

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.

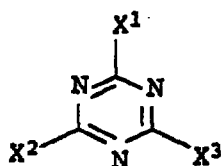
Die EP-A 523485 beschreibt Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, wobei man bei der Herstellung dieser Produkte Zusatzstoffe wie Pigmente oder Farbstoffe in das Reaktionsgemisch geben kann. Nachteilig an dieser unspezifischen Verfahrensweise ist, daß man für manche Anwendungen, insbesondere bei der 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,

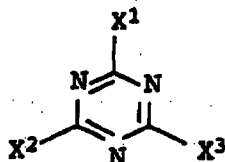
2

- 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
- 5 (b) gewünschtenfalls Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei man das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melaminen I im Bereich von 40:1 bis 0 wählt,
- 10 (c) einem Pigment oder einem Farbstoff und
- 15 (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
- 20 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,
- 25 durch intensives Rühren solange dispergiert, bis keine Pigment-agglomerate $\geq 1 \mu m$ mehr vorhanden sind,
- 30 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
- 35 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
- 40 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
- 45 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



I,

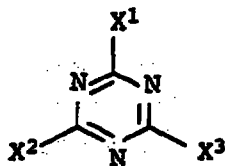
in der X^1 , X^2 und X^3 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NH_2$, $-NHR^1$ und NR^1R^2 , und X^1 , X^2 und X^3 nicht gleichzeitig $-NH_2$ sind, und R^1 und R^2 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl- $(oxa-C_2-C_4-alkyl)_n$, mit $n = 1$ 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, vorzugsweise von 25:1 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(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.

Als substituierte Melamine der allgemeinen Formel I



I,

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.

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 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, 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, 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 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.

Als Phenole eignen sich ein oder zwei Hydroxygruppen enthaltende 10 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-, 35 Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

Wichtige Mono- oder Disazofarbstoffe sind beispielsweise solche, deren Diazokomponente sich z.B. von einem Anilin oder von einem 40 heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thieno- 45 thiazolreihe ableitet.

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-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe stammen.

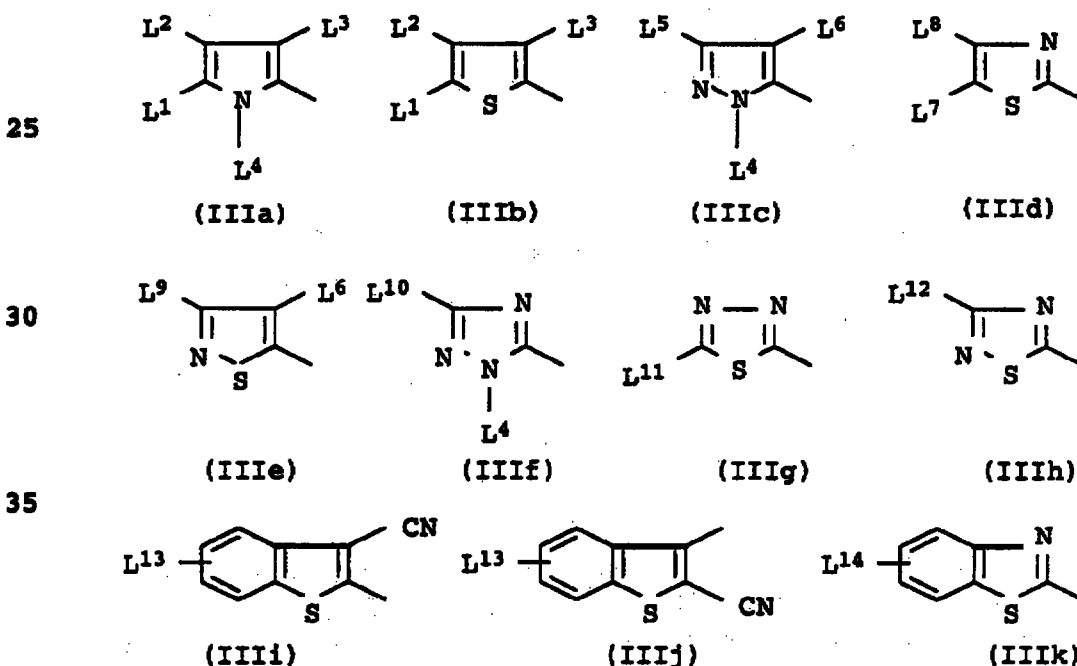
Von Bedeutung sind weiterhin Azofarbstoffe mit einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe der Formel IIa

