

Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Ferner betrifft die Erfindung gefärbte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowie deren Verwendung zur Herstellung von gefärbten Formkörpern, insbesondere Fasern und Vliese.

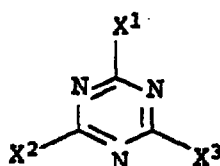
Die EP-A 523485 beschreibt Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, wobei man bei der Herstellung dieser Produkte Zusatzstoffe wie Pigmente oder Farbstoffe in das Reaktionsgemisch geben kann. Nachteilig an dieser unspezifischen Verfahrensweise ist, daß man für manche Anwendungen, insbesondere bei der Faser und Vliesherstellung, inhomogen gefärbte Kondensationsprodukte erhält. Ferner sind nach bisherigen Beobachtungen die zu verspinnenden Lösungen oftmals mit Stippen versetzt, die zu einem Verstopfen der Rohrleitungen und der Düsen führen können.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von gefärbten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gefunden, indem man

(A) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(a) einem substituierten Melamin der Formel I



I,

2

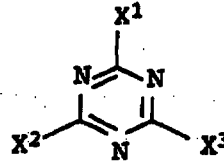
- in der X^1 , X^2 und X^3 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NH_2$, $-NHR^1$ und NR^1R^2 , und X^1 , X^2 und X^3 nicht gleichzeitig $-NH_2$ sind, und R^1 und R^2 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, mit $n = 1$ bis 5, und Amino- C_2 - C_{12} -alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und
- (b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0 wählt,
- (c) einem Pigment oder einem Farbstoff und
- (d) gewünschtenfalls einem unsubstituierten Phenol oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_9 -Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C_1 - C_4 -Alkanen, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole,
- wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und man das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf (a) und (b), zugibt,
- durch intensives Rühren solange dispergiert, bis keine Pigment-agglomerate $\geq 1 \mu m$ mehr vorhanden sind,
- und anschließend
- (B) die in (A) hergestellte Mischung mit Melamin und gewünschtenfalls mit weiterem Phenol, substituiertem Melamin I und Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen versetzt, wobei man die Mengen so wählt, daß das Molverhältnis von Melaminen (Melamin und (a)) zu (b) im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt, daß das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), und daß das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b) vorliegen, und anschließend in an sich bekannter Weise kondensiert.
- Außerdem wurden gefärbte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowie deren Verwendung zur Herstellung von gefärbten Formkörpern, insbesondere Fasern und Vliese, gefunden.

3

In der ersten Stufe (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(a) einem substituierten Melamin der Formel I

5



I,

10

in der X^1 , X^2 und X^3 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NH_2$, $-NHR^1$ und NR^1R^2 , und X^1 , X^2 und X^3 nicht gleichzeitig $-NH_2$ sind, und R^1 und R^2 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl- (oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, mit $n = 1$ bis 5, und Amino- C_2 - C_{12} -alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

15

(b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0, vorzugsweise von 25:1 bis 0, wählt,

20

(c) einem Pigment oder einem Farbstoff und

25

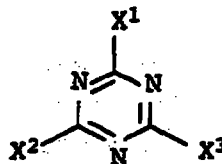
(d) gewünschtenfalls einem unsubstituierten Phenol oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_9 -Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C_1 - C_4 -Alkanen, Di(hydroxy-phenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole, wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und man das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Mol-%, bezogen auf (a) und (b), zugibt, ein, und dispergiert diese Mischung solange durch intensives Rühren, bis keine Pigmentagglomerate $\geq 1 \mu m$ mehr vorhanden sind.

30

35

Als substituierte Melamine der allgemeinen Formel I

40



I,

45

kommen solche in Betracht, in denen X^1 , X^2 und X^3 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NH_2$, $-NHR^1$ und $-NR^1R^2$, wobei X^1 , X^2 und X^3 nicht gleichzeitig $-NH_2$ sind, und R^1 und R^2 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, mit $n = 1$ bis 5, und Amino- C_2 - C_{12} -alkyl.

Als Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl-Gruppen wählt man bevorzugt Hydroxy- C_2 - C_6 -alkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxyisopropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 5-Hydroxy-n-pentyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl, bevorzugt Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxyisopropyl und 4-Hydroxy-n-butyl, besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl und 2-Hydroxyisopropyl.

15 Als Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$ -Gruppen wählt man bevorzugt solche mit $n = 1$ bis 4, besonders bevorzugt solche mit $n = 1$ oder 2 wie 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-2,5-dimethyl-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-1,4-dimethyl-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-1,2,4,5-tetramethyl-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl.

Als Amino- C_2 - C_{12} -alkyl-Gruppen kommen bevorzugt Amino- C_2 - C_8 -alkyl-Gruppen wie 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 5-Aminopentyl, 6-Aminohexyl, 7-Aminoheptyl sowie 8-Aminooctyl, besonders 25 bevorzugt 2-Aminoethyl und 6-Aminohexyl, ganz besonders bevorzugt 6-Aminohexyl, in Betracht.

Für die Erfindung besonders geeignete substituierte Melamine sind folgende Verbindungen: mit der 2-Hydroxyethylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(2-hydroxyethylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazin, mit der 2-Hydroxyisopropylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(2-Hydroxyisopropylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 35 2,4-Di-(2-hydroxyisopropylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazin, mit der 5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(5-hydroxy-3-oxa-pentylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 40 2,4,6-Tris-(5-hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin, mit der 6-Aminohexylamino-Gruppe substituierte Melamine wie 2-(6-Aminohexylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(6-aminohexylamino)-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin oder Gemische dieser Verbindungen, beispielsweise 45 ein Gemisch aus 10 mol-% 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 50 mol-% 2,4-Di-(5-hydroxy-3-oxa-pentylamino)-6-amino-1,3,5-triazin und 40 mol-% 2,4,6-Tris-(5-hydroxy-

3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin.

Formaldehyd setzt man in der Regel als wäßrige Lösung mit einer Konzentration von zum Beispiel 40 bis 50 Gew.-% oder in Form von 5 Formaldehyd liefernden Verbindungen, beispielsweise als oligomeren oder polymeren Formaldehyd in fester Form wie Paraformaldehyd, 1,3,5-Trioxan oder 1,3,5,7-Tetroxocan, ein.

10 Als Phenole eignen sich ein oder zwei Hydroxygruppen enthaltende Phenole wie unsubstituierte oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe aus C₁-C₉-Alkyl und Hydroxy, substituierte Phenole sowie mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierte C₁-C₄-Alkane, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole.

15 Als bevorzugte Phenole kommen in Betracht Phenol, 4-Methylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 4-n-Octylphenol, 4-n-Nonylphenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, besonders bevorzugt Phenol, Resorcin und 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan.

20

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangenden Farbstoffe stammen bevorzugt aus der Klasse der Azo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Methin- oder Azamethin-, Chinophthalon- oder Nitrofarbstoffe. Sie sind entweder frei von ionischen Gruppen

25 oder tragen Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen.

Geeignete Farbstoffe, die frei sind von ionischen Gruppen, werden im folgenden näher beschrieben.

30 Geeignete Azofarbstoffe sind insbesondere Mono- oder Disazofarbstoffe, z.B. solche mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

35 Wichtige Mono- oder Disazofarbstoffe sind beispielsweise solche, deren Diazokomponente sich z.B. von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrrol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

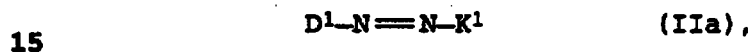
45

6

Besonders zu nennen sind solche Diazokomponenten, die von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyrido-
 5 thiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazol-
 reihe stammen.

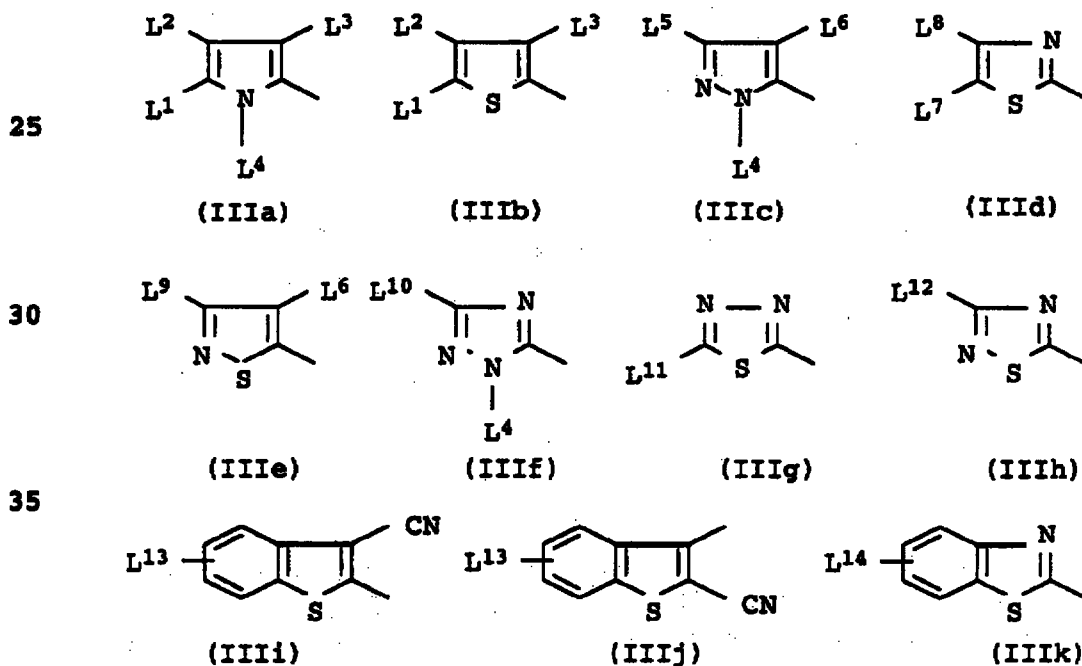
Von Bedeutung sind weiterhin Azofarbstoffe mit einer Kupplungs-
 komponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-,
 10 Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe der Formel IIa

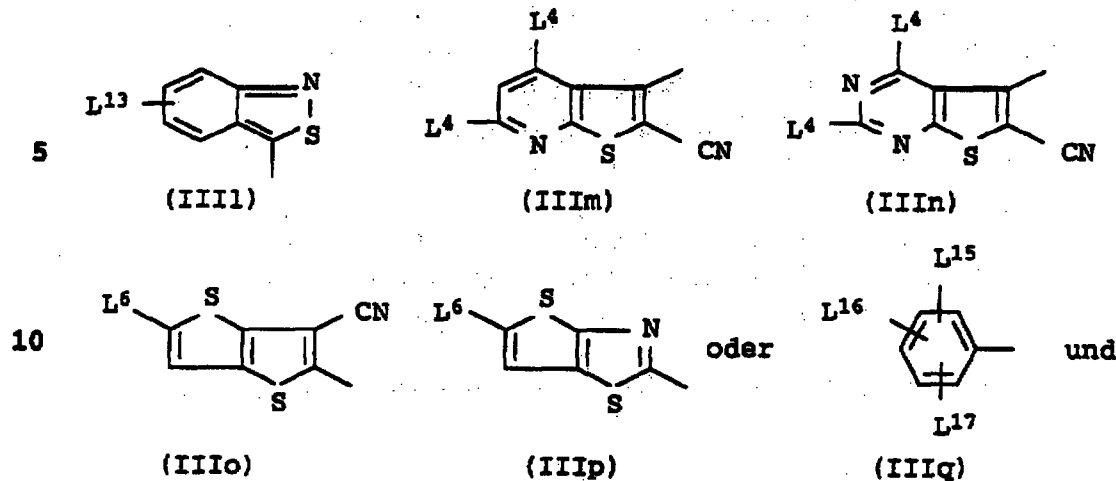


in der

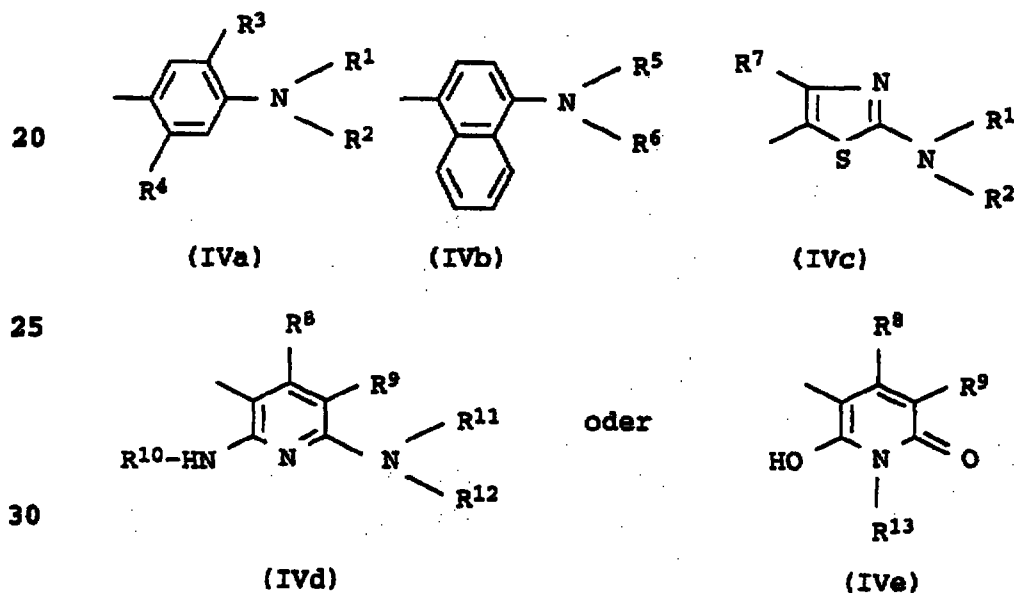
20 D^1 für einen Rest der Formel



7



15 K für Hydroxyphenyl oder einen Rest der Formel



stehen, worin

35

L¹ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die Bedeutung von Hydroxyimino, C₁-C₄-Alkoxyimino oder eines Restes einer CH-aciden Verbindung besitzt,

40

L² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,

45

- L³ Cyano, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Nitro,
- L⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,
- 5 L⁵ C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,
- L⁶ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Thiocyanato oder Halogen,
- 10 L⁷ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die oben genannte Bedeutung besitzt,
- 15 L⁸ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Cyano, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder
- 20 C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,
- L⁹ Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C₁-C₄-Alkylthienyl, Pyridyl oder C₁-C₄-Alkylpyridyl,
- 25 L¹⁰ Phenyl oder Pyridyl,
- L¹¹ Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Dialkylamino,
- 30 L¹² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, 2-Cyanoethylthio oder 2-(C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl)ethylthio,
- 35 L¹³ Wasserstoff, Nitro oder Halogen,
- L¹⁴ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Nitro oder Halogen,
- 40 L¹⁵, L¹⁶ und L¹⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes
- 45 Phenylazo,

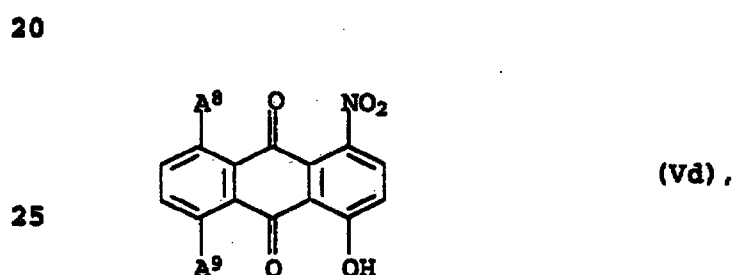
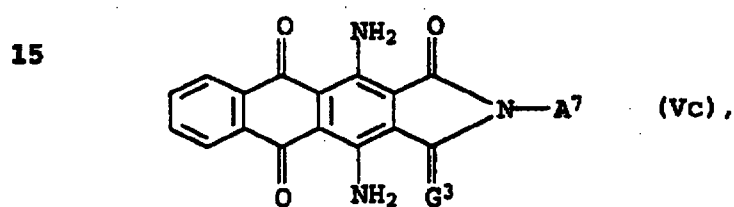
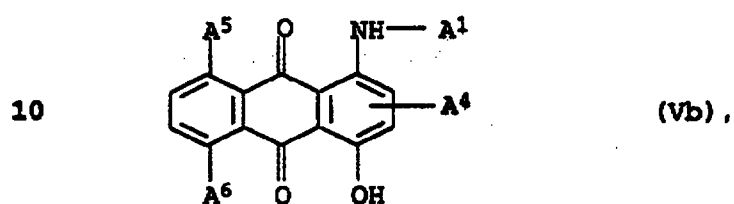
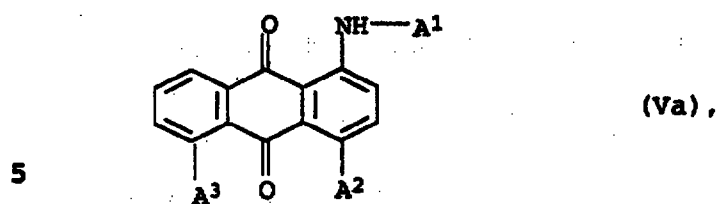
9

- 5 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5 - C_7 -Cycloalkyl oder C_3 - C_6 -Alkenyl,
- R^3 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy,
- 10 R^4 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylsulfonylamino, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkanoylamino oder Benzoylamino,
- 15 R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl,
- R^7 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Thienyl,
- 20 R^8 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl,
- R^9 Cyano, Carbamoyl oder Acetyl,
- 25 R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C_1 - C_8 -Alkanoyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder R^{11} und R^{12} zusammen
- 30 mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, und
- 35 R^{13} Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten.
- Geeignete Anthrachinonfarbstoffe stammen z.B. aus der Klasse der 1-Aminoanthrachinone. Sie gehorchen z.B. der Formel Va, Vb, Vc oder Vd

40

45

10



25

worin

30

A¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

35 A² Hydroxy oder den Rest NH-A¹,

35

A³ Wasserstoff oder Nitro,

A⁴ Halogen, Hydroxyphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl oder ein Rest der Formel

40



45 worin G¹ für Sauerstoff oder Schwefel und G² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen,

11

einer der beiden Reste A⁵ und A⁶ Hydroxy und der andere den Rest

NH-A¹ oder A⁵ und A⁶ jeweils Wasserstoff,

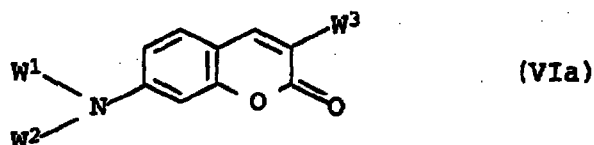
5 A⁷ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist,

einer der beiden Reste A⁸ und A⁹ Hydroxy und der andere Anilin und

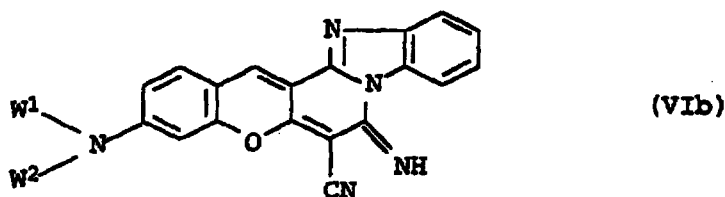
10 G³ . Sauerstoff oder Imino bedeuten.

Geeignete Cumarinfarbstoffe stammen z.B. aus der Klasse der 7-Dialkylaminocumarine. Sie gehorchen z.B. der Formel IVa, IVb oder IVc

15

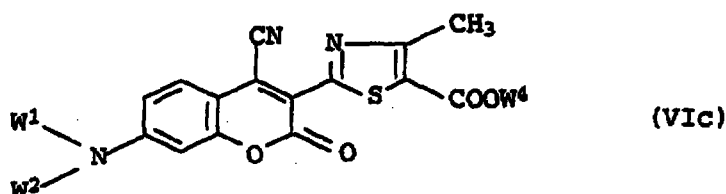


20



25

30



35 worin

W¹ und W² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl,

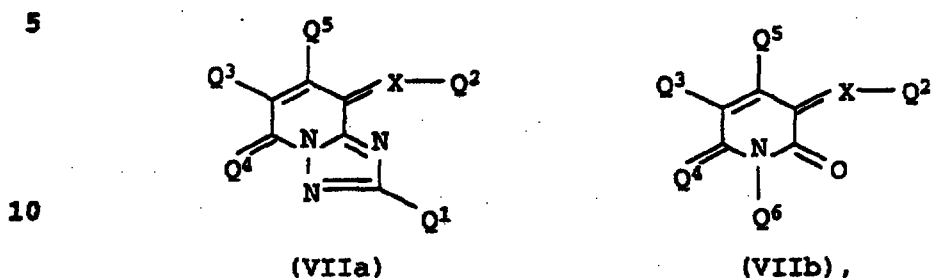
W³ Benzimidazol-2-yl, 5-Chlorbenzoxazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl,
40 4-Hydroxychinazolin-2-yl oder 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl und

W⁴ C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

45

12

Geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe stammen z.B. aus der Klasse der Triazolopyridine oder Pyridine. Sie gehorchen z.B. der Formel VIIa oder VIIb



worin

15 X Stickstoff oder CH,

Q¹ C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hydroxy,

20

Q² einen 5-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Rest,

Q³ Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,

25

Q⁴ Sauerstoff oder einen Rest der Formel C(CN)₂, C(CN)COO^{E1} oder C(COO^{E1})₂, wobei E¹ jeweils für C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, steht,

30

Q⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Q⁶ C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy oder einen Rest der Formel NE²E³, wobei E² und E³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkanoyl, C₁-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, C₅-C₇-Cycloalkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, Pyridylcarbonyl oder Thienylcarbonyl oder E² und E³ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff-

35

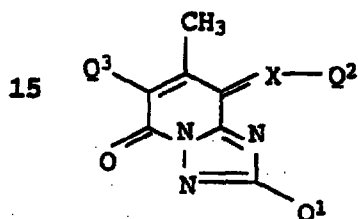
40

45

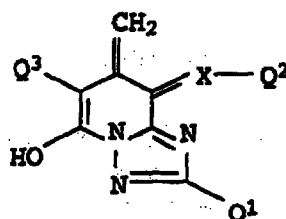
13

atom gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Succin-
imido, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phthal-
imido oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten
heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome
5 enthält, stehen, bedeuten.

Die Farbstoffe der Formel VIIa oder VIIb können in mehreren
tautomeren Formen auftreten, die alle von den Patentansprüchen
umfaßt werden. Beispielsweise können die Verbindungen der
10 Formel VIIa (mit Q⁴ = Sauerstoff und Q⁵ = Methyl) u.a. in folgen-
den tautomeren Formen auftreten:



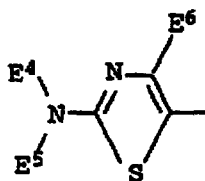
oder



20 Reste Q² können sich z.B. von Komponenten aus Pyrrol-, Thiazol-,
Thiophen- oder Indolreihe ableiten.

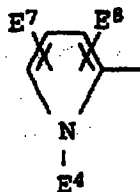
Wichtige Reste Q² sind z.B. solche der Formeln VIIIIa bis VIIId

25

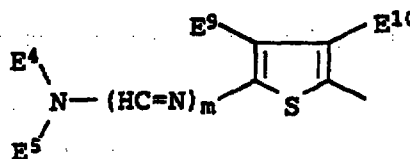


30

(VIIIIa)

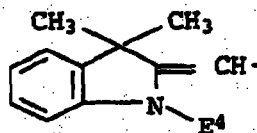


(VIIIIb)



(VIIIIc)

35



(VIIId)

worin

40

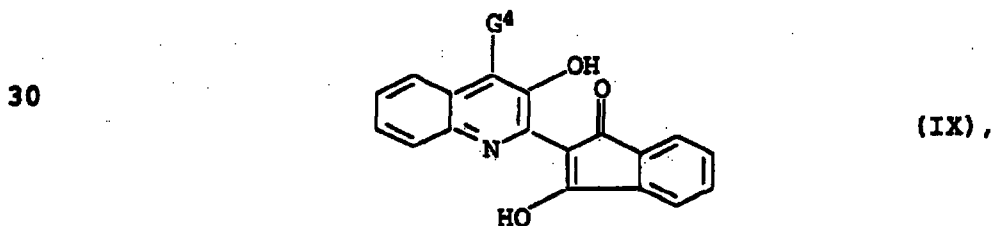
m 0 oder 1,

E⁴ und E⁵ gleich oder verschieden sind und unabhängig vonein-
ander jeweils Wasserstoff oder mit Ausnahme von Hydroxy auch
45 den obengenannten Rest R¹ oder zusammen mit dem sie verbind-
enden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten

heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aufweist,

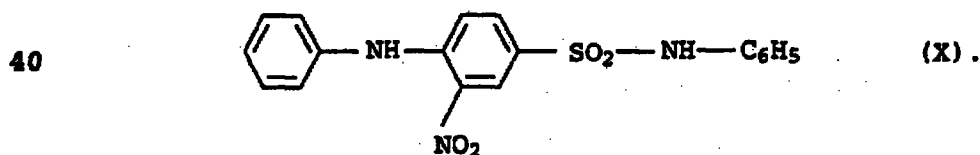
- 5 E⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy oder C₁-C₈-Monoalkylamino,
- 10 E⁷ und E⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkanoyl-amino, C₁-C₈-Alkylsulfonylamino oder C₁-C₈-Mono- oder Dialkyl-aminosulfonylamino,
- 15 E⁹ Cyano, Carbamoyl, C₁-C₈-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und
- 20 E¹⁰ Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-thio, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Thienyl bedeuten.

Besonders geeignete Chinophthalonfarbstoffe weisen einen Chino-
 25 linring auf der in Ringposition 4 entweder unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist. Sie gehorchen z.B. der Formel IX



35 in der G⁴ Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

Ein geeigneter Nitrofarbstoff gehorcht z.B. der Formel X



Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- oder
 45 Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

15

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylreste auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z.B. Cyclohexyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, C₁-C₈-Alkanoyloxy, C₁-C₈-Alkylamino-
5 carbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyloxy, wobei die Alkylkette der beiden letztgenannten Reste gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, Cyclohexyloxy, Phenoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano in Betracht kommen. Die
10 Alkylreste weisen dabei in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, so sind, sofern nicht anders vermerkt, solche Alkylreste bevorzugt, die
15 durch 1 bis 4 Sauerstoffatome, insbesondere 1 bis 2 Sauerstoffatome, in Etherfunktion unterbrochen sind.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenyl- oder Pyridylreste auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht
20 anders vermerkt, z.B. C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom, Nitro oder Carboxyl in Betracht kommen. Die Phenyl- oder Pyridylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

25 Es folgen beispielhafte Aufzählungen für die Reste in den Formeln II bis IV.

Reste L², L⁴, L⁵, L⁸, L⁹, L¹¹, L¹², L¹⁵, L¹⁶, L¹⁷, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹² und R¹³ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Iso-
30 propyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste L⁹ sind weiterhin z.B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

35 Reste L², L⁸, L⁹ und L¹¹ sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.

Reste L² und L⁸ sind weiterhin z.B. Phenylthio, 2-Methylphenyl-
40 thio, 2-Methoxyphenylthio oder 2-Chlorphenylthio.

Reste L², L⁸, L¹⁵, L¹⁶, L¹⁷, R³ und R⁴ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy
45 oder 2-Methylpentyloxy.

16

Reste L⁶ sind, wie weiterhin auch Reste L², L⁸, L¹³, L¹⁴, L¹⁵, L¹⁶ und L¹⁷, z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste L⁷ sind, wie weiterhin auch Reste L¹, L², L⁸, L¹⁵, L¹⁶, L¹⁷,
5 R¹⁰, R¹¹ und R¹², z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.

10

Reste L³ sind, wie weiterhin auch Reste L⁶, L⁷, L⁸, L¹⁴, L¹⁵, L¹⁶ und L¹⁷, z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

15

Reste L¹⁵, L¹⁶ und L¹⁷ sind weiterhin z.B. 2-Phenoxyethoxycarbonyl, 2- oder 3-Phenoxypropoxycarbonyl, 2- oder 4-Phenoxybutoxycarbonyl, Phenylazo, 4-Nitrophenylazo oder 2,4-Dinitro-6-bromphenylazo.

20

Reste L² und L⁸ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 5-Methoxypentyl-
oxy, 5-Ethoxypentyl-
oxy, 6-Methoxyhexyloxy, 6-Ethoxyhexyloxy,

25 Benzyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Reste L¹¹ sind weiterhin z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino oder N-Methyl-N-ethylamino.

30

Reste L¹² sind weiterhin z.B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.

Reste R¹, R², R¹¹, R¹² und R¹³ sind weiterhin z.B. Cyclopentyl,

35 Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Reste L⁹ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methyl-

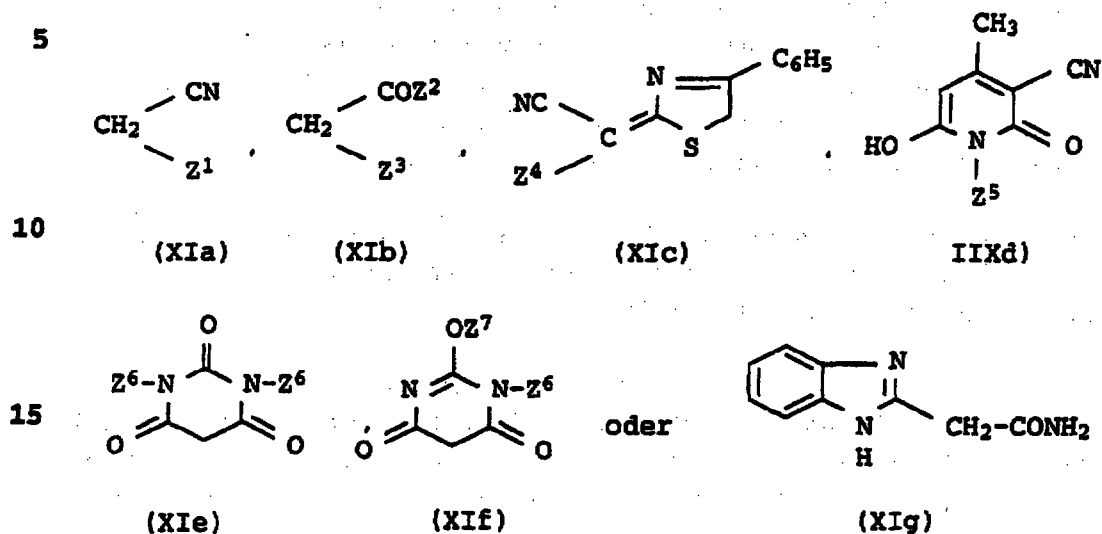
40 pyridyl.

Reste L¹, L⁶ und L⁷ sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

45

17

Wenn L^1 oder L^7 für den Rest $-CH=T$ stehen, worin T sich von einer CH-aciden Verbindung H_2T ableitet, können als CH-acide Verbindungen H_2T z.B. Verbindungen der Formel



20 in Betracht kommen, wobei

- 25 Z^1 Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthia-
 30 zol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl,
- 35 Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy,
- Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Phenyl-carbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,
- 40 Z^4 Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl,
- Z^5 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl,
- 45 Z^6 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl und
- Z^7 C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten.

Dabei ist der Rest, der sich von Verbindungen der Formel XIa, XIb
 45 oder XIc ableitet, worin Z^1 Cyano, C_1 - C_4 -Alkanoyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl,

C₁-C₄-Alkoxy oder C₃-C₄-Alkenyloxy, Z³ C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₃-C₄-Alkenyloxycarbonyl und Z⁴ Cyano bedeuten, hervorzuheben.

Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest der sich von
5 Verbindungen der Formel XIa, XIb oder XIc ableitet, worin Z¹ Cyano, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₃-C₄-Alkenyloxycarbonyl, Z² C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkenyloxy, Z³ C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₃-C₄-Alkenyloxycarbonyl und Z⁴ Cyano bedeuten.

- 10 Reste R¹⁰, R¹¹ und R¹² sind weiterhin z.B. Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 4,6-Dioxaundecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 4,7,10-Trioxaundecyl oder 4,7,10-Trioxadodecyl.
- 15 Reste R¹, R², R¹⁰, R¹¹ und R¹² sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-Isobutoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 1-Methoxyprop-2-yl, 2- oder 3-Ethoxypropyl oder 2- oder 3-Propoxypropyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxaoctyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl,
20 4-Hydroxybutyl, 2-Cyclohexyloxyethyl, 2- oder 3-Cyclohexyloxypropyl, 2- oder 4-Cyclohexyloxybutyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Butoxycarbonylpropyl,
25 4-Methoxycarbonylbutyl, 4-Ethoxycarbonylbutyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 4-Cyanobutyl, 2-Cyclohexylethyl, 2- oder 3-Cyclohexylpropyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl oder
30 But-3-en-1-yl.

Wenn die Reste R¹¹ und R¹² zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome
35 enthält, bedeuten, so kommen dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Thiomorpholinyl-S,S-dioxid, Piperazinyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazinyl, wie N-Methyl- oder N-Ethylpiperazinyl, in Betracht.

40 Reste R¹⁰, R¹¹ und R¹² sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorbenzoyl.

45 Es folgen beispielhafte Aufzählungen für die Reste in den Formeln Va bis Vd.

19

Geeignete Reste A¹ und A⁷ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

5

Reste A⁷ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl oder 3,6,9-Trioxaundecyl.

15 Reste A¹ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl oder 2,4-Dimethoxyphenyl.

20

Reste A⁴ sind z.B. Fluor, Chlor, Brom, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl oder 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl.

Reste G² sind z.B. Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl, Butylsulfamoyl, Pentylsulfamoyl, Hexylsulfamoyl, Heptylsulfamoyl, Octylsulfamoyl oder 4-Oxaheptylsulfamoyl.

Es folgen beispielhaft Aufzählungen für die Reste in den
30 Formeln VIa bis VIc.

Geeignete Reste W¹, W² und W⁴ z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

35 Reste W⁴ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

Es folgen beispielhafte Aufzählungen für die Reste in den
40 Formeln VIIa und VIIb.

Geeignete Reste Q¹, Q⁵, Q⁶, E¹, E², E³, E⁴, E⁵, E⁶, E⁷, E⁸ und E¹⁰ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

45

20

Reste Q¹, Q⁶, E¹, E², E³, E⁴, E⁵, E⁶, E⁷ und E⁸ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

5 Reste Q¹, E² und E³ sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl oder Dodecyl.

Reste Q¹ sind weiterhin z.B. Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl
10 (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436.), 2-Methoxycarbonyl-
15 ethyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 3-Benzoyloxypropyl, Phenoxy-methyl, 6-Phenoxy-4-oxahexyl, 8-Phenoxy-4-oxaoctyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Carboxylphenyl.

Reste Q¹ und E¹ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl,
20 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl,
25 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl oder 4,8-Dioxadecyl.

Reste Q¹ sind weiterhin z.B. 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl, 11-Oxahexadecyl, 13-Butyl-11-oxa-
30 heptadecyl oder 4,11-Dioxapentadecyl.

Reste Q³, E², E³ und E⁹ sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

35 Reste E⁹ sind weiterhin z.B. Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl oder N-Methyl-N-butylcarbamoyl.

40

Reste E⁷, E⁸ und E¹⁰ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

Reste E¹⁰ sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio,
45 Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio oder sec-Butylthio.

21

Reste Q¹, E², E³ und E¹⁰ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl oder 2,4-Dimethoxyphenyl.

Reste Q¹, E² und E³ sind weiterhin z.B. 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2-Butoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl oder 2- oder 3-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl.

Reste E² und E³ sind weiterhin z.B. Pyridyl, 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl, 2-, 3- oder 4-Methoxypyridyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclohexylsulfonyl, Cycloheptylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Tolylsulfonyl, Pyridylsulfonyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl, Thien-2-ylcarbonyl, Thien-3-ylcarbonyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

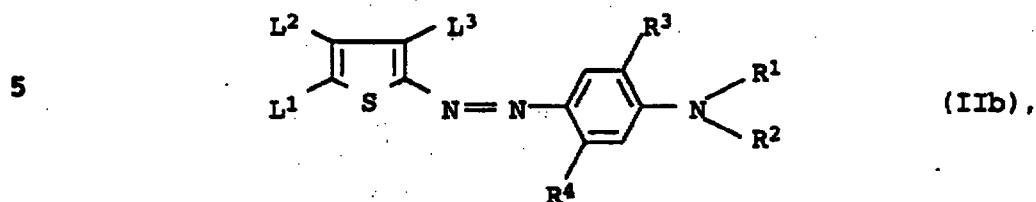
Wenn E² und E³ oder E⁴ und E⁵ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aufweist, bedeuten, so können dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazinyl in Betracht kommen.

Besonders geeignete Monoazofarbstoffe sind solche der Formel IIa, in der D¹ einen Rest der Formel IIIb bedeutet.

Besonders geeignete Monoazofarbstoffe sind weiterhin solche der Formel IIa, in der K¹ einen Rest der Formel IVa oder IVd bedeutet.

22

Besonders hervorzuheben sind Monoazofarbstoffe der Formel IIb



10 in der

- L¹ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die Bedeutung eines Restes einer CH-aciden Verbindung besitzt,
- 15 L² C₁-C₆-Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxy,
- L³ Cyano, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Nitro,
- 20 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl,
- 25 R³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy und
- R⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyl-amino oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkanoylamino
- 30 bedeuten.

Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen der Formel VIIa oder VIIb, worin R⁵ Methyl bedeutet.

- 35 Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa oder VIIb, worin Q⁵ Cyano bedeutet.

Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa oder VIIb, worin Q⁴ Sauerstoff bedeutet.

- 40 Besonders geeignete Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VII, in der X Stickstoff bedeutet.

Besonders geeignete Methinfarbstoffe gehorchen weiterhin der

45 Formel VII, in der X CH bedeutet.

23

Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa oder VIIb, worin Q^2 einen Rest aus der Pyrrol-, Thiazol-, oder Thiophenreihe bedeutet.

- 5 Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIa, worin Q^1 C_1 - C_{12} -Alkyl, das gegebenenfalls durch C_1 - C_6 -Alkanoyloxy, C_1 - C_8 -Alkoxycarbonyl, deren Alkylkette jeweils durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkylphenyl substituiert
10 ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, bedeutet.

- Besonders geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe gehorchen weiterhin der Formel VIIb, worin Q^6 einen Rest der Formel NE^2E^3
15 bedeutet, wobei E^2 und E^3 unabhängig voneinander jeweils für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{12} -Alkanoyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzoyl oder E^2 auch für Wasserstoff stehen.

- Besonders hervorzuheben sind Methin- oder Azamethinfarbstoffe der
20 Formel VIIb, worin Q^6 einen Rest der Formel NE^2E^3 bedeutet, wobei E^2 und E^3 unabhängig voneinander jeweils für C_1 - C_8 -Alkanoyl oder Benzoyl oder E^2 auch für Wasserstoff stehen.

- Weiterhin besonders hervorzuheben sind Methin- oder Azamethin-
25 farbstoffe der Formel VIIa worin Q^1 Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkoxycarbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzyl oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl bedeutet.

- 30 Weiterhin besonders hervorzuheben sind Methin- oder Azamethinfarbstoffe der Formel VIIa oder VIIb, worin Q^2 einen Rest der obengenannten Formel VIIa oder VIIc, dabei insbesondere VIIa, bedeutet, wobei

- 35 E^4 und E^5 unabhängig voneinander für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkanoyloxyalkyl oder Alkoxycarbonylalkyl, wobei diese Reste jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen, Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Benzyl oder
40 gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl,

- E^6 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Thienyl,

- 45 E^9 für Cyano,

E¹⁰ für Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Thienyl und

5 n für 0 stehen.

Besonders geeignete Chinophthalonfarbstoffe gehorchen der Formel IX in der G⁴ Wasserstoff oder Brom bedeutet.

10 Die Monoazofarbstoffe der Formel IIa sind an sich bekannt und in großer Zahl beschrieben, z.B. in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972, oder in der EP-A-201 896.

15 Die Anthrachinonfarbstoffe der Formel Va bis Vc sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in D.R. Waring, G. Hallas "The Chemistry and Application of Dyes", Seiten 107 bis 118, Plenum Press, New York, London, 1990, beschrieben.

20 Die Cumarinfarbstoffe der Formel VIa bis VIc sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seite 469, beschrieben.

Die Methin- oder Azamethinfarbstoffe der Formel VIIa und VIIb
25 sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in der US-A-5 079 365 sowie WO-A-9219684 beschrieben.

Die Chinophthalonfarbstoffe der Formel IX sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in der EP-83 553 beschrieben.

30

Der Nitrofarbstoff der Formel X ist unter der Bezeichnung C.I. Disperse Yellow 42 (10 338) gebräuchlich.

Geeignete Farbstoffe, die Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen
35 aufweisen, werden im folgenden näher beschrieben. Dabei handelt es sich insbesondere um Azo- oder Anthrachinonfarbstoffe.

Bei den Azofarbstoffen sind Mono- oder Disazofarbstoffe, die auch metallisiert sein können, hervorzuheben, insbesondere solche, die
40 1 bis 6 Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Wichtige Azofarbstoffe sind z.B. solche, deren Diazokomponente sich von einem Anilin- oder Aminonaphthalin ableitet.

25

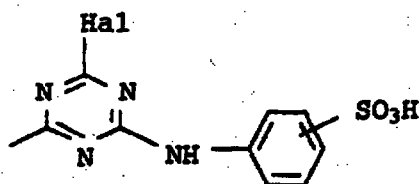
Wichtige Azofarbstoffe sind weiterhin z.B. solche, deren Kupplungskomponente sich von einem Anilin-, Naphthalin-, Pyrazolon, Aminopyrazol, Diaminopyridin, Pyridon oder Acylacetylid ableitet.

5

Zu nennen sind beispielsweise metallfreie oder metallisierte (Metallkomplexe) Azofarbstoffe aus der Phenyl-azo-naphthalin-, Phenyl-azo-1-phenylpyrazol-5-on-, Phenyl-azo-benzol-, Naphthyl-azo-benzol-, Phenyl-azo-aminonaphthalin-, Naphthyl-azo-naphthalin-, Naphthyl-azo-1-phenylpyrazol-5-on-, Phenyl-azo-pyridon-, Phenyl-azo-aminopyridin-, Naphthyl-azo-pyridon-, Naphthyl-azo-aminopyridin- oder Stilbyl-azo-benzolreihe.

Die Azofarbstoffe können zusätzlich auch noch eine reaktive Gruppe, z.B. den Rest der Formel

20



aufweisen, der über eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe entweder an die Diazo- oder Kupplungskomponente geknüpft ist.

25

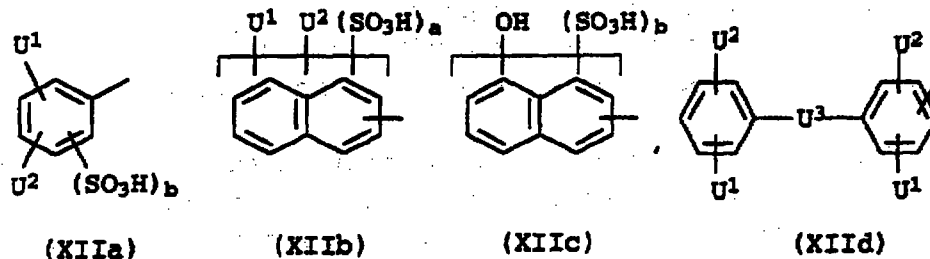
Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe der Formel IIc



30

in der D^2 für einen Rest der Formel

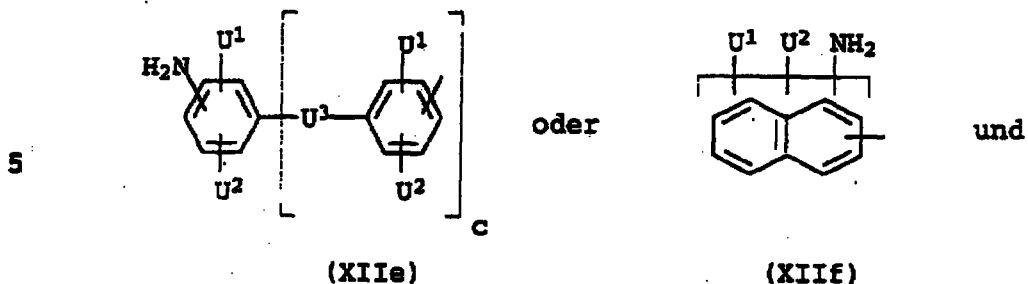
35



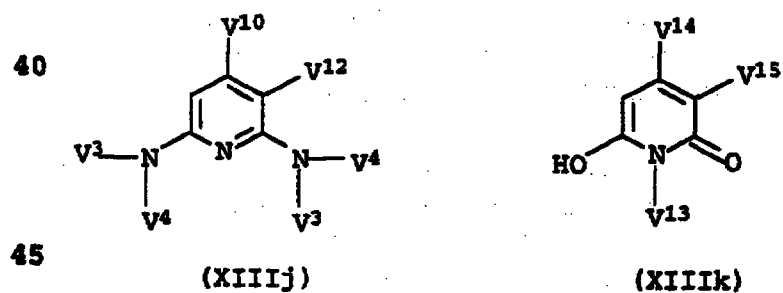
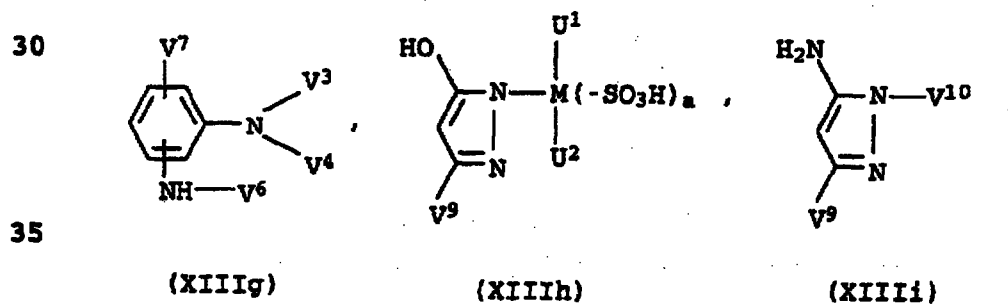
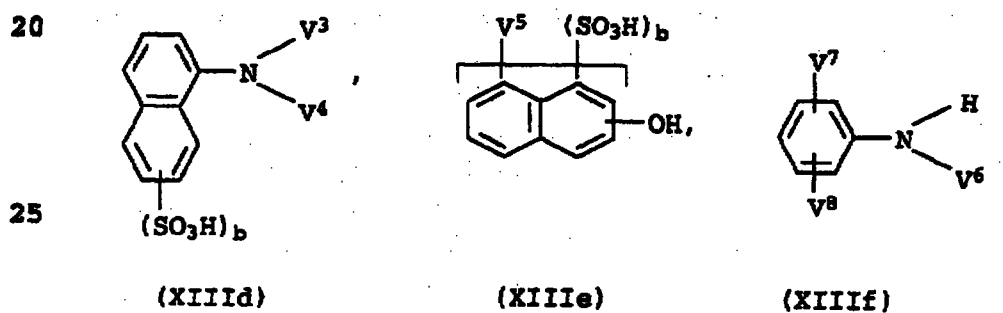
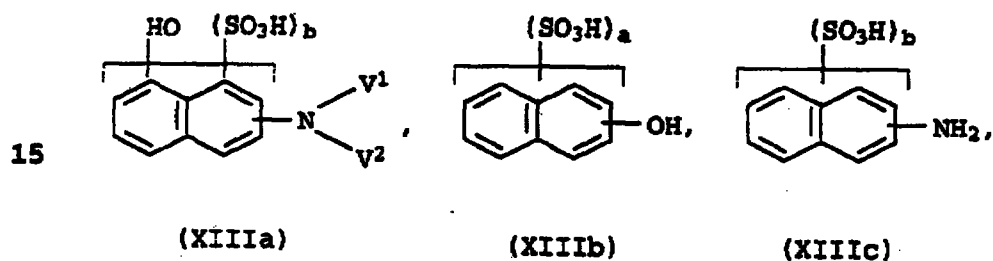
40

45

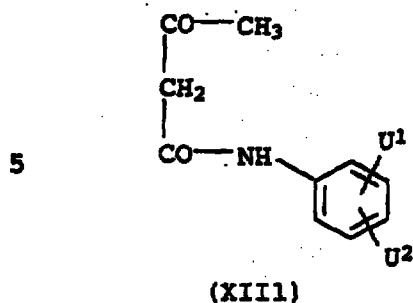
26



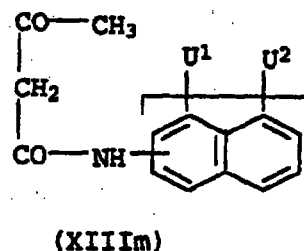
10 K² für einen Rest der Formel



27



oder



10

stehen, worin

- a 0, 1, 2 oder 3,
 b 0, 1 oder 2,
 15 c 0 oder 1,

20 U^1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl,

25 U^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamino, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylsulfamoyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Phenoxy,

30 U^3 eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe -NHCO-, NH-CO-NH-, -CONH-, -CO-, -NHSO₂-, -SO₂NH-, -SO₂-, -CH=CH-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-, -NH-, oder -N=N-,

V^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

35 V^2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, das durch C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Brom oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

40 V^3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann,

45 V^4 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, Benzyl oder Phenyl, das durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

28

- V⁵ C₁-C₆-Alkylureido, Phenylureido, das durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, C₁-C₆-Alkanoylamino, das durch Hydroxysulfonyl oder Chlor substituiert sein kann, Cyclohexanoylamino, Benzoylamino, das durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, oder Hydroxy,
- V⁶ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, das durch Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Phenoxy oder C₁-C₄-Alkanoyloxy substituiert sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl, Hydroxysulfonylphenyl, C₁-C₄-Alkanoyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl oder Cyclohexylcarbamoyl,
- V⁷ Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom, Hydroxysulfonyl, Acetylamino, Amino, Ureido, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Dimethylaminosulfonylamino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino,
- V⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Hydroxysulfonyl, Chlor oder Brom,
- M den Rest eines Benzol- oder Naphthalinrings,
- V⁹ Methyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl,
- V¹⁰ C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl, Carboxyl, Acetyl, Acetylamino, Methylsulfonyl, Sulfamoyl oder Carbamoyl substituiert ist,
- V¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Methoxy, Ethoxy oder Cyano substituiert sein kann,
- V¹² Wasserstoff, Methyl, Hydroxysulfonylmethyl, Hydroxysulfonyl, Cyano oder Carbamoyl,
- V¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das durch Phenyl, Hydroxysulfonylphenyl, Hydroxy, Amino, Methoxy, Ethoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamino, Benzoylamino oder Cyano substituiert sein kann, Cyclohexyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Benzoylamino, Acetylamino, Methyl, Methoxy, Cyano oder Chlor substituiert ist, oder Amino, das durch Phenyl, C₁-C₄-Alkyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert ist,

- V¹⁴ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Cyano, Acetyl, Benzoyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Carbamoyl oder Hydroxysulfonylmethyl und
- 5 V¹⁵ Wasserstoff, Chlor, Brom, Acetylamin, Amino, Nitro, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Acetyl, Benzoyl, Carbamoyl, Cyano oder Hydroxysulfonylmethyl bedeuten,
- 10 mit der Maßgabe, daß mindestens eine Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppe im Molekül vorhanden ist.
- Aromatische Amine, die sich als Diazokomponenten eignen und sich von der Formel XIIa, XIIb, XIIc oder XIId ableiten,
- 15 sind beispielsweise Anilin, 2-Methoxyanilin, 2-Methylanilin, 4-Chlor-2-aminoanisol, 4-Methylanilin, 4-Methoxyanilin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,4-Dimethylanilin, 2,5-Diethoxyanilin, 2-Chloranilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 2,5-Dichloranilin, 4-Chlor-2-nitro-
- 20 anilin, 4-Chlor-2-methylanilin, 3-Chlor-2-methylanilin, 4-Chlor-2-aminotoluol, 4-Phenylsulfonylanilin, 2-Ethoxy-1-naphthylamin, 1-Naphthylamin, 2-Naphthylamin, 4-Methylsulfonylanilin, 2,4-Dichloranilin-5-carbonsäure, 2-Aminobenzoessäure, 4-Aminobenzoessäure, 3-Aminobenzoessäure, 3-Chloranilin-6-carbonsäure, Anilin-2-
- 25 oder -3- oder -4-sulfonsäure, Anilin-2,5-disulfonsäure, Anilin-2,4-disulfonsäure, Anilin-3,5-disulfonsäure, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure, 2-Aminoanisol-5-sulfonsäure, 2-Ethoxyanilin-5-sulfonsäure, 2-Ethoxyanilin-4-sulfonsäure, 4-Hydroxysulfonyl-2-aminobenzoessäure, 2,5-Dimethoxyanilin-4-sulfonsäure, 2,4-Di-
- 30 methoxyanilin-5-sulfonsäure, 2-Methoxy-5-methylanilin-4-sulfonsäure, 4-Aminoanisol-3-sulfonsäure, 4-Aminotoluol-3-sulfonsäure, 2-Aminotoluol-5-sulfonsäure, 2-Chloranilin-4-sulfonsäure, 2-Chloranilin-5-sulfonsäure, 2-Bromanilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dichloranilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dimethylanilin-3- oder -4-sulfon-
- 35 säure, 3-Acetylaminoanilin-6-sulfonsäure, 4-Acetylaminoanilin-2-sulfonylsäure, 1-Aminonaphthalin-3-, -4-, -5-, -6- oder -7-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,7-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Naphthylamin-5-, -6- oder -8-sulfonsäure, 2-Amino-
- 40 naphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, 2-Aminophenol-5-sulfonsäure,
- 45 3-Aminophenol-6-sulfonsäure, 1-Hydroxy-2-aminonaphthalin-5,8- oder -4,6-disulfonsäure, 4-Aminodiphenylamin, 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-3-sulfonsäure,

- 4-(2'-Methylphenylazo)-2-methylanilin, 4-Aminoazobenzol,
 4'-Nitrophenylazo-1-aminonaphthalin, 4-(6'-Hydroxysulfonyl-
 naphthylazo)-1-aminonaphthalin, 4-(2',5'-Dihydroxysulfonylphenyl-
 azo)-1-aminonaphthalin, 4'-Amino-3'-methyl-3-nitrobenzophenon,
 5 4-Aminobenzophenon, 4-(4'-Aminophenylazo)benzolsulfonsäure,
 4-(4'-Amino-2'- oder 3'-methoxyphenylazo)benzolsulfonsäure oder
 2-Ethoxy-1-naphthylamin-6-sulfonsäure.

- Aromatische Diamine, die sich als Tetrazokomponenten eignen und
 10 sich von der Formel XIIe oder XII f ableiten, sind beispielsweise
 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diamin-
 obenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-
 benzol, 1,4-Diamino-2-methoxybenzol, 1,3-Diamino-4-methylbenzol,
 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methylbenzol,
 15 1,6-Diaminonaphthalin-4-sulfonsäure, 2,6-Diaminonaphthalin-
 4,8-disulfonsäure, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodi-
 phenylsulfon, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 2,7'-Di-
 aminodiphenylsulfon, 2,7'-Diaminodiphenylsulfon-4,5-disulfon-
 säure, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitrobenzo-
 20 phenon, 3,3'-Diamino-4,4'-dichlorbenzophenon, 4,4'- oder
 3,3'-Diaminodiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenyl,
 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-, -3,3'-dimethyl-, -2,2'-dimethyl-,
 -2,2'-dichlor- oder -3,3'-diethoxydiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-
 dimethyl-6,6'-dinitrodiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'- oder
 25 -3,3'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-, -3,3'-dimethoxy
 oder -2,2'-dimethoxydiphenyl-6,6'-disulfonsäure, 4,4'-Di-
 amino-2,2', 5,5'-tetrachlordiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-
 diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'-dichlor-5,5'-dimethoxydiphenyl,
 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'- oder -3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Di-
 30 amino-3,3'-dimethyldiphenyl-5,5'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-
 2-nitrodiphenyl, 4,4'-Diamino-3-ethoxy- oder -3-hydroxysulfonyl-
 diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenyl-5-sulfonsäure, 4,4'-
 Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan,
 4,4'-Diamino-2,2', 3,3'-tetramethyldiphenylmethan, 4,4'-Diamino-
 35 diphenylethan, 4,4'-Diaminostilben oder 4,4'-Diaminodiphenyl-
 methan-3,3'-dicarbonsäure.

- Reste K² sind z.B. Aniline, wie o- oder m-Toluidin, o- oder
 m-Anisidin, Kresidin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin,
 40 m-Aminoacetanilid, 3-Amino-4-methoxyacetanilid, 3-Amino-4-methyl-
 acetanilid, m-Aminophenylharnstoff, N-Methylanilin, N-Methyl-m-
 toluidin, N-Ethylanilin, N-Ethyl-m-toluidin, N-(2-Hydroxy-
 ethyl)anilin oder N-(2-Hydroxyethyl)-m-toluidin.

- 45 Reste K² sind weiterhin z.B. Naphtholsulfonsäuren, wie
 1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure,
 1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure,

31

- 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure,
 2-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure,
 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure,
 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure,
 5 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-
 3,6-disulfonsäure, 2,6-Dihydroxynaphthalin-8-sulfonsäure oder
 2,8-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure.

- Reste K² sind weiterhin z.B. Naphthylamine, wie 1-Naphthylamin,
 10 N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Ethyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-
 naphthylamin, 1-Naphthol, 2-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin,
 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin oder
 2,7-Dihydroxynaphthalin.

- 15 Reste K² sind weiterhin z.B. Aminonaphthalinsulfonsäuren, wie
 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure,
 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure,
 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure oder 2-Naphthyl-
 amin-6,8-disulfonsäure.

20

- Reste K² sind weiterhin z.B. Aminonaphtholsulfonsäuren, wie
 1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaph-
 thalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfon-
 säure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-
 25 8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxy-
 naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-
 sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-
 hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxy-
 30 naphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-
 4,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-
 disulfonsäure, 1-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure,
 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Methylamino-
 8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure oder 2-(3'- oder 4'-Hydroxy-
 35 sulfonylphenyl)amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure.

- Reste K² sind weiterhin z.B. Pyrazolone, wie 1-Phenyl-,
 1-(2'-Chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxyphenyl)-, 1-(2'-Methylphenyl)-,
 1-(1',5'-Dichlorphenyl)-, 1-(2',6'-Dichlorphenyl)-,
 40 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-methylphenyl)-,
 1-(2'-Methoxy-5'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-Dihydroxy-
 sulfonylphenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(3'-Hydroxysulfonyl-
 phenyl)-, 1-(4'-Hydroxysulfonylphenyl)- oder 1-(3'-Sulfamoyl-
 phenyl)-3-carboxypyrazol-5-on, 1-(3'- oder 4'-Hydroxysulfonyl-
 45 phenyl)-, 1-(2'-Chlor-4'- oder -5'-hydroxysulfonylphenyl)-,
 1-(2'-Methyl-4'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-Dichlor-
 phenyl)-, 1-(4',8'-Dihydroxysulfonyl-1-naphthyl)-, 1-(6'-Hydroxy-

32

sulfonylnaphth-1-yl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-Phenylpyrazol-5-on-3-carbonsäureethylester, Pyrazol-5-on-3-carbonsäureethylester oder Pyrazol-5-on-3-carbonsäure.

- 5 Reste K² sind weiterhin z.B. Aminopyrazole, wie 1-Methyl-, 1-Ethyl-, 1-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-Benzyl- oder 1-Phenyl-5-aminopyrazol, 1-(4-Chlorphenyl)- oder 1-(4'-Methylphenyl)-5-aminopyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol.
- 10 Reste K² sind weiterhin z.B. Pyridone, wie 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-Phenyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-on, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-5-acetylpyrid-6-on, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-cyanopyrid-6-on, 1,4-Dimethyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-cyanopyridin, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-carbamoylpyridin, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-methylsulfonylpyrid-6-on oder 1-Carboxymethyl-2-hydroxy-4-ethyl-5-phenylsulfonylpyrid-6-on.

Anstelle der Azofarbstoffe der Formel IIc können im erfindungsgemäßen Verfahren auch die entsprechenden Metallkomplexfarbstoffe zur Anwendung gelangen.

- Als komplexierende Metalle kommen dabei insbesondere Kupfer, Kobalt, Chrom, Nickel oder Eisen in Betracht, wobei Kupfer, Kobalt oder Chrom bevorzugt sind. Besonders zu nennen sind
- 30 symmetrische oder unsymmetrische 1:1- oder 1:2-Chromkomplexe. Dabei befinden sich die metallisierten Gruppen in den vorstehend genannten Azofarbstoffen vorzugsweise jeweils in ortho-Stellung zur Azogruppe, z.B. in Form von o,o-Dihydroxy-, o-Hydroxy-o'-carboxy-, o-Carboxy-o'-amino- oder o-Hydroxy-o'-amino-azogruppierungen.

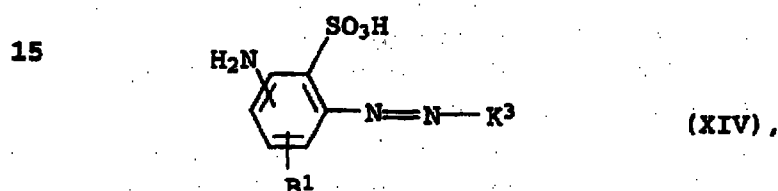
- Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel IIc, in der D² für einen Rest der Formel XIIa, XIIb, XIIc, XIId, XIIe oder XIIIf steht, worin U¹ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Hydroxy
- 40 oder Chlor, U² Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamo oder Chlor und U³ die Gruppe -CO-, -SO₂-, -CH=CH-, -CH₂-CH₂-, -CH₂- oder -N=N- bedeuten.

33

Bevorzugt sind weiterhin Farbstoffe der Formel IIc, in denen sich der Rest K^2 von Kupplungskomponenten ableitet, die Sulfonsäuren- und/oder Carboxylgruppen aufweisen und die in ortho- oder para-Stellung zu einer Hydroxy- und/oder Aminogruppe kuppeln.

- 5 Als Beispiele für solche Kupplungskomponenten seien 2-Acetyl-
amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetylamino-8-hydroxy-
naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-
disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfon-
säure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure oder
10 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure genannt.

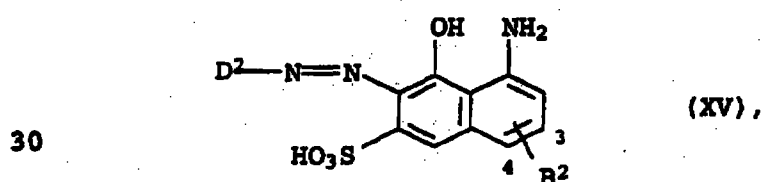
Bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XIV



20

in der B^1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder Hydroxysulfonyl und K^3 den Rest einer Kupplungskomponente der Naphthalin-, Pyrazolon- oder Pyridonreihe bedeuten.

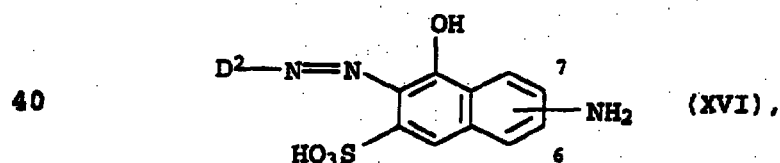
- 25 Weiterhin besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XV



in der D^2 die obengenannte Bedeutung besitzt und B^2 für Hydroxysulfonyl in Ringposition 3 oder 4 steht.

35

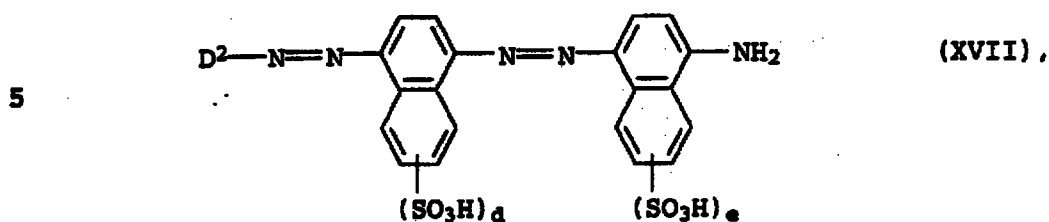
Weiterhin besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XVI



- in der D^2 die obengenannte Bedeutung besitzt und die Aminogruppe
45 in Ringposition 6 oder 7 steht.

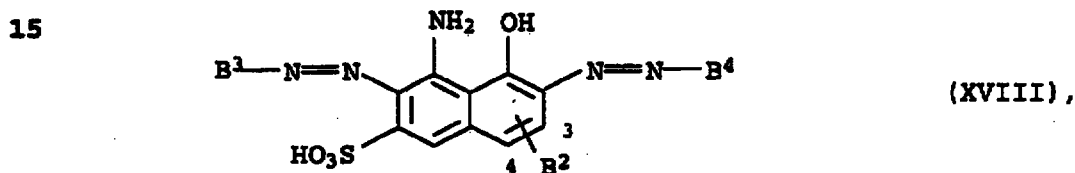
34

Weiterhin sind wertvolle Verbindungen solche der Formel XVII



10 in der D² die obengenannte Bedeutung besitzt und d und e unabhängig voneinander jeweils für 0, 1 oder 2 stehen.

Weiterhin sind wertvolle Verbindungen solche der Formel XVIII



20

in der B² die obengenannte Bedeutung besitzt und einer der beiden Reste B³ und B⁴ für den Rest D², wobei dieser die obengenannte Bedeutung besitzt und der andere für 3-Amino-6-hydroxysulfonylphenyl oder auch beide Reste B³ und B⁴ für 3-Amino-6-hydroxy-

25 sulfonylphenyl stehen.

Besonders zu nennen ist auch der symmetrische 1:2-Chromkomplexfarbstoff, dem der Azofarbstoff 1-(2-Hydroxy-4-hydroxysulfonyl-6-nitronaphth-1-ylazo)-2-hydroxynaphthalin zugrunde-

30 liegt.

Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren auch saure Anthrachinonfarbstoffe zur Anwendung gelangen. Solche Anthrachinone sind an sich bekannt und beispielsweise in K. Venkataraman

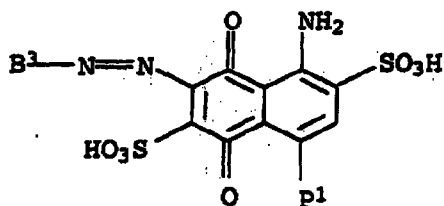
35 "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. II, Academic Press, New York, 1952, beschrieben.

Bevorzugt sind saure Anthrachinonfarbstoffe aus der Reihe der 1,4-Diaminoanthrachinone. Sie gehorchen z.B. der Formel XVIII

40

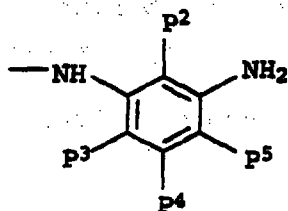
45

35



(XVIII),

in der P¹ für Amino oder einen Rest der Formel



steht,

worin P² und P³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl und einer der beiden Reste P⁴ und P⁵ Wasserstoff oder Methyl und der andere Hydroxysulfonyl bedeuten.

- 20 In der zweiten Stufe (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens versetzt man die in Stufe (A) hergestellte Mischung mit Melamin und gewünschtenfalls mit weiterem Phenol, substituiertem Melamin I und Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei
- 25 man die Mengen so wählt, daß das Molverhältnis von Melaminen (Melamin und (a)) zu (b) im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:1,8 bis 1:3,0 liegt, daß das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), und
- 30 daß das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Mol-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b) vorliegen.

- Bei der Herstellung von Fasern ist es besonders bevorzugt, wenn
- 35 man die Menge an substituiertem Melamin I (Komponente (a) im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt von 7 bis 12 Mol-%, bezogen auf die Summe von Melamin und substituiertem Melamin I, wählt und bevorzugt von 0,1 bis 9,5, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Mol-%, bezogen auf Melamin
- 40 und (a) und (b), eines der oben angeführten Phenole oder Mischungen derselben einsetzt.

- Die gesamte Mischung wird dann in an sich bekannter Weise, wie es beispielsweise in EP-A 523 485, EP-A 355 760 oder Houben-Weyl,
- 45 Bd.14/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, S. 357 ff beschrieben wird, kondensiert.

36

Die Reaktionstemperaturen wählt man dabei im allgemeinen in einem Bereich von 20 bis 150, bevorzugt von 40 bis 140°C.

Der Reaktionsdruck ist in der Regel unkritisch. Man arbeitet
5 im allgemeinen in einem Bereich von 100 bis 500 kPa, bevorzugt 100 bis 300 kPa.

Man kann die Reaktion mit oder ohne Lösungsmittel durchführen. In der Regel setzt man beim Einsatz von wäßriger Formaldehydlösung
10 kein Lösungsmittel zu. Bei Verwendung von Formaldehyd gebunden in fester Form wählt man als Lösungsmittel üblicherweise Wasser, wobei die verwendete Menge in der Regel im Bereich von 5 bis 40, bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Monomeren, liegt.

15

Ferner führt man die Polykondensation im allgemeinen in einem pH-Bereich oberhalb von 7 aus. Bevorzugt ist der pH-Bereich von 7,5 bis 10,0, besonders bevorzugt von 8 bis 10.

- 20 Des weiteren kann man dem Reaktionsgemisch geringe Mengen üblicher Zusätze wie Alkalimetallsulfiten, z.B. Natriumdisulfit und Natriumsulfit, Alkalimetallformiaten, z.B. Natriumformiat, Alkalimetallcitrate, z.B. Natriumcitrat, Phosphate, Polyphosphate, Harnstoff, Dicyandiamid oder Cyanamid hinzufügen.
- 25 Man kann sie als reine Einzelverbindungen oder als Mischungen untereinander jeweils in Substanz oder als wäßrige Lösungen vor, während oder nach der Kondensationsreaktion zusetzen.

Andere Modifizierungsmittel sind Amine sowie Aminoalkohole wie
30 Diethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin oder 2-Diethylaminoethanol.

Als weitere Zusatzstoffe kommen Füllstoffe, Emulgatoren oder Treibmittel in Betracht.

35

- Als Füllstoffe kann man beispielsweise faser- oder pulverförmige anorganische Verstärkungsmittel oder Füllstoffe wie Glasfasern, Metallpulver, Metallsalze oder Silikate, z.B. Kaolin, Talkum, Schwerspat, Quarz oder Kreide einsetzen. Als Emulgatoren verwen-
40 det man in der Regel die üblichen nichtionogenen, anionenaktiven oder kationaktiven organischen Verbindungen mit langkettigen Alkylresten. Bei der Verarbeitung der nicht ausgehärteten Harze zu Schäumen kann man als Treibmittel beispielsweise Pentan einsetzen.

45

Die Polykondensation kann man diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise in einem Extruder (s. EP-A 355 760), nach an sich bekannten Methoden durchführen.

- 5 Die Herstellung von Formkörpern durch Härtung der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte erfolgt in üblicher Weise durch Zusatz von geringen Mengen an Säuren wie Ameisensäure, Schwefelsäure oder Ammoniumchlorid.
- 10 Zur Herstellung von Fasern verspinnt man in der Regel das erfindungsgemäße Melamin-Harz in an sich bekannter Weise beispielsweise nach Zusatz eines Härters bei Raumtemperatur in einer Rotationsspinnapparatur und härtet anschließend die Rohfasern in einer erhitzten Atmosphäre aus, oder man verspinnt in einer
- 15 erhitzten Atmosphäre, verdampft dabei gleichzeitig das als Lösungsmittel dienende Wasser und härtet das Kondensat aus. Ein solches Verfahren ist in der DE-A 23 64 091 eingehend beschrieben.
- 20 Zur Herstellung von Vliesen geht man in der Regel von watteförmigen Bahnen aus, indem man diese nach an sich bekannten Methoden nadelt. Die Herstellung von watteförmigen Bahnen nimmt man im allgemeinen nach üblichen Methoden beispielsweise auf einer Krempelanlage vor.
- 25 Die erfindungsgemäß gefärbten Fasern und Vliese setzt man bevorzugt zum Arbeits- und Brandschutz ein, beispielsweise zur Herstellung von sogenannten Blaumännern (Nachteil bislang: flammfestgeschützte Baumwolle verliert den Flammenschutz nach mehr-
- 30 maligem Waschen), Wandbespannungen (beispielsweise für öffentliche Gebäude, in denen die Flammfestigkeit im Vordergrund steht) sowie leichtere Bekleidung für die Feuerwehr.

- In einer bevorzugten Ausführungsform stellt man schwarze Abdeck-
- 35 vliese und Abdeckgewebe für die Motorraumisolation her. Die Vorteile gegenüber entsprechenden Vliesen aus dem Stand der Technik liegen in der höheren Temperaturbeständigkeit (Dauertemperaturbeständigkeit ca. 200°C), der Flammfestigkeit sowie in der Tatsache, daß - im Vergleich zu anderen Fasern und Vliesen - keine Flamm-
- 40 schutzausrüstung erforderlich ist.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in dem Bereitstellen von homogen gefärbten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die insbesondere beim Verspinnen zu Fasern keine

45 Stippen bilden.

38

Beispiel 1 (Kondensationsharz ohne Farbzusatz)

Eine Mischung aus 1871 g Melamin, 620 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin, 472,8 g Paraformaldehyd, 38,2 g Phenol und 15,4 ml Diethylethanolamin wurden innerhalb von 150 min bei 98°C bis zu einer Viskosität von 500 P·s kondensiert. Nach Zusatz von 1 Gew.-% Ameisensäure wurde das Harz nach bekannter Methode versponnen.

10

Beispiel 2 (Batch-Kondensationsharz)

95 g Pigmentruß (RCC-Klasse) (DEGUSSA) wurden in einer Mischung von 1128,8 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 633 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert, anschließend erfolgte Zugabe von 1746,4 g Melamin, 472,8 g Paraformaldehyd, 38,2 g Phenol, 15,4 ml Diethylethanolamin und 185 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger NaOH-Lösung wurde ein pH-Wert von 9,4 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 250 P·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %
25 Endviskosität: 430 Pa·s

Das schwarze Kondensationsharz wurde mit einem farblosen Kondensationsharz (siehe Beispiel 1) im Verhältnis 1:5 gemischt und in bekannter Weise versponnen.

30

Beispiel 3

17,2 g Pigment Red 3 (C.I. 12120) wurden in einer Mischung von 733 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 411 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert, anschließend erfolgte Zugabe von 1134 g Melamin, 307 g Paraformaldehyd, 24,8 g Phenol, 5,0 ml Diethylethanolamin und 107 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger NaOH-Lösung wurde ein pH-Wert von 8,9 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 250 Pa·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %
45 Endviskosität: 310 Pa·s

Das orange Kondensationsharz wurde in bekannter Weise versponnen.

Beispiel 4

5 8,2 g Pigment Yellow 183 (C.I. 18792) wurden in einer Mischung von 733 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 411 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert. Anschließend erfolgte Zugabe von 1134 g Melamin, 307 g
10 Paraformaldehyd, 24,8 g Phenol, 5,0 ml Diethylethanolamin und 107 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger Na-OH-Lösung wurde ein pH-Wert von 8,9 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 250 Pa·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

15

Feststoffgehalt (theor.): 77 %
Endviskosität: 510 Pa·s

Das gelbe Kondensationsharz wurde in bekannter Weise versponnen.

20

Beispiel 5

8,2 g Pigment Blue (15:3) (C.I. 74160) wurden in einer Mischung von 733 g 40 gew.-%igem Formaldehyd, 411 g einer 80 gew.-%igen
25 Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert. Anschließend erfolgte Zugabe von 1134 g Melamin, 307 g Paraformaldehyd, 24,8 g Phenol, 5,0 ml Diethylethanolamin und 107 g Wasser. Mit 25 gew.-%iger Na-OH-Lösung wurde ein pH-Wert
30 von 8,9 eingestellt. Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 225 Pa·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %
35 Endviskosität: 495 Pa·s

Das blaue Kondensationsharz wurde in bekannter Weise versponnen.

Beispiel 6 (ohne wäßrigen Formaldehyd, Master-Batch)

40

90 g Pigmentruß (RCC-Klasse, Fa. Degussa) wurden in einer Mischung aus 662 g einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin und 704 g Wasser mit einem Ultraturax 30 min fein dispergiert.
45 Anschließend erfolgte Zugabe von 1814 g Melamin, 960 g Paraformaldehyd, 39,7 g Phenol, 8,0 ml Diethylethanolamin. Mit 25 gew.-%iger NaOH-Lösung wurde ein pH-Wert von 8,8 eingestellt.

40

Es wurde bei 98°C bis zu einer Viskosität von 660 Pa·s kondensiert und anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feststoffgehalt (theor.): 77 %

5 Endviskosität: 690 Pa·s

Das schwarze Kondensationsharz wurde mit einem farblosen Kondensationsharz (siehe Beispiel 1) im Verhältnis 1:5 gemischt und in bekannter Weise versponnen.

10

Beispiel 7

Farbloses Kondensationsharz aus Beispiel 1 wurde mit 2 Gew.-% einer Härtermischung (Mischung aus 35 gew.-%iger Ameisensäure, 15 2 Gew.-% einer 80 gew.-%igen Mischung aus 10 Mol-% Mono-, 50 Mol-% Bis- und 40 Mol-% Tris-Hydroxyoxapentylmelamin, 20 Gew.-% Pigmentruß (RCC-Klasse, Fa. Degussa) versetzt, intensiv gemischt und anschließend versponnen.

20 Die Viskositätsmessungen erfolgten mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter (Fa. Epprecht Instruments & Controls), Meßkegel "Typ D", bei einer Temperatur von 20°C und einem Schergefälle von 20/sec.

Das Verspinnen der Fasern erfolgte nach dem in der DE-A 23 64 091 25 beschriebenen Verfahren.

Beispiel 8

a) Zur Ermittlung der Temperaturbeständigkeit wurde gemäß 30 DIN 53 857 ein Gewebe, hergestellt aus den Fasern aus Beispiel 2, bei verschiedenen Temperaturen getestet. Das Ergebnis findet sich in untenstehender Tabelle.

b) Zum Vergleich wurde analog zu (a) ein Gewebe aus präoxidiertem Polyacrylnitril (SIGRAFIL® der Fa. Sigri) getestet. Das 35 Ergebnis findet sich in untenstehender Tabelle.

40

45

Tabelle - Temperaturbeständigkeit

5	Faserart	Verweilzeit	Temperatur	Reißfestigkeit (bez. auf Reiß- festigkeit zu Beginn des Versu- ches)
	schwarze Fasern aus Beispiel 2	6 h	250°C	110 %
10	schwarze Fasern aus Beispiel 2	1 h	300°C	110 %
	SIGRAFIL®	6 h	250°C	50 %
	SIGRAFIL®	1 h	300°C	0 %

15

20

25

30

35

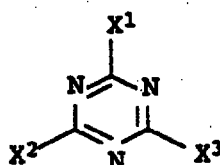
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß man (A) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(a) einem substituierten Melamin der Formel I



I,

in der X^1 , X^2 und X^3 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NH_2$, $-NHR^1$ und NR^1R^2 , und X^1 , X^2 und X^3 nicht gleichzeitig $-NH_2$ sind, und R^1 und R^2 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, mit $n = 1$ bis 5, und Amino- C_2 - C_{12} -alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

(b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0 wählt,

(c) einem Pigment oder einem Farbstoff und

(d) gewünschtenfalls einem unsubstituierten Phenol oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_9 -Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C_1 - C_4 -Alkanen, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole,

wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und man das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf (a) und (b), zugibt,



43

durch intensives Rühren solange dispergiert, bis keine Pigmentagglomerate $\geq 1 \mu\text{m}$ mehr vorhanden sind,

und anschließend

5

(B) die in (A) hergestellte Mischung mit Melamin und gewünschtenfalls mit weiterem Phenol, substituiertem Melamin I und Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen versetzt, wobei man die Mengen so wählt, daß das Mol-
10 verhältnis von Melaminen (Melamin und (a)) zu (b) im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt, daß das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), und daß das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf Melamin und
15 (a) und (b) vorliegen, und anschließend in an sich bekannter Weise kondensiert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Farbstoff aus der Klasse der Azofarbstoffe, Anthra-
20 chinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe oder Methion- oder Azamethinfarbstoffe einsetzt.

3. Gefärbte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 2.

25

4. Verwendung der gefärbten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 3 zur Herstellung von farbigen Formkörpern, insbesondere Fasern und Vliese.

30 5. Gefärbte Formkörper, insbesondere Fasern und Vliese, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 4.

6. Verwendung eines schwarzen Vlieses gemäß Anspruch 5 zur Herstellung von Abdeckvliesen und Abdeckgeweben als Motorraum-
35 isolation.

40

45



Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte

5 Zusammenfassung

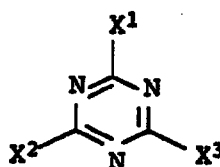
Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der
 10 Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, indem man

(A) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(a) einem substituierten Melamin der Formel I

15

20



I,

25

in der X^1 , X^2 und X^3 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NH_2$, $-NHR^1$ und NR^1R^2 , und X^1 , X^2 und X^3 nicht gleichzeitig $-NH_2$ sind, und R^1 und R^2 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, mit $n = 1$ bis 5, und Amino- C_2 - C_{12} -alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

30

(b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0 wählt,

35

(c) einem Pigment oder einem Farbstoff und

40

(d) gewünschtenfalls einem unsubstituierten Phenol oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_9 -Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C_1 - C_4 -Alkanen, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole,

45

wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und man das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf (a) und (b), zugibt,



45

durch intensives Rühren solange dispergiert, bis keine Pigment-agglomerate $\geq 1 \mu\text{m}$ mehr vorhanden sind,

und anschließend

5

(B) die in (A) hergestellte Mischung mit Melamin und gewünschtenfalls mit weiterem Phenol, substituiertem Melamin I und Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen versetzt, wobei man die Mengen so wählt, daß das Molverhältnis von Melaminen

10 (Melamin und (a)) zu (b) im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt, daß das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b), und daß das Phenol in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf Melamin und (a) und (b) vorliegen, und anschließend in an
15 sich bekannter Weise kondensiert.

20

25

30

35

40

45



* C L M S *