 5 vorgelegt. Hierzu gibt man eine 80°C warme Lösung aus 31,0 Teilen der nach Vorschrift von Beispiel 2b hergestellten Kupplungskomponente in 400
- 35 Volumenteilen 50 %iger Essigsäure und läßt die Diazoniumsalzlösung innerhalb von 30 Minuten bei 60 °C zutropfen. Nach beendeter Kupplung wird das Reaktionsgemisch durch Einleiten von Dampf auf 90 °C

erwärmt, das Kupplungsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das rohe Pigment wird in 1000 Volumenteilen eines
5 1:1-Gemisches aus N-Methyl-2-pyrrolidon und Eisessig 1
Stunde auf 100 °C erhitzt, abgesaugt, zuerst mit Eisessig
und anschließend mit Aceton gewaschen, getrocknet und
gemahlen.

10 Es resultiert ein rotstichig gelbes Pigmentpulver mit einem
Schmp. von über 350 °C, das ein Gemisch zweier
unterschiedlicher Monoazoverbindungen darstellt.

Beispiel 68:

15 Es wird verfahren wie in Beispiel 5, jedoch mit der
Abänderung, daß anstelle der dort verwendeten einzelnen
Kupplungskomponente hier eine Kombination aus 13,82 Teilen
der nach Beispiel 2b erzeugten und 1,78 Teilen der als
20 Beispiel 2j in Tabelle I erläuterten Verbindungen für die
Azokupplung zum Einsatz kommt.

Man erhält ein rotstichig gelbes Pigmentgemisch mit einem
Schmp. von über 350 °C, bestehend aus zwei
25 unterschiedlichen Monoazoverbindungen.

Beispiel 69:

12,2 Teile 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan werden auf die in
30 Beispiel 67 beschriebene Art diazotiert und die
hergestellte Bisdiazoniumsalzlösung wird wie dort angegeben
geklärt.

In einem Kupplungsgefäß werden 1000 Volumenteile Wasser, 60
35 Teile Natriumacetat und 4 Teile des nichtionogenen
Hilfsmittels aus Beispiel 5 vorgelegt. Hierzu gibt man eine
100°C heiße Lösung einer Kombination aus 27,64 Teilen der

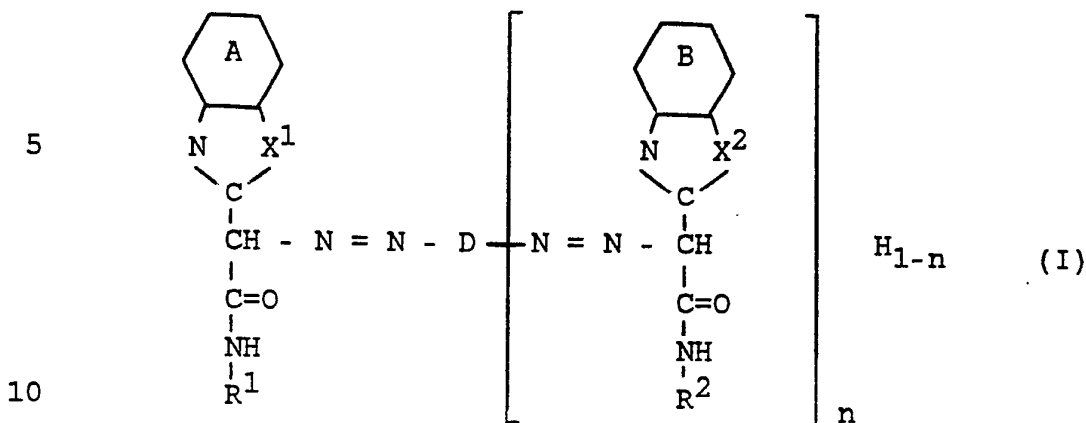
nach den Angaben von Beispiel 2b hergestellten und 3,56
Teilen der als Beispiel 2j in Tabelle I aufgelisteten
Kupplungskomponenten in 400 Volumenteilen 50 %iger
Essigsäure. Nun läßt man zu diesem Ansatz die
5 Bisdiazoniumsalzlösung innerhalb 45 Minuten bei 65-70 °C
zutropfen. Nach beendeter Kupplung wird das
Reaktionsgemisch auf 90°C geheizt, das ausgefallene
Umsetzungsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und
getrocknet.

10

Als Ergebnis der vorstehenden Mischkupplung erhält man ein
rotstichig gelbes Pigment, welches aus zwei symmetrischen
sowie einer asymmetrischen Disazoverbindung zusammengesetzt
ist und das einen Schmp. von über 350 °C aufweist.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der idealisierten allgemeinen Formel (I)



und deren Gemische, worin

D den Rest einer Diazo- oder Bisdiazokomponente auf Basis eines carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen Systems bedeutet,

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils einen unsubstituierten oder substituierten, carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen Rest bezeichnen,

X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für ein ringbildendes -O-Atom oder eine Gruppierung der Formeln >NH oder >NR³ stehen, in der

R³ am Imidstickstoff einen aliphatischen oder aromatischen Rest darstellt, sowie

n den Wert 0 oder 1 hat,

und wobei die Ringe A und B unabhängig voneinander jeweils noch substituiert sein und/oder gegebenenfalls substituierte, anellierte Ringe tragen können.

2. Verbindungen nach Anspruch 1 und deren Gemische, dadurch gekennzeichnet, daß in der dort angegebenen Formel (I)

für den Fall von n = 0 die Symbole D und R¹ sowie

für den Fall von n = 1 die Symbole R¹ und R²

unabhängig voneinander jeweils einen monovalenten

aromatischen Rest auf Basis einer Verbindung aus der Benzol-, Naphthalin-, Biphenylen-, Fluoren- oder Anthrachinon-Reihe, oder auf Basis einer aus einem einzelnen oder mehreren ringförmigen Strukturelement(en) bestehenden heterocyclischen Verbindung, und
5 für den Fall von $n = 1$ das Symbol D
einen bivalenten aromatischen Rest auf Basis einer Verbindung aus der Benzol-, Naphthalin-, Biphenylen-, Fluoren- oder Anthrachinon-Reihe, oder auf Basis einer aus
10 einem einzelnen oder mehreren ringförmigen Strukturelement(en) bestehenden heterocyclischen Verbindung
bedeuten und solche Reste D, R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils noch Substituenten, meistens von nichtionogenem Charakter, tragen können,

15 X^1 und X^2 jeweils die dafür aus Anspruch 1 ersichtliche Bedeutung zukommt, in denen dann
 R^3 am Imidstickstoff eine unsubstituierte oder substituierte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Acylgruppe
20 darstellt,

und wobei in diesen beiden, wegen ihrer strukturellen Unterschiede für $n = 0$ oder $n = 1$ abweichenden Fällen der Ring A oder, unabhängig voneinander, die Ringe A und B
25 jeweils noch Substituenten, meistens von nichtionogenem Charakter, und/oder gegebenenfalls gleichermaßen substituierte, anellierte Ringe tragen können.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2 und deren Gemische,
30 dadurch gekennzeichnet, daß in der dort angegebenen Formel (I)

für den Fall von $n = 0$ die Symbole D und R^1 sowie
für den Fall von $n = 1$ die Symbole R^1 und R^2
unabhängig voneinander jeweils einen unsubstituierten oder
35 substituierten Aryl- oder Heteroarylrest aus der folgenden Gruppe umfassen:
Phenyl, Phenyl mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthyl, oder Naphthyl mit 1 bis 4 Substituenten,

einen monovalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren oder Anthrachinon, der jeweils bis zu 4 Substituenten aufweisen kann, und

einen monovalenten Rest auf Basis eines aus bis zu 5
 5 kondensierten aromatischen Ringen zusammengesetzten heterocyclischen Systems, in das mindestens ein fünf- oder sechsgliedriges ringförmiges Strukturelement mit jeweils 1 bis 3 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen Heteroatomen einbezogen ist und welches insgesamt noch bis zu 4
 10 Substituenten aufweisen kann, wobei solche Substituenten an den eben erwähnten Aryl- oder Heteroarylresten unabhängig voneinander die nachstehende Bedeutung von Z^1 oder Z^2 besitzen und in dieser Hinsicht dann

15 Z^1 für einen Rest aus der Gruppe C_1 - C_{24} -Alkyl, C_1 - C_{24} -Hydroxyalkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl, C_1 - C_{24} -Alkenyl, C_1 - C_{24} -Alkoxy, C_2 - C_{25} -Alkoxy-carbonyl (Carbalkoxy), C_2 - C_{25} -Alkoxy-carbonylamino, C_2 - C_{25} -Alkanoyl (Acyl), C_2 - C_{25} -Alkanoyloxy (Acyloxy), C_2 - C_{25} -Alkanoylamino
 20 (Acyloamino), Carboxy, C_2 - C_{13} -Carboxyalkyl, N-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-amino, N,N-Di-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-amino, Carbomoyl, N-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-aminocarbonyl (Alkylcarbomoyl), N,N-Di-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-aminocarbonyl (Dialkylcarbomoyl), (Aminocarbonyl)-amino (Ureido), C_1 - C_{12} -Alkylthio,
 25 C_1 - C_{24} -Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, N-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-aminosulfonyl (Alkylsulfamoyl), N,N-Di-(C_1 - C_{12} -Alkyl)-aminosulfonyl (Dialkylsulfamoyl), (Aminosulfonyl)-amino (Sulfamido), Sulfo, Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Hydroxy und Mercapto steht, sowie

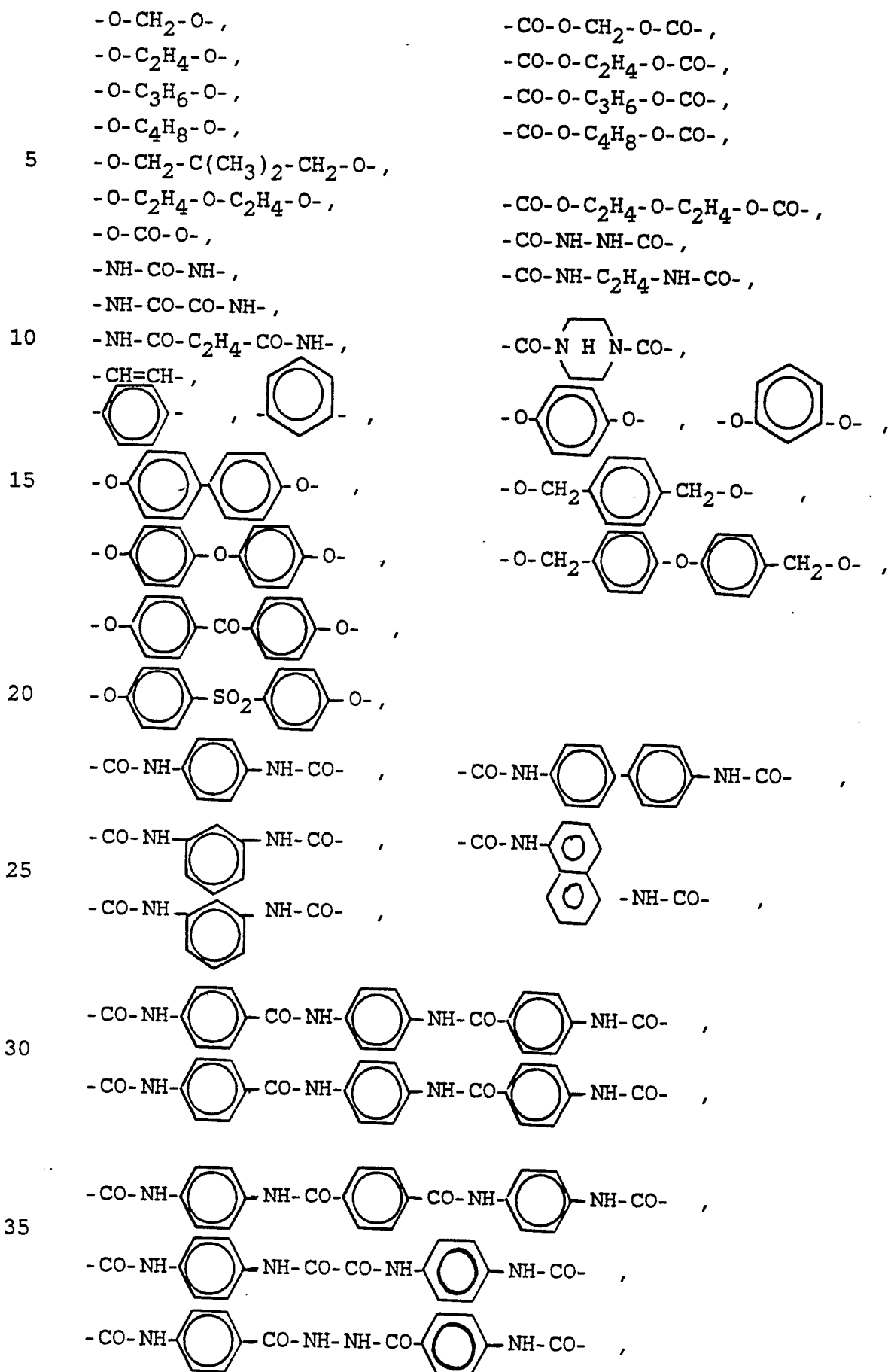
30 Z^2 für einen Rest der Formel Ar-W- steht, in der W eine direkte Bindung ist oder einer brückenbildenden Gruppierung der Formeln

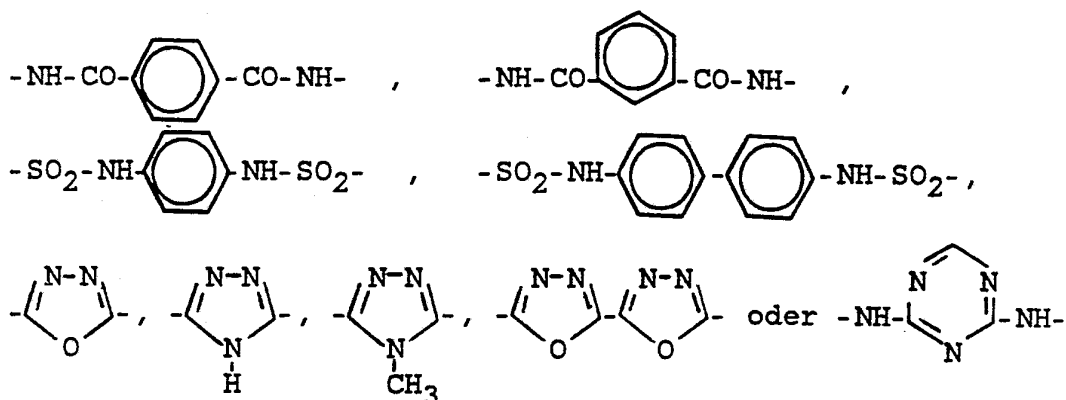
-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -S-, -SO-,
 -SO₂-, -SO₂-NH-, -NH-SO₂-, -(CH₂)_p- (p = 1-4), -CH(CH₃)-,
 35 -C(CH₃)₂-, -NR'- (worin R' Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl darstellt), -CH₂-NH- oder -N=N-

oder einer Kombination aus mindestens 2 derartigen
bivalenten Gruppierungen entspricht, und das daran
gebundene

5 Ar einen monovalenten Rest auf Basis eines aus bis zu 2
kondensierten aromatischen Ringen zusammengesetzten Systems
von carbocyclischer Natur oder eines diesem analogen
Systems bezeichnet, in das ein fünf- oder sechsgliedriges
ringförmiges Strukturelement mit 1 bis 3 zugehörigen,
10 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen einbezogen ist und
welches insgesamt noch 1 bis 3 gleiche oder verschiedene
Substituenten des vorstehend für Z^1 definierten Typs
aufweisen kann; und

für den Fall von $n = 1$ das Symbol D
15 einen unsubstituierten oder substituierten Arylen- oder
Heteroarylenrest aus der folgenden Gruppe umfaßt:
Phylylen, Phylylen mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthylen,
oder Naphthylen mit 1 bis 4 Substituenten,
einen bivalenten Rest auf Basis von Biphylylen, Fluoren
20 oder Anthrachinon, der jeweils bis zu 4 Substituenten
aufweisen kann, und
einen bivalenten Rest auf Basis eines aus bis zu 5
kondensierten aromatischen Ringen zusammengesetzten
heterocyclischen Systems, in das mindestens ein fünf- oder
25 sechsgliedriges ringförmiges Strukturelement mit jeweils 1
bis 3 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen Heteroatomen
einbezogen ist und welches insgesamt noch bis zu 4
Substituenten aufweisen kann,
wobei solche Substituenten an den eben erwähnten
30 Arylen- oder Heteroarylenresten unabhängig voneinander
die obige Bedeutung von Z^1 oder Z^2 besitzen,
aber weiterhin auch
einen bivalenten Rest der Formel -Ar-V-Ar-, in der
V die zuvor für W als Bestandteil von Z^2 identische
35 Bedeutung zukommt oder einer brückenbildenden Gruppierung
der Formeln





10 entspricht, wobei in einem derartigen Brückenglied V gegebenenfalls vorhandene Arylenbestandteile insgesamt noch 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Substituenten des vorstehend für Z^1 definierten Typs aufweisen können, und die beiden daran gebundenen

15 Ar's unabhängig voneinander jeweils einen bivalenten Rest auf Basis eines aromatischen Systems analog der oben sonst für monovalentes Ar identischen Bedeutung bezeichnen;

X^1 und X^2 jeweils die dafür aus Anspruch 1 ersichtliche Bedeutung zukommt, in denen dann

20 R^3 am Imidstickstoff einen Rest aus der Gruppe C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_2 - C_5 -Alkanoyl, Aryl, Aralkyl oder Aroyl mit jeweils 1 oder 2 hierin vorhandenen fünf- oder sechsgliedrigen Ringstruktur(en) darstellt, wobei

25 letztere noch substituiert sein können;

und wobei in diesen beiden, wegen ihrer strukturellen Unterschiede für $n = 0$ oder $n = 1$ abweichenden Fällen der Ring A oder, unabhängig voneinander, die Ringe A und B jeweils unsubstituiert sind oder aber 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Substituenten aufweisen und solche Substituenten dann die obige Bedeutung von Z^1 oder Z^2 besitzen,

und/oder der Ring A oder, unabhängig voneinander, die Ringe A und B weiterhin anellierte carbocyclische Ringe tragen

35 können, die gegebenenfalls noch dem Typ Z^1 zugehörige Substituenten enthalten.

4. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 und deren Gemische, dadurch gekennzeichnet, daß in der dort angegebenen Formel (I)

für den Fall von $n = 0$ die Symbole D und R^1 sowie

5 für den Fall von $n = 1$ die Symbole R^1 und R^2

unabhängig voneinander jeweils einen Aryl- oder

Heteroarylrest aus der folgenden Gruppe umfassen:

Phenyl, Phenyl mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthyl, oder Naphthyl mit 1 bis 3 Substituenten,

10 einen monovalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren oder Anthrachinon, der jeweils 1 bis zu 3 Substituenten aufweisen kann, und

einen monovalenten Rest auf Basis eines monocyclischen oder eines polycyclischen, aus 2 bzw. 3 benzokondensierten

15 aromatischen Ringen zusammengesetzten heterocyclischen Systems, in das 1 oder 2 stickstoffhaltige, fünf- oder sechsgliedrige ringförmige Strukturelemente mit insgesamt bis zu 4 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen

Heteroatomen einbezogen sind und welches sowohl an den heterocyclischen als auch an den benzokondensierten

20 Bestandteilen jeweils noch 1 bis 3, insgesamt aber höchstens 4 Substituenten aufweisen kann,

wobei solche Substituenten an den eben erwähnten Aryl- oder Heteroarylresten unabhängig voneinander die nachstehende

25 Bedeutung von Z^1 oder Z^2 besitzen und in dieser Hinsicht dann

Z^1 für einen Rest aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl,

C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_5 -Alkoxy-carbonyl, C_2 - C_5 -Alkanoyloxy,

C_2 - C_5 -Alkanoylamino, Carboxy, Carbamoyl,

30 N-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminocarbonyl,

N,N-Di-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminocarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl,

Sulfamoyl, N-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminosulfonyl,

N,N-Di-(C_1 - C_4 -Alkyl)-aminosulfonyl, Sulfo, Chlor, Brom,

Nitro, Cyano, Trifluormethyl und Hydroxy steht, sowie

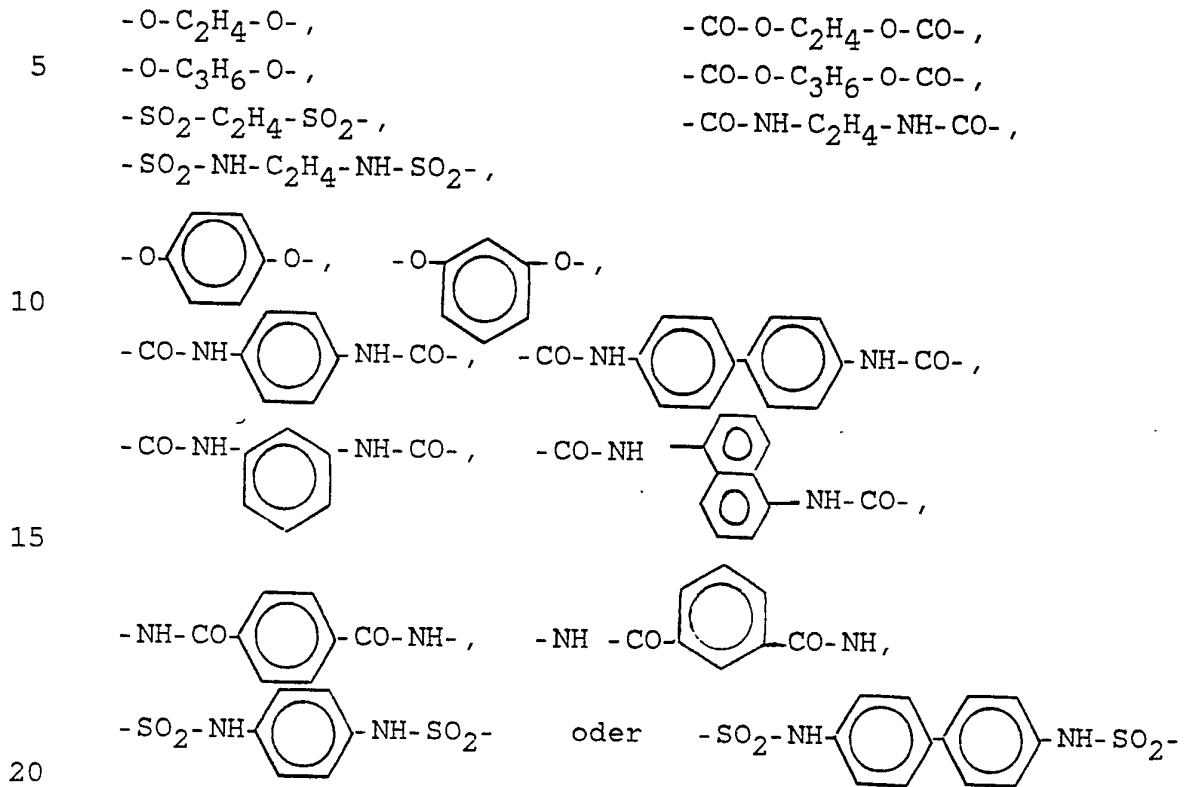
35 Z^2 für einen Rest der Formel Ar-W- steht, in der

W eine direkte Bindung ist oder einer brückenbildenden Gruppierung der Formeln

-O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -S-, -SO₂-, -SO₂-NH-,
-NH-SO₂-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -NH-, -NH-CH₂- oder -N=N-
oder einer Kombination aus mindestens 2 derartigen
bivalenten Gruppierungen entspricht, und das daran
5 gebundene
Ar Phenyl, Naphthyl, oder Phenyl samt ankondensiertem fünf-
oder sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen aromatischen Ring
mit 1 oder 2 zugehörigen, gleichen bzw. verschiedenen
Heteroatomen, oder einen solchen monovalenten Aryl- oder
10 Heteroarylrest Ar mit zusätzlich 1 bis 3 gleichen oder
verschiedenen Substituenten des vorstehend für Z¹
definierten Typs bezeichnet; und

für den Fall von n = 1 das Symbol D
15 einen Arylen- der Heteroarylenrest aus der folgenden Gruppe
umfaßt:
Phenylen, Phenylen mit 1 bis 3 Substituenten, Naphthylen,
oder Naphthylen mit 1 bis 3 Substituenten,
einen bivalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren
20 oder Anthrachinon, der jeweils 1 bis 3 Substituenten
aufweisen kann, und
einen bivalenten Rest auf Basis eines monocyclischen oder
eines polycyclischen, aus 2 bzw. 3 benzokondensierten
aromatischen Ringen zusammengesetzten heterocyclischen
25 Systems, in das 1 oder 2 stickstoffhaltige, fünf- oder
sechsgliedrige ringförmige Strukturelemente mit insgesamt
bis zu 4 zugehörigen, gleichen oder verschiedenen
Heteroatomen einbezogen sind und welches sowohl an den
heterocyclischen als auch an den benzokondensierten
30 Bestandteilen jeweils noch 1 bis 3, insgesamt aber
höchstens 4 Substituenten aufweisen kann,
wobei solche Substituenten an den eben erwähnten Arylen-
oder Heteroarylenresten unabhängig voneinander die obige
Bedeutung von Z¹ oder Z² besitzen,
35 aber weiterhin auch
einen bivalenten Rest der Formel -Ar-V-Ar-, in der

V wie zuvor für W als Bestandteil von Z² identische Bedeutung zukommt oder einer brückenbildenden Gruppierung der Formeln



entspricht, wobei in einem derartigen Brückenglied V gegebenenfalls vorhandene Arylenbestandteile insgesamt noch 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Substituenten des vorstehend für Z¹ definierten Typs aufweisen können, und die beiden daran gebundenen

Ar's unabhängig voneinander jeweils einen bivalenten aromatischen Rest auf Basis eines der oben sonst für monovalentes Ar identischen speziellen Ringsysteme bezeichnen;

X¹ und X² jeweils die dafür aus Anspruch 1 ersichtliche Bedeutung zukommt, in denen dann

R³ am Imidstickstoff einen Rest aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, Acetyl, Phenyl, Naphthyl, Benzyl oder Benzoyl darstellt, wobei die hierin vorhandenen Ringstrukturen jeweils noch 1 bis 2 nichtionogene Substituenten aufweisen können;

und wobei in diesen beiden, wegen ihrer strukturellen
Unterschiede für $n = 0$ oder $n = 1$ abweichenden Fällen der
Ring A oder, unabhängig voneinander, die Ringe A und B
jeweils unsubstituiert sind oder aber bis zu 2 gleiche oder
5 verschiedene Substituenten vom Typ Z^1 aufweisen können.

5. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4
und deren Gemische, dadurch gekennzeichnet, daß in der dort
angegebenen Formel (I)

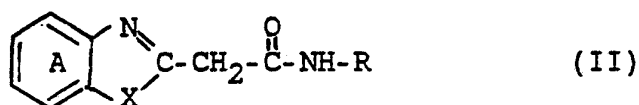
10 für den Fall von $n = 0$ die Symbole D und R^1 sowie
für den Fall von $n = 1$ die Symbole R^1 und R^2
unabhängig voneinander jeweils einen Aryl- oder
Heteroarylrest aus der folgenden Gruppe umfassen:
Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl,yl,
15 einen monovalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren
oder Anthrachinon, und
einen monovalenten Rest von heterocyclischer Struktur auf
Basis von Benzimidazol, Benzimidazol-2-on,
Benzimidazol-2-thion, Benzoxazol, Benzoxazol-2-on,
20 Benzothiazol, Benzothiazol-2-on, Indazol, Benzotriazol,
Indol, Isoindol, Phthalimid, Phthalimid-2-on, Naphthalimid,
Naphthalimid-2-on, Thiazol, Isothiazol, 1,2,4-Thiadiazol,
1,3,4-Thiadiazol, Thiophen, Thionaphthen, Chinolin,
Chinolin-2-on, Chinolin-2,4-dion, Isochinolin, Cinnolin,
25 Chinazolin, Chinazolin-4-on, Chinazolin-2,4-dion,
Phthalazin, Phthalazin-1,4-dion, Chinoxalin,
Chinoxalin-2,3-dion, Carbazol, Phenazin,
Benzimidazo[1,2-a]pyrimid-2-on,
Benzo[e][1,3]oxazin-2,4-dion, Benzo[e][1,4]oxazin-3-on,
30 Benzo[cd]indol-2-on, Benzo[de]isochinolin-1,3-dion und
Dibenzo[a,c]phenazin,
die jeweils noch 1 bis 3 gleiche oder verschiedene
Substituenten, in erster Linie von nichtionogenem Charakter
entsprechend der für Z^1 oder Z^2 aus Anspruch 4
35 ersichtlichen Bedeutung aufweisen können; und

für den Fall von $n = 1$ das Symbol D einen Arylen- oder Heteroarylenrest aus der folgenden Gruppe umfaßt:

- Phenylen, Naphthylen oder Biphenyldiyl,
5 einen bivalenten Rest auf Basis von Biphenylen, Fluoren oder Anthrachinon, und
einen bivalenten Rest von heterocyclischer Struktur auf Basis von Benzimidazol, Benzimidazol-2-on, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzotriazol, Phthalimid, Chinolin,
10 Isochinolin, Chinazolin, Chinazolin-4-on, Chinoxalin, Chinoxalin-2,3-dion, Thionaphthen, Carbazol, 2,2'-Bipyridin, Benzo[e][1,3]oxazin-2,4-dion, Dibenz[*b,d*]thiophen-5,5-dioxid, Thioxanthen-10,10-dioxid, Pyrrolo[3,4-*f*]isoindol,1,3,5,7-tetraon,
15 5H-Phenanthridin-6-on und 4,9-Dihydro-pyrido[2,3,4,5-*lmn*]phenanthridin-5,10-dion,
die jeweils noch 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten, in erster Linie von nichtionogenem Charakter entsprechend der für Z^1 oder Z^2 aus Anspruch 4
20 ersichtlichen Bedeutung aufweisen können, oder eine Kombination aus 2 derartigen, aneinander einfach gebundenen heterocyclischen Resten oder eines davon zusammen mit Phenylen;
25 und wobei X^1 , X^2 , R^3 , A und B jeweils die aus Anspruch 4 ersichtliche Bedeutung zukommt.

6. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und deren Gemische, dadurch gekennzeichnet, daß in der dort
30 angegebenen Formel (I)
n den Wert 0 hat und
 X^1 ein Brückenglied vom Typ -O- oder >NH darstellt,
wobei den Symbolen D und R^1 einschließlich der an D bzw. R^1 sowie am Ring A gegebenenfalls vorhandenen Substituenten Z^1
35 oder Z^2 die dafür aus Anspruch 4 oder 5 ersichtliche Bedeutung zukommt.

7. Verfahren zur Herstellung von nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 definierten Verbindungen der idealisierten allgemeinen Formel (I) und von deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere unterschiedliche Amine der Formel D-NH₂ bzw. Diamine der Formel H₂N-D-NH₂, worin dem Symbol D jeweils die entsprechend Formel (I) dafür aus den vorstehenden Ansprüchen ersichtliche Bedeutung zukommt, diazotiert und unter Kupplung mit 1 Äquivalent einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



oder eines Gemisches mehrerer unterschiedlicher Verbindungen der Formel (II) pro Äquivalent insgesamt reagierender Diazoniumgruppierungen umgesetzt, wobei die Symbole X und R in Formel (II) mit der entsprechend Formel (I) jeweils aus den vorstehenden Ansprüchen ersichtlichen Bedeutung für die Symbole X¹ bzw. X² sowie R¹ bzw. R² identisch sind und der Ring A in gleicher Weise anelliert bzw. substituiert sein kann, wie dort für die Ringe A und B angegeben ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupplung in Gegenwart von wenigstens einer nichtionogenen, anionaktiven oder kationaktiven oberflächenaktiven Substanz, oder unter Zusatz eines natürlichen oder synthetischen Harzes oder Harzderivates oder eines Lack-, Druckfarben- oder Kunststoffadditives vornimmt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Kupplungsprodukte einer thermischen Nachbehandlung in Wasser oder in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Gemisch davon, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck und/oder in Gegenwart von Dispergiermitteln unterzieht.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Kupplungsprodukte, die eine oder mehrere verlackbare saure Gruppen aufweisen, mit Hilfe von Metallionen in Farblacke überführt.
- 5
11. Verwendung von nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 definierten Verbindungen der idealisierten Formel (I) oder von deren Gemischen zum Färben oder Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder
- 10 synthetischer Herkunft.
12. Verwendung nach Anspruch 11 als Farbmittel in feinverteilter Form aus wäßrigen oder wasserhaltigen Systemen zum Färben oder Bedrucken von textilen Substraten
- 15 oder flächenförmigen Gebilden aus Papier.
13. Verwendung nach Anspruch 11 als Farbmittel zum Pigmentieren von verformbaren Kunststoffen in Form plastischer Massen, Schmelzen oder Spinnlösungen.
- 20
14. Verwendung nach Anspruch 11 als Farbmittel für die Zubereitung von Lacken, Dispersionsanstrichfarben oder Druckfarben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00384

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁵ C 09 B 29/32, 35/035, 67/22 // C 09 B 41/00, C 08 K 5/34, C 09 B 63/00, C 08 J 3/20, D 21 H 3/80		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 09 B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	FR, A, 1350546 (BASF) 1964, see claims; examples 1,7-11,25; page 2, left-hand column, paragraph 5 <div style="text-align: center;">---</div>	1-14
A	FR, A, 2309608 (CIBA-GEIGY) 26 November 1976, see claims 1-3,9-13,18,19,21; example 4; table, compounds 6,13 <div style="text-align: center;">---</div>	1-14
A	FR, A, 2090144 (BASF) 14 January 1972, see claims; examples <div style="text-align: center;">---</div>	1-14
A	EP, A, 0158888 (HOECHST) 23 October 1985, see claims; examples; page 4, line 26 - page 9, line 23 <div style="text-align: center;">---</div>	1-14
A	Dyes and Pigments, volume 5, No. 5, May 1984, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, (Great Yarmouth, GB), <div style="text-align: center;">./...</div>	1-14
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
31 May 1991 (31.05.91)		12 July 1991 (12.07.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	<p>M. Rolf et al.: "Neue, hochechte organische Pigmente", pages 189-207, see page 197, paragraphs 3-5; page 199</p> <p>---</p> <p>DE, A, 2632402 (CIBA-GEIGY) 10 February 1977, see claim 1; examples 56,27,18,41-43 (cited in the application)</p> <p>-----</p>	1-14

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

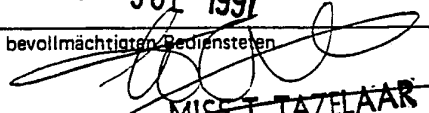
EP 9100384
SA 45212

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 09/07/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 1350546		BE-A- 629648 DE-B- 1250941	
FR-A- 2309608	26-11-76	CH-A- 601436 CA-A- 1071190 DE-A- 2618453 GB-A- 1544981 US-A- 4113718	14-07-78 05-02-80 11-11-76 25-04-79 12-09-78
FR-A- 2090144	14-01-72	DE-A- 2024281	02-12-71
EP-A- 0158888	23-10-85	DE-A- 3412730 JP-A- 60228570 US-A- 4686287	17-10-85 13-11-85 11-08-87
DE-A- 2632402	10-02-77	CH-A- 593954 GB-A- 1521603 US-A- 4064136	30-12-77 16-08-78 20-12-77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 91/00384**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 09 B 29/32, 35/035, 67/22, //C 09 B 41/00, C 08 K 5/34, C 09 B 63/00, C 08 J 3/20, D 21 H 3/80		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 09 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	FR, A, 1350546 (BASF) 1964 siehe Ansprüche; Beispiele 1,7-11,25; Seite 2, linke Spalte, Absatz 5 --	1-14
A	FR, A, 2309608 (CIBA-GEIGY) 26. November 1976 siehe Ansprüche 1-3,9-13,18,19,21; Beispiel 4; Tabelle, Verbindungen 6,13 --	1-14
A	FR, A, 2090144 (BASF) 14. Januar 1972 siehe Ansprüche; Beispiele --	1-14
A	EP, A, 0158888 (HOECHST) 23. Oktober 1985 siehe Ansprüche; Beispiele; Seite 4, Zeile 26 - Seite 9, Zeile 23 -- ./.	1-14
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 31. Mai 1991		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 12 JUL 1991
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  MISS T. TAZELAAR

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Dyes and Pigments, Band 5; Nr. 5, Mai 1984, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, (Great Yarmouth, GB), M. Rolf et al.: "Neue, hochechte organische Pigmente", Seiten 189-207 siehe Seite 197, Absätze 3-5; Seite 199 --	1-14
A	DE, A, 2632402 (CIBA-GEIGY) 10. Februar 1977 siehe Anspruch 1; Beispiele 56,27,18,41-43 in der Anmeldung erwähnt -----	1-14

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9100384
 SA 45212

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 09/07/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A- 1350546		BE-A- 629648 DE-B- 1250941	
FR-A- 2309608	26-11-76	CH-A- 601436 CA-A- 1071190 DE-A- 2618453 GB-A- 1544981 US-A- 4113718	14-07-78 05-02-80 11-11-76 25-04-79 12-09-78
FR-A- 2090144	14-01-72	DE-A- 2024281	02-12-71
EP-A- 0158888	23-10-85	DE-A- 3412730 JP-A- 60228570 US-A- 4686287	17-10-85 13-11-85 11-08-87
DE-A- 2632402	10-02-77	CH-A- 593954 GB-A- 1521603 US-A- 4064136	30-12-77 16-08-78 20-12-77

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82