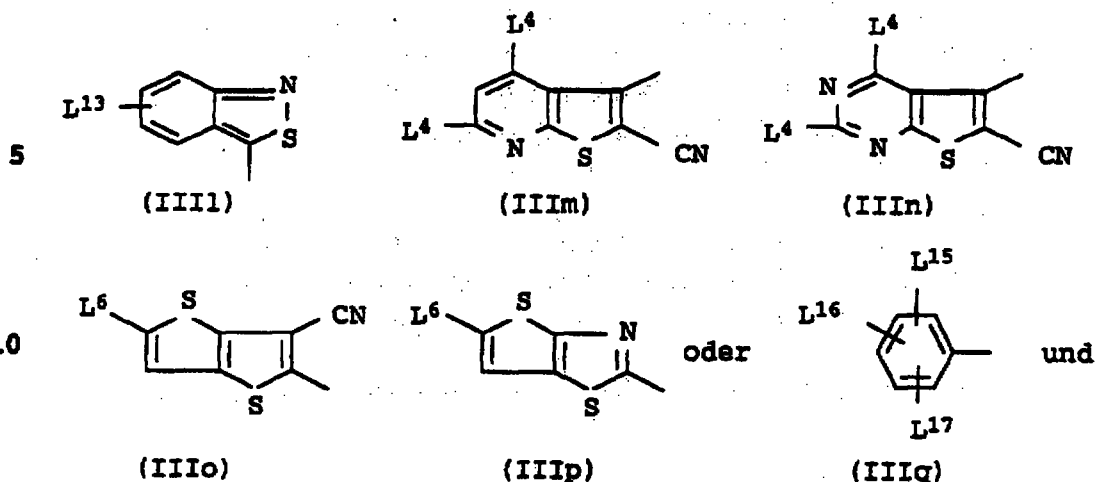


in der

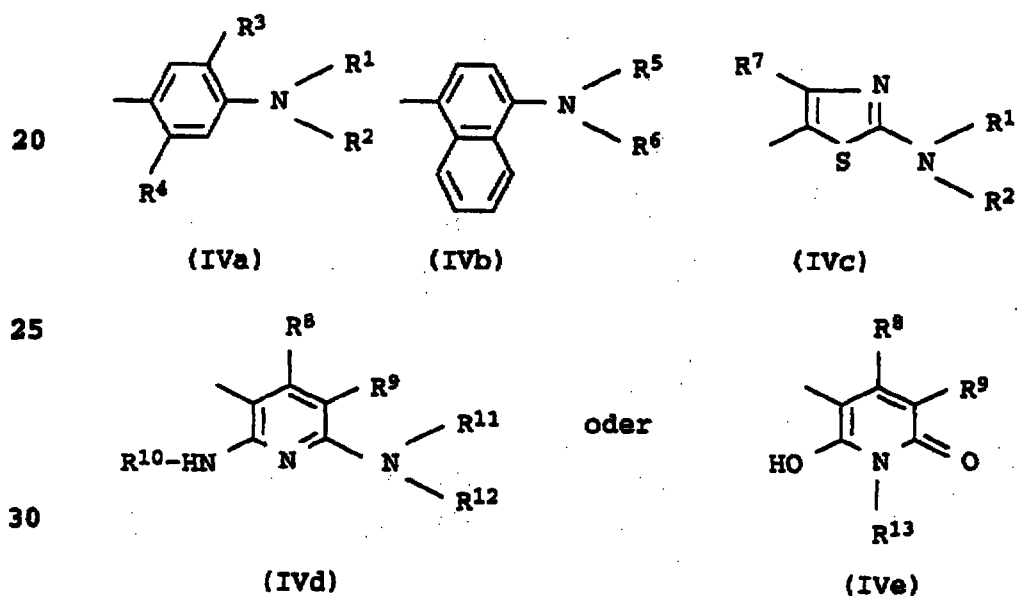
20 D^1 für einen Rest der Formel



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,

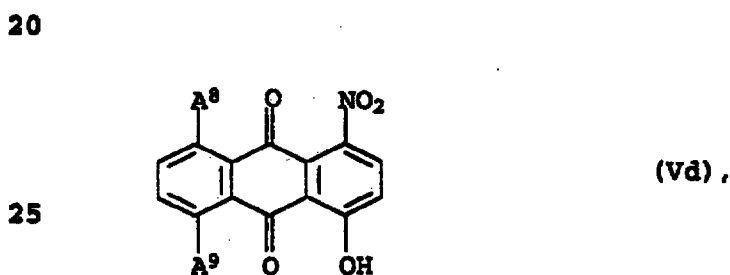
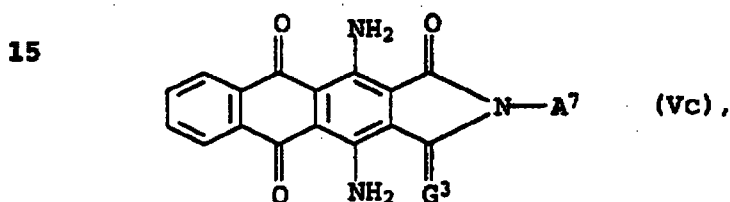
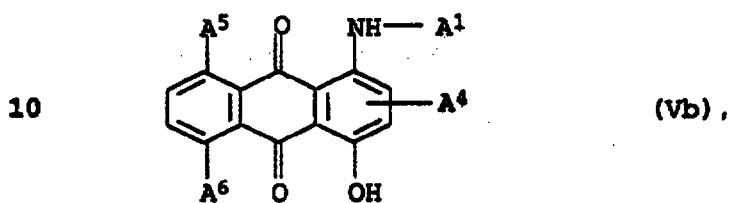
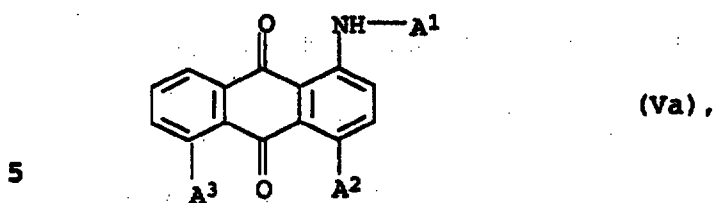
45

8

- L³ Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Nitro,
- L⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,
- 5 L⁵ C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,
- L⁶ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Thiocyanato oder Halogen,
- 10 L⁷ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, 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-Alkoxy-carbonyl,
- L⁹ Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C₁-C₄-Alkyl-
25 thienyl, Pyridyl oder C₁-C₄-Alkylpyridyl,
- L¹⁰ Phenyl oder Pyridyl,
- L¹¹ Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls
30 durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Dialkylamino,
- 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-Alkoxy-carbonyl, 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-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls sub-
stituiertes Phenylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes
45 Phenylazo,

- 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

10



25

worin

30

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

35 A² Hydroxy oder den Rest NH-A¹,

A³ Wasserstoff oder Nitro,

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



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,

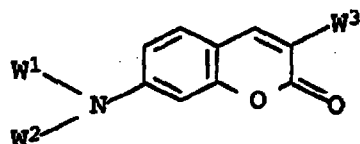
5 A⁷ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist,

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

10 G³ Sauerstoff oder Imino bedeuten.

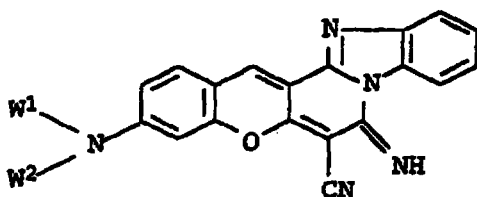
Geeignete Cumarinfarbstoffe stammen z.B. aus der Klasse der 7-Dialkylaminocumarine. Sie gehorchen z.B. der Formel IVa, IVb oder IVc

15



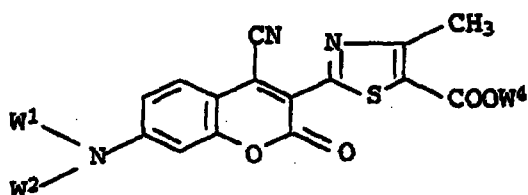
(VIa)

20



(VIb)

25



(VIc)

35 worin

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

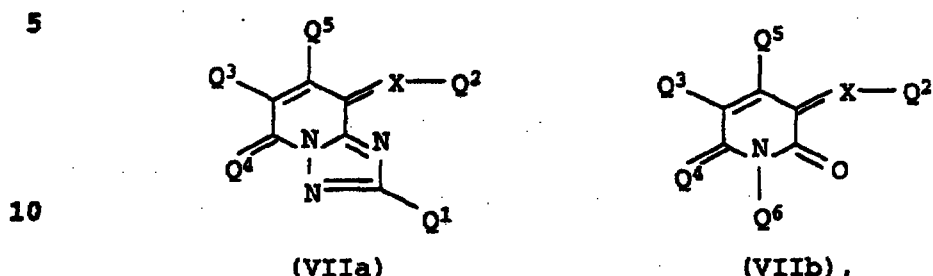
40 W³ Benzimidazol-2-yl, 5-Chlorbenzoxazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl, 4-Hydroxychinazolin-2-yl oder 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl und

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)COE¹ oder C(COOE¹)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

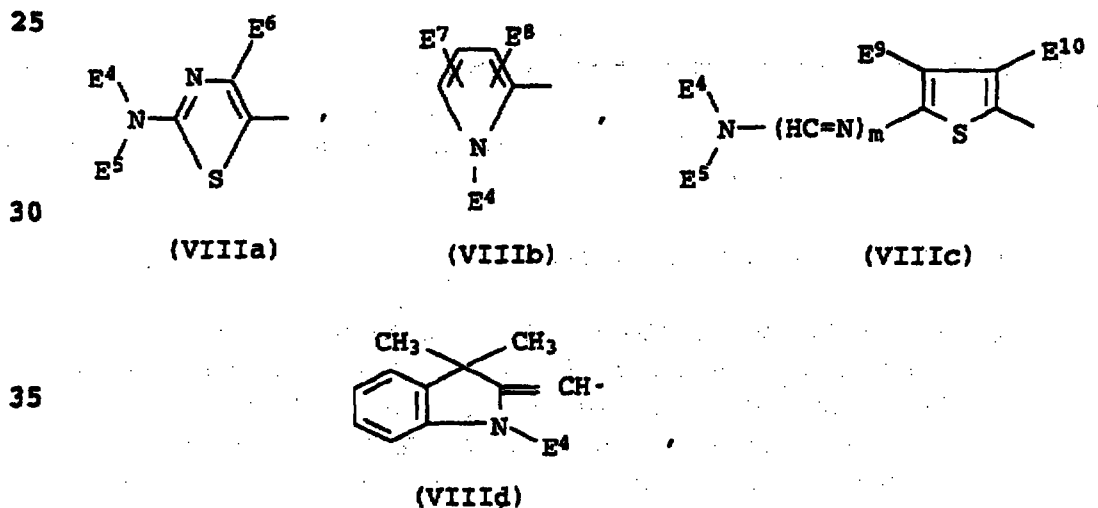
atom gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Succin-
imido, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phthal-
imido oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten
heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome
5 enthält, stehen, bedeuten.

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:



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 VIIIA bis VIIId



worin

40

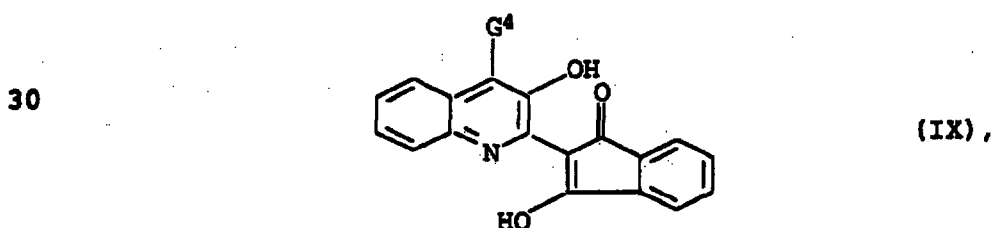
m 0 oder 1,

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,

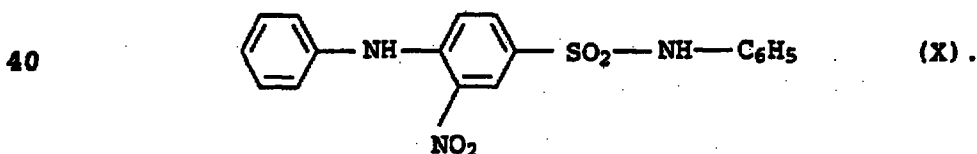
- 5 E⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy oder C₁-C₈-Monoalkylamino,
- 10 E⁷ und E⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, 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-Alkanoylamino, C₁-C₈-Alkylsulfonylamino oder C₁-C₈-Mono- oder Dialkylaminosulfonylamino,
- 15 E⁹ Cyano, Carbamoyl, C₁-C₈-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C₁-C₈-Alkoxycarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und
- 20 E¹⁰ Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, 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.

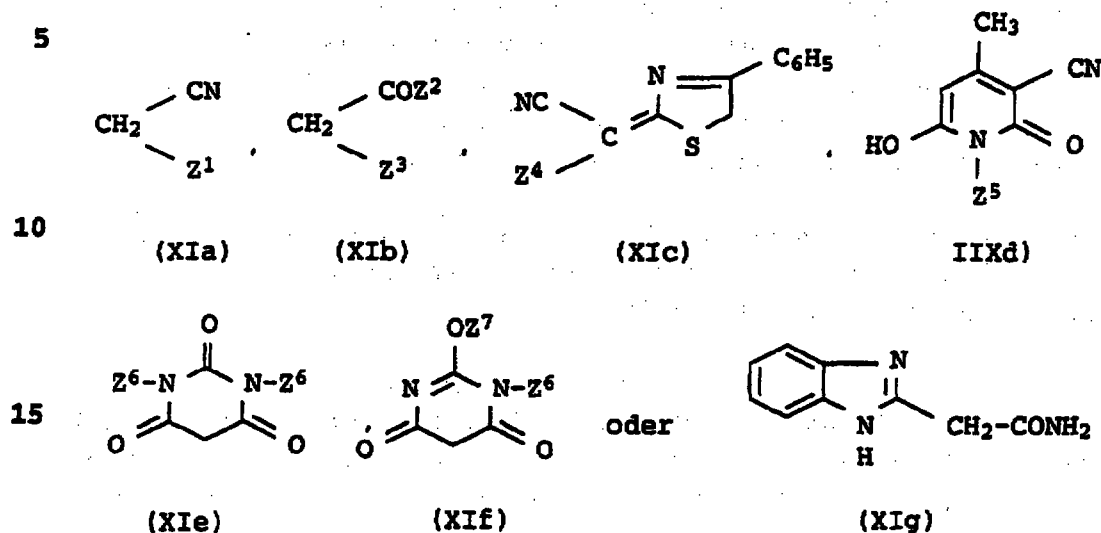
Reste L⁹ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methyl-
40 pyridyl.

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 -Alkoxy-carbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxy-carbonyl, Phenoxycarbonyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl,
- 30 Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy,
- Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxy-carbonyl, Phenyl-carbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,
- 35 Z^4 Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy-carbonyl,
- Z^5 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl,
- 40 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 XIIa, XIIb oder XIIc ableitet, worin Z^1 Cyano, C_1 - C_4 -Alkanoyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy-carbonyl, Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl,

18

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-Dioxa-octyl, 4,7-Dioxa-octyl, 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-Oxahexylsulfamoyl.

Es folgen beispielhaft Aufzählungen für die Reste in den 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 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 Iso-
tridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der
Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Ency-
klopädie 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-Benzylloxypropyl, 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-Ethoxy-
butyl, 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-Trioxa-
undecyl, 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, Isobutoxy-
carbonyl 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 5 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-Acetyl- 10 oxyethyl, 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 15 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl oder 2- oder 3-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl.

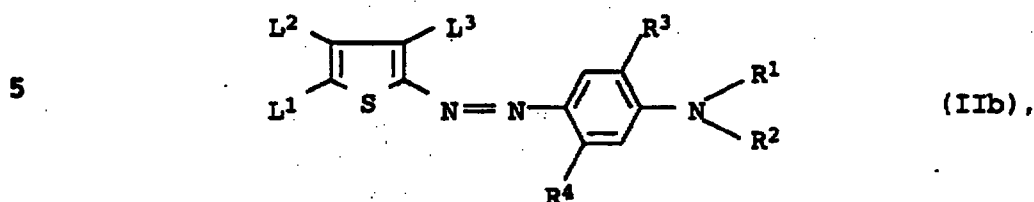
20 Reste E² und E³ sind weiterhin z.B. Pyridyl, 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl, 2-, 3- oder 4-Methoxypyridyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclo- 25 hexylsulfonyl, 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.

30 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 35 kommen.

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

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

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-Alkylsulfonylamino oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkanoylamino

30

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 VIIIA oder VIIIC, dabei insbesondere VIIIA, 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,

24

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.

45

25

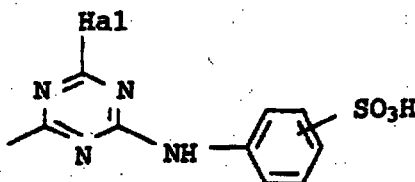
Wichtige Azofarbstoffe sind weiterhin z.B. solche, deren Kupplungskomponente sich von einem Anilin-, Naphthalin-, Pyrazolon, Aminopyrazol, Diaminopyridin, Pyridon oder Acylacetylid ableitet.

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

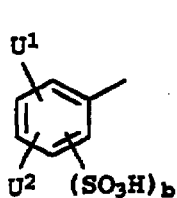
Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe der Formel IIC



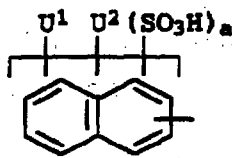
30

in der D^2 für einen Rest der Formel

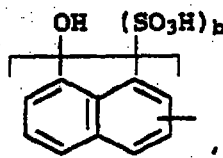
35



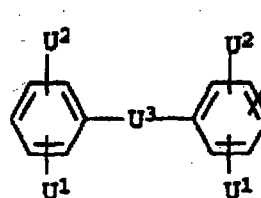
(XIIa)



(XIIb)



(XIIc)

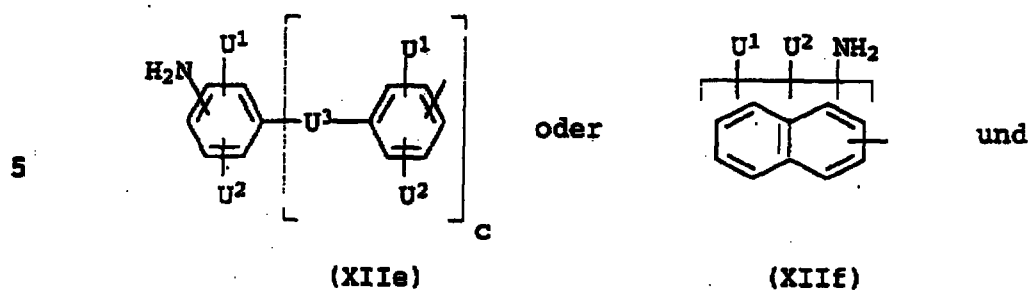


(XIId)

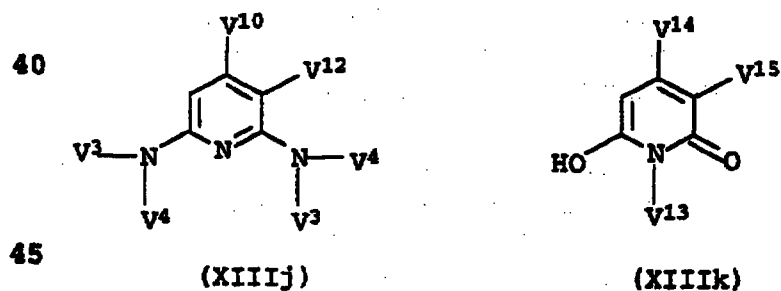
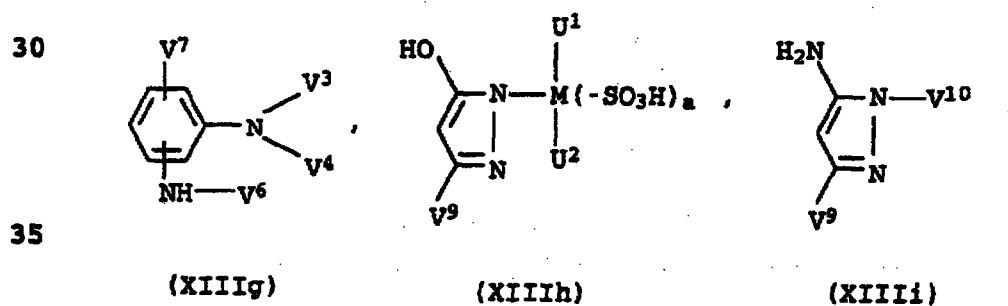
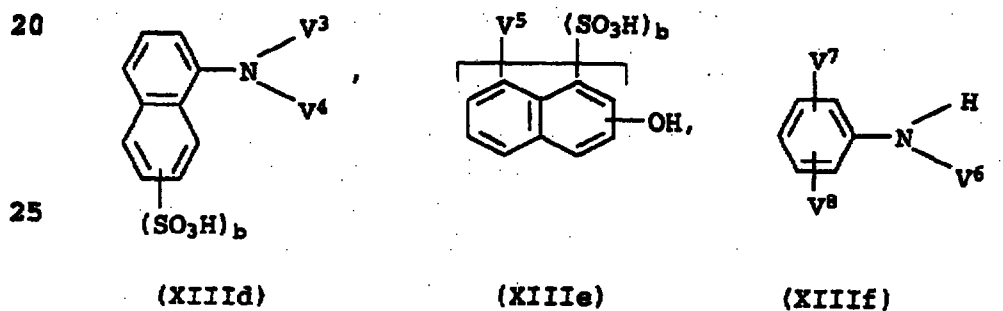
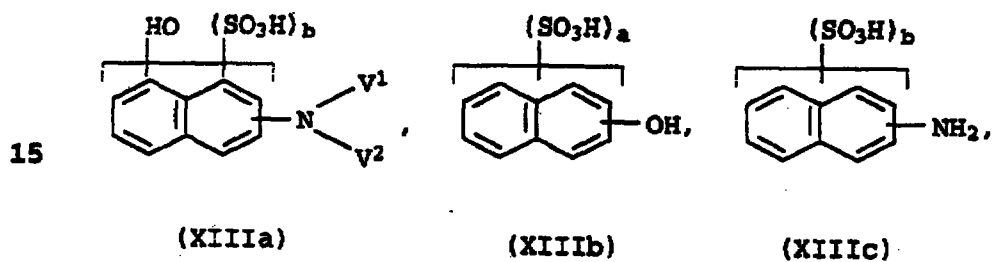
40

45

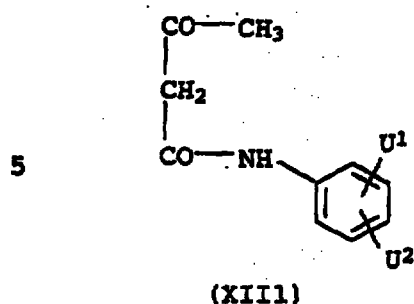
26



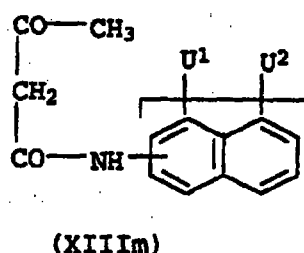
10 K^2 für einen Rest der Formel



27



oder



10

stehen, worin

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

U¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Carbamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, 20 Brom oder Trifluormethyl,

U² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetyl-amino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, 25 Sulfamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylsulfamoyl, C₁-C₄-Alkyl-sulfonyl, Phenylsulfonyl oder Phenoxy,

U³ eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe -NHCO-, NH-CO-NH-, -CONH-, -CO-, -NHSO₂-, -SO₂NH-, -SO₂-, 30 -CH=CH-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-, -NH-, oder -N=N-,

V¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

V² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das durch C₁-C₅-Alkyl, 35 C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

V³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxy-carbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, 40

V⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, Benzyl oder Phenyl, das 45 durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

28

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
- 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,

29

- V¹⁴ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Cyano, Acetyl, Benzoyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Carbamoyl oder Hydroxysulfonylmethyl und
- 5 V¹⁵ Wasserstoff, Chlor, Brom, Acetylamino, 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-Acetylaminonaphthalin-6-sulfonsäure, 4-Acetylaminonaphthalin-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 XIIIf 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 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.

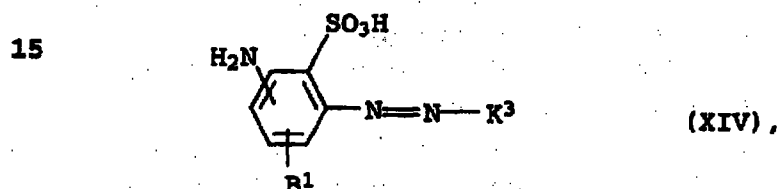
Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel IIc, in der D² für einen Rest der Formel XIIa, XIIb, XIIc, XIId, XIIe oder XIIIf steht, worin U¹ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Hydroxy- oder Chlor, U² Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamino oder Chlor und U³ 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 koppeln.

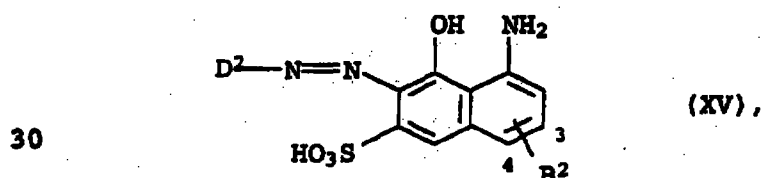
- 5 Als Beispiele für solche Kupplungskomponenten seien 2-Acetyl-
amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetyl-
amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Acetyl-
amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-
disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfon-
säure, 1-Acetyl-
10 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure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

Bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XIV



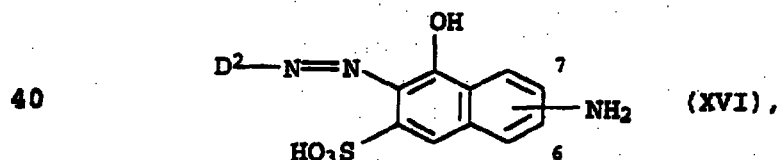
- 20 in der B^1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder
Hydroxysulfonyl und K^3 den Rest einer Kupplungskomponente der
Naphthalin-, Pyrazolon- oder Pyridonreihe bedeuten.

- 25 Weiterhin besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XV



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

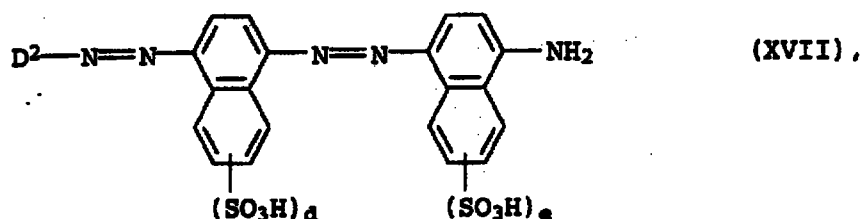
- 35 Weiterhin besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel XVI



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

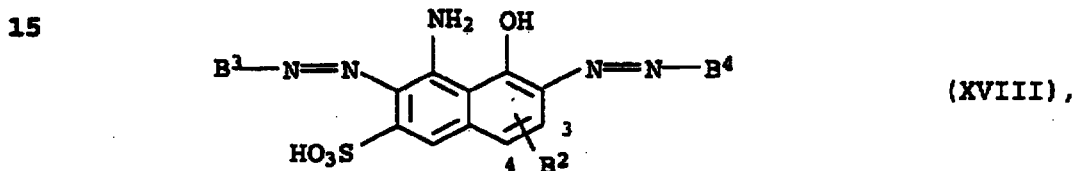
34

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-hydroxysulfonylphenyl stehen.

25

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

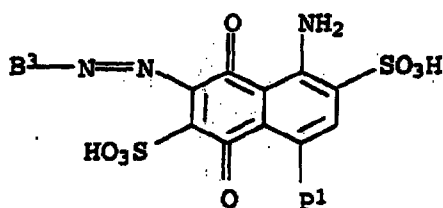
35 "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. II, Academic Press, New York, 1952, beschrieben.

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

40

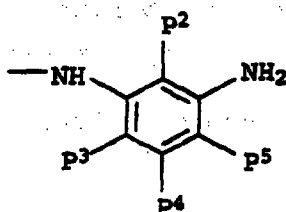
45

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.

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 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 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 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 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, 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 verwenden
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

37

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.

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.

20

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.

40

Feststoffgehalt (theor.): 77 %

45 Endviskosität: 310 Pa·s

39

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

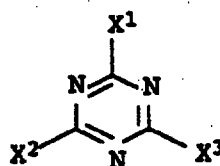
Patentansprüche

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

10

- (a) einem substituierten Melamin der Formel I

15



I,

20

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

25

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

30

- (c) einem Pigment oder einem Farbstoff und

35

- (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,

40

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



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
15 Menge im Bereich von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf Melamin und (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



* C L M S *

Verfahren zur Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte

5 Zusammenfassung

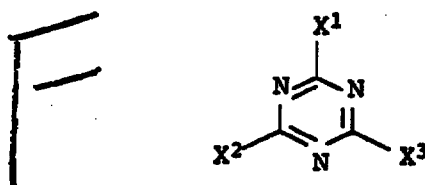
Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der
10 Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, indem man

(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 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$ und NR^1R^2 , und X^1 , X^2 und X^3 nicht gleichzeitig $-\text{NH}_2$ 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

(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,

40

wobei man das Pigment oder den Farbstoff in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) und (b), und
45 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 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 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



Preparation of colored melamine-formaldehyde condensation products

5 The present invention relates to an improved process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by mixing pigments or dyes into a reaction mixture comprising starting compounds for preparing the melamine-formaldehyde condensation products.

10

The present invention further relates to colored melamine-formaldehyde condensation products and to their use for producing colored articles, in particular fibers and webs.

15 EP-A 523485 describes melamine-formaldehyde condensation products produced with or without inclusion in the reaction mixture of additives such as pigments or dyes. The disadvantage of this unspecific procedure is that inhomogeneously colored condensation products are obtained for some applications, in particular in
20 fiber and web manufacture. Furthermore, from experience to date, the spinning solutions frequently contain bits which can cause blockage of the pipework and orifices.

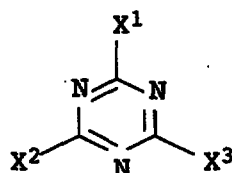
It is an object of the present invention to provide an improved
25 process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products that is free of the abovementioned disadvantages.

We have found that this object is achieved by a process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by
30 mixing pigments or dyes into a reaction mixture comprising starting compounds for preparing the melamine-formaldehyde condensation products, which comprises

(A) dispersing a mixture consisting essentially of
35

(a) a substituted melamine of the formula I

40



I,

45

where X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-NH_2$, $-NHR^1$ and $-NR^1R^2$, and X^1 , X^2 and X^3 are not all $-NH_2$, and R^1 and R^2 are each selected from the group consisting of hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl,

hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, where n is from 1 to 5, and amino-C₂-C₁₂-alkyl, or mixtures of melamines I, and

5 (b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-supplying compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0,

(c) a pigment or dye, and

10

(d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of C₁-C₉-alkyl and hydroxyl, C₁-C₄-alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or mixtures thereof,

15

the pigment or dye being added in an amount within the range from 0.01 to 30% by weight, based on (a) and (b), and the phenol in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based on (a) and (b),

20

by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$,

25 and then

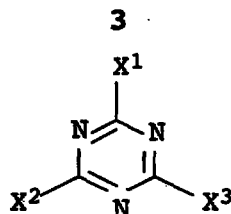
(B) admixing the mixture prepared in (A) with melamine and if desired with further phenol, substituted melamine I and formaldehyde or formaldehyde-supplying compounds, the amounts being chosen so that the molar ratio of melamines (melamine and (a)) to (b) is within the range from 1:1.15 to 1:4.5, the pigment or dye is present in an amount within the range from 0.01 to 5% by weight, based on melamine and (a) and (b), and the phenol is present in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based on melamine and (a) and (b), and then condensing in a conventional manner.

We have also found colored melamine-formaldehyde condensation products and their use for producing colored articles, in particular fibers and webs.

40

First step (A) of the process for the present invention comprises dispersing a mixture consisting essentially of

45 (a) a substituted melamine of the formula I



5

where X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-NH_2$, $-NHR^1$ and $-NR^1R^2$, and X^1 , X^2 and X^3 are not all $-NH_2$, and R^1 and R^2 are each selected from the group consisting of hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, where n is from 1 to 5, and amino- C_2 - C_{12} -alkyl, or mixtures of melamines I, and

(b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-supplying compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0, preferably from 25:1 to 0,

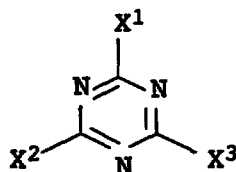
(c) a pigment or dye, and

(d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of C_1 - C_9 -alkyl and hydroxyl, C_1 - C_4 -alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or mixtures thereof, the pigment or dye being added in an amount within the range from 0.01 to 30, preferably from 0.5 to 15, % by weight, based on (a) and (b), and the phenol in an amount within the range from 0 to 5, preferably from 0.2 to 2, mol%, based on (a) and (b), by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu m$.

30

Suitable for use as substituted melamines of the general formula I

35



are those in which X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-NH_2$, $-NHR^1$ and $-NR^1R^2$, but X^1 , X^2 and X^3 are not all $-NH_2$, and R^1 and R^2 are each selected from the group consisting of hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, where n is from 1 to 5, and amino- C_2 - C_{12} -alkyl.

45

Hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl is preferably hydroxy- C_2 - C_6 -alkyl such as 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, preferably hydroxy-C₂-C₄-alkyl such as 2-hydroxyethyl, 3-hydroxy-n-propyl, 2-hydroxyisopropyl and 4-hydroxy-n-butyl, particularly preferably 2-hydroxyethyl and 5 2-hydroxyisopropyl.

Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n preferably has n from 1 to 4, particularly preferably n 1 or 2 such as 5-hydroxy-3-oxapentyl, 5-hydroxy-3-oxa-2,5-dimethylpentyl, 5-hydroxy-3-oxa-10 1,4-dimethylpentyl, 5-hydroxy-3-oxa-1,2,4,5-tetramethylpentyl, 8-hydroxy-3,6-dioxaoctyl.

Amino-C₂-C₁₂-alkyl is preferably amino-C₂-C₈-alkyl, such as 2-aminoethyl, 3-aminopropyl, 4-aminobutyl, 5-aminopentyl, 15 6-aminoethyl, 7-aminoheptyl or 8-aminoethyl. particularly preferably 2-aminoethyl or 6-aminoethyl, very particularly preferably 6-aminoethyl.

Particularly suitable substituted melamines for the present 20 invention include for example the following compounds:
2-hydroxyethylamino-substituted melamines such as 2-(2-hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(2-hydroxyethylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazine, 2-hydroxyisopropylamino-substituted 25 melamines such as 2-(2-hydroxyisopropylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(2-hydroxyisopropylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazine, 5-hydroxy-3-oxapentylamino-substituted melamines such as 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 30 2,4-di(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, 6-aminoethylamino-substituted melamines such as 2-(6-aminoethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(6-aminoethylamino)-6-amino-1,3,5-triazine, 35 2,4,6-tris(6-aminoethylamino)-1,3,5-triazine or mixtures thereof, for example a mixture of 10 mol% of 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 50 mol% of 2,4-di(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-6-amino-1,3,5-triazine and 40 mol% of 2,4,6-tris(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine.

40 Formaldehyde is generally used in the form of an aqueous solution having a concentration from for example 40 to 50% by weight or in the form of compounds which donate formaldehyde, for example in the form of oligomeric or polymeric formaldehyde in solid form, 45 such as paraformaldehyde, 1,3,5-trioxane or 1,3,5,7-tetroxocane.

Suitable phenols include phenols containing one or two hydroxyl groups such as phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of C₁-C₉-alkyl and hydroxyl and also C₁-C₄-alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups,
5 di(hydroxyphenyl) sulfones or mixtures thereof.

Preferred phenols include for example phenol, 4-methylphenol, 4-tert-butylphenol, 4-n-octylphenol, 4-n-nonylphenol, pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-
10 propane or 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, particularly preferably phenol, resorcinol and 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane.

The dyes employed in the process of the present invention come
15 from the class of the azo, anthraquinone, coumarin, methine or azamethine, quinophthalone or nitro dyes. They either are free of ionic groups or carry carboxyl and/or sulfo groups.

Suitable dyes which are free of ionic groups will now be more
20 particularly described.

Suitable azo dyes include in particular monoazo or disazo dyes, for example those with a diazo component derived from an aniline or from a five-membered aromatic heterocyclic amine which has
25 from one to three hetero atoms selected from the group consisting of nitrogen, oxygen and sulfur in the heterocyclic ring and may be fused with a benzene, thiophene, pyridine or pyrimidine ring.

Important monoazo or disazo dyes include for example those whose
30 diazo component is derived for example from an aniline or from a heterocyclic amine of the pyrrole, furan, thiophene, pyrazole, imidazole, oxazole, isoxazole, thiazole, isothiazole, triazole, oxadiazole, thiadiazole, benzofuran, benzothiophene, benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, benzisothiazole,
35 pyridothiophene, pyrimidothiophene, thienothiophene or thienothiazole series.

Of particular suitability are those diazo components which come from an aniline or from a heterocyclic amine of the pyrrole,
40 thiophene, pyrazole, thiazole, isothiazole, triazole, thiadiazole, benzothiophene, benzothiazole, benzisothiazole, pyridothiophene, pyrimidothiophene, thienothiophene or thienothiazole series.

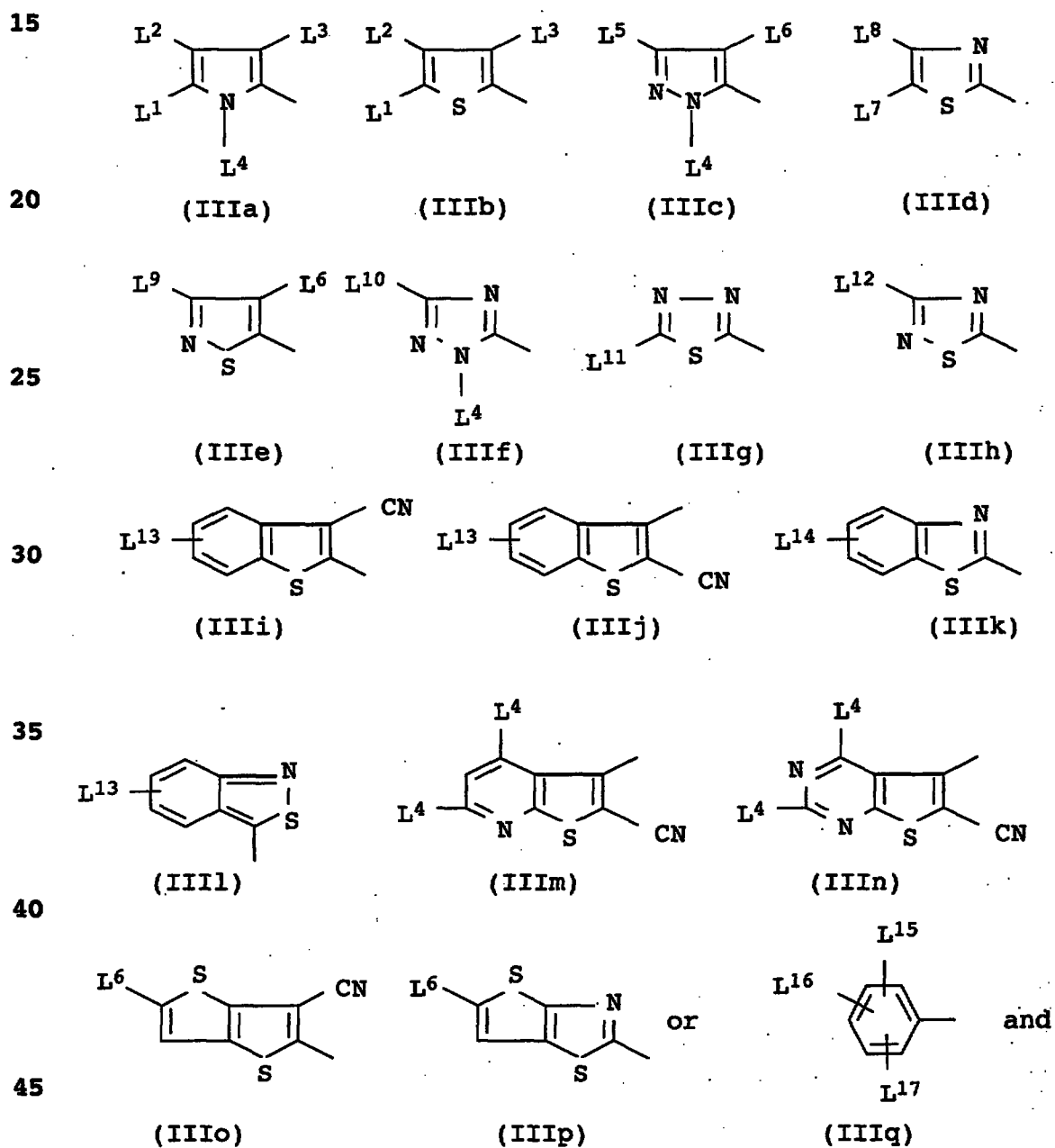
Also of importance are azo dyes with a coupling component of the aniline, aminonaphthalene, aminothiazole, diaminopyridine or hydroxypyridone series.

5 Of particular importance are azo dyes of the formula IIa

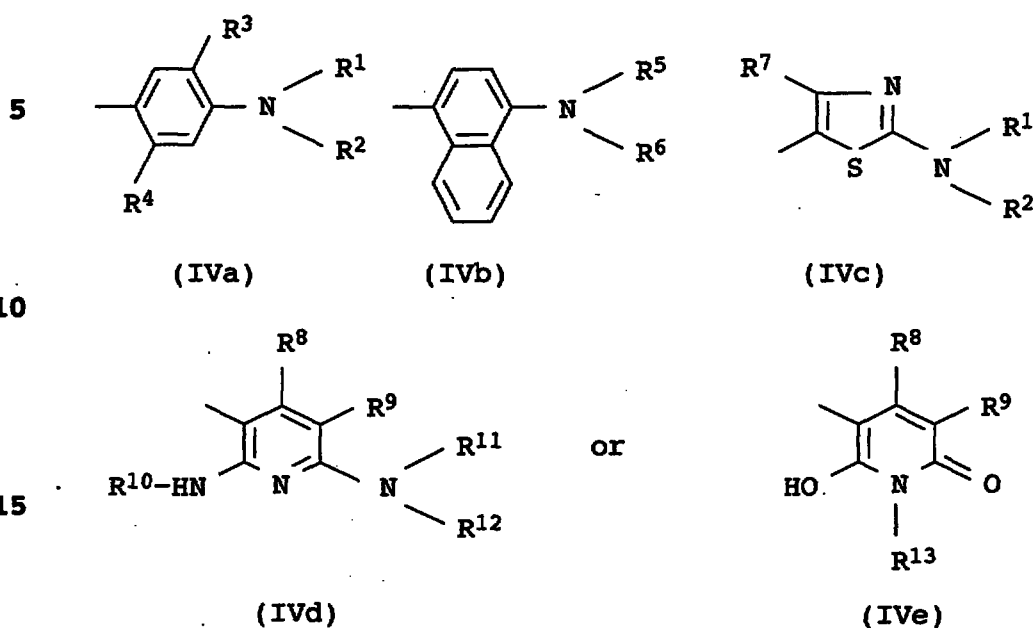


10 where

D^1 is a radical of the formula



K is hydroxyphenyl or a radical of the formula



20 where

- L¹ is nitro, cyano, C₁-C₆-alkanoyl, benzoyl, C₁-C₆-alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or a radical of the formula -CH=T, where T is hydroxyimino, C₁-C₄-alkoxyimino or a radical of an acidic-CH compound,
- 25
- L² is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, halogen, hydroxyl, mercapto, unsubstituted or phenyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted C₁-C₆-alkoxy, substituted or unsubstituted phenoxy, unsubstituted or phenyl-substituted C₁-C₆-alkylthio, substituted or unsubstituted phenylthio, C₁-C₆-alkylsulfonyl or substituted or unsubstituted phenylsulfonyl,
- 30
- L³ is cyano, C₁-C₄-alkoxycarbonyl or nitro,
- 35
- L⁴ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl or phenyl,
- L⁵ is C₁-C₆-alkyl or phenyl,
- 40
- L⁶ is hydrogen, cyano, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, C₁-C₆-alkanoyl, thiocyanato or halogen,
- L⁷ is nitro, cyano, C₁-C₆-alkanoyl, benzoyl, C₁-C₄-alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or a radical of the formula -CH=T, where T is as defined above,
- 45

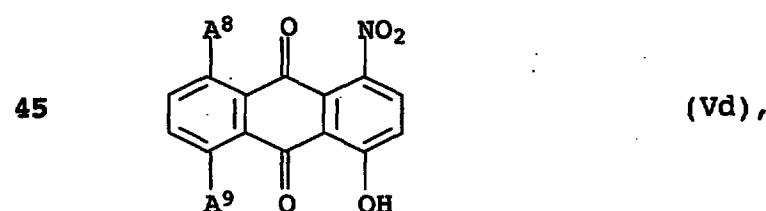
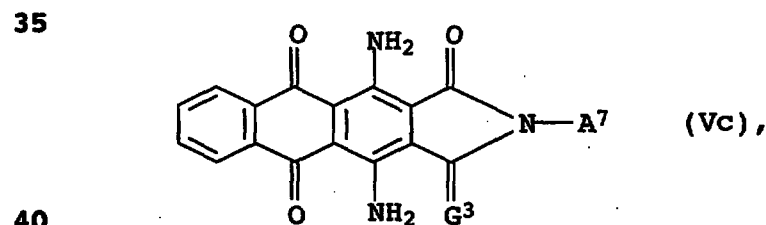
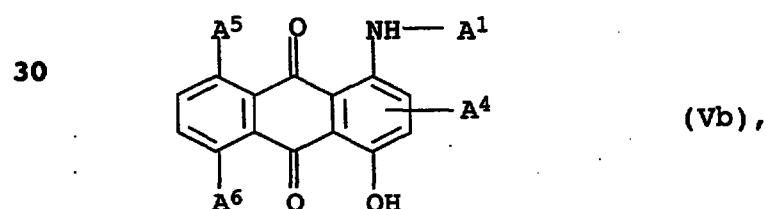
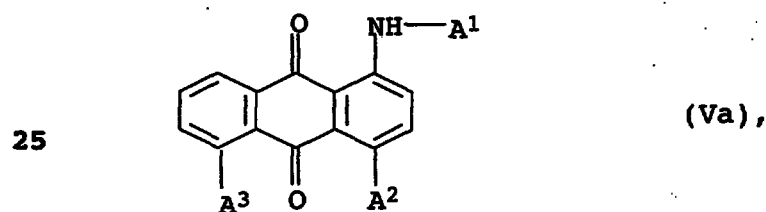
- 5 L⁸ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, cyano, halogen, unsubstituted or phenyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted C₁-C₆-alkoxy, unsubstituted or phenyl-substituted C₁-C₆-alkylthio, substituted or unsubstituted phenylthio, C₁-C₆-alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or C₁-C₄-alkoxycarbonyl,
- 10 L⁹ is cyano, unsubstituted or phenyl-substituted C₁-C₆-alkyl, unsubstituted or phenyl-substituted C₁-C₆-alkylthio, substituted or unsubstituted phenyl, thienyl, C₁-C₄-alkylthienyl, pyridyl or C₁-C₄-alkylpyridyl,
- L¹⁰ is phenyl or pyridyl,
- 15 L¹¹ is trifluoromethyl, nitro, C₁-C₆-alkyl, phenyl, unsubstituted or phenyl-substituted C₁-C₆-alkylthio or C₁-C₆-dialkylamino,
- L¹² is C₁-C₆-alkyl, phenyl, 2-cyanoethylthio or 2-(C₁-C₄-alkoxycarbonyl)ethylthio,
- 20 L¹³ is hydrogen, nitro or halogen,
- L¹⁴ is hydrogen, cyano, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, nitro or halogen,
- 25 L¹⁵, L¹⁶ and L¹⁷ are identical or different and each is independently of the others hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, halogen, nitro, cyano, substituted or unsubstituted C₁-C₄-alkoxycarbonyl, C₁-C₆-alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl or substituted or unsubstituted phenylazo,
- 30 R¹ and R² are identical or different and each is independently of the other hydrogen, substituted or unsubstituted C₁-C₆-alkyl, with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function, C₅-C₇-cycloalkyl or C₃-C₆-alkenyl,
- 35 R³ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl or C₁-C₆-alkoxy,
- R⁴ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-alkylsulfonylamino, substituted or unsubstituted C₁-C₆-alkanoylamino or
- 40 benzoylamino,
- R⁵ and R⁶ are identical or different and each is independently of the other hydrogen or C₁-C₆-alkyl,
- 45 R⁷ is hydrogen, substituted or unsubstituted phenyl or thienyl,

R⁸ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl,

R⁹ is cyano, carbamoyl or acetyl,

- 5 R¹⁰, R¹¹ and R¹² are identical or different and each is independently of the others substituted or unsubstituted C₁-C₁₂-alkyl, with or without interruption by 1 to 3 oxygen atoms in ether function, C₅-C₇-cycloalkyl, substituted or unsubstituted phenyl, C₃-C₆-alkenyl, substituted or unsubstituted benzoyl, C₁-C₈-alkanoyl, C₁-C₆-alkylsulfonyl or substituted or
 10 unsubstituted phenylsulfonyl, or R¹¹ and R¹² together with the nitrogen atom joining them together are a 5- or 6-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms, and
 15 R¹³ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl.

Suitable anthraquinone dyes come for example from the class of the 1-aminoanthraquinones. They conform for example to the
 20 formula Va, Vb, Vc or Vd



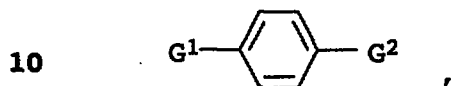
where

A¹ is hydrogen, C₁-C₈-alkyl or substituted or unsubstituted phenyl,

5 A² is hydroxyl or the radical NH-A¹,

A³ is hydrogen or nitro,

A⁴ is halogen, hydroxyphenyl, C₁-C₄-alkoxyphenyl or a radical of the formula



where G¹ is oxygen or sulfur and G² is hydrogen or C₁-C₈-mono-alkylsulfamoyl whose alkyl chain may be interrupted by 1 or 2 oxygen atoms in ether function,

15

one of the two radicals A⁵ and A⁶ is hydroxyl and the other is NH-A¹ or A⁵ and A⁶ are each hydrogen,

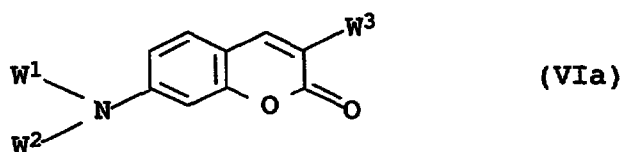
20 A⁷ is hydrogen or C₁-C₈-alkyl with or without interruption by from 1 to 3 oxygen atoms in ether function,

one of the two radicals A⁸ and A⁹ is hydroxyl and the other is aniline, and

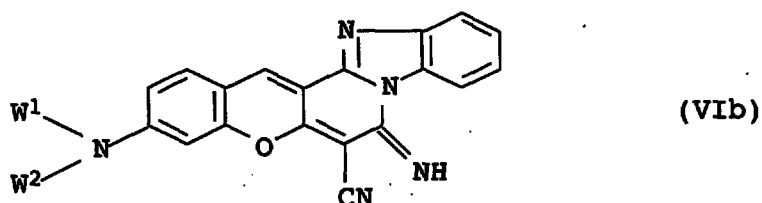
25 G³ is oxygen or imino.

Suitable coumarin dyes come for example from the class of the 7-dialkylaminocoumarins. They conform for example to the formula VIa, VIb or VIc

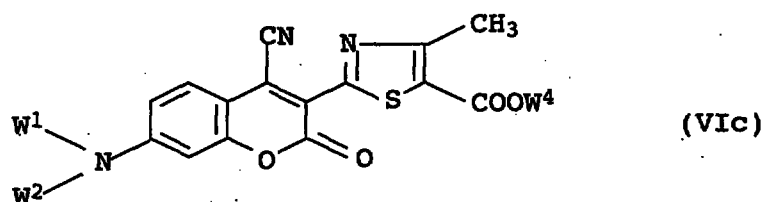
30



35



40

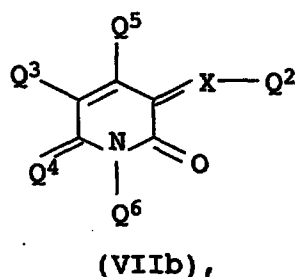
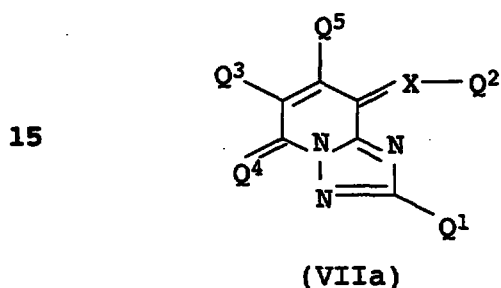


45

where

- W¹ and W² are independently of each other C₁-C₄-alkyl,
 W³ is benzimidazol-2-yl, 5-chlorobenzoxazol-2-yl, benzothiazol-2-yl, 4-hydroxyquinazolin-2-yl or 5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl, and
 W⁴ is C₁-C₈-alkyl.

Suitable methine or azamethine dyes come for example from the class of the triazolopyridines or pyridines. They conform for example to the formula VIIa or VIIb



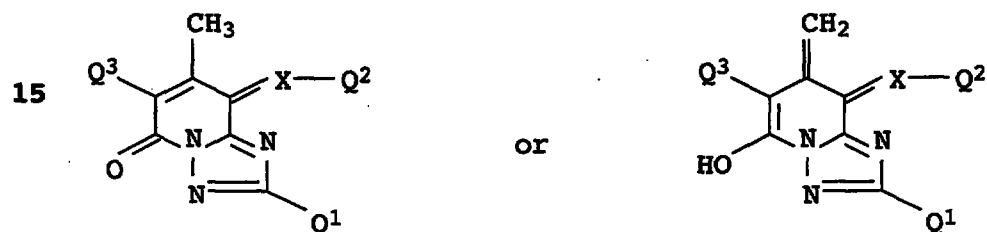
20

where

- X is nitrogen or CH,
 Q¹ is C₁-C₂₀-alkyl with or without substitution and with or without interruption by one or more oxygen atoms in ether function, substituted or unsubstituted phenyl or hydroxyl,
 25 Q² is a 5-membered aromatic heterocyclic radical,
 Q³ is hydrogen, cyano, carbamoyl, carboxyl or C₁-C₄-alkoxy-carbonyl,
 30 Q⁴ is oxygen or a radical of the formula C(CN)₂, C(CN)COOE¹ or C(COOE¹)₂, where E¹ is in each case C₁-C₈-alkyl with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function,
 Q⁵ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl,
 35 Q⁶ is C₁-C₂₀-alkyl with or without substitution and with or without interruption by one or more oxygen atoms in ether function, substituted or unsubstituted phenyl, hydroxyl or a radical of the formula NE²E³, where E² and E³ are identical or different and each is independently of the other hydrogen,
 40 substituted or unsubstituted C₁-C₁₂-alkyl, C₅-C₇-cycloalkyl, substituted or unsubstituted phenyl, substituted or unsubstituted pyridyl, substituted or unsubstituted C₁-C₁₂-alkanoyl, C₁-C₁₂-alkoxycarbonyl, substituted or unsubstituted C₁-C₁₂-alkylsulfonyl, C₅-C₇-cycloalkylsulfonyl,
 45 substituted or unsubstituted phenylsulfonyl, substituted or unsubstituted pyridylsulfonyl, substituted or unsubstituted benzoyl, pyridylcarbonyl or thienylcarbonyl, or E² and E³

together with the nitrogen atom joining them together are unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-substituted succinimido, unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-substituted phthalimido or a five- or six-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms.

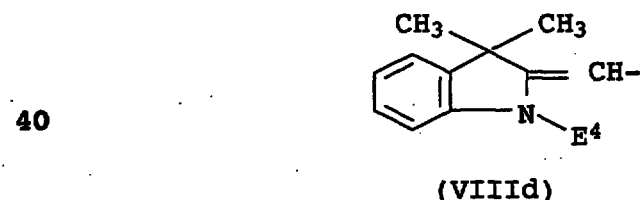
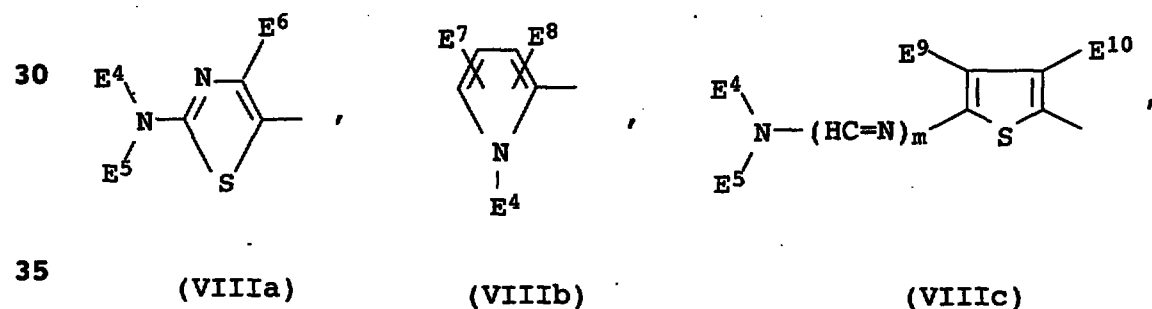
The dyes of the formula VIIa or VIIb can exist in a plurality of tautomeric forms which are all encompassed by the claims. For example, the compounds of the formula VIIa (where Q⁴ = oxygen and Q⁵ = methyl) can exist inter alia in the following tautomeric forms:



20

Q² can be derived for example from components of the pyrrole, thiazole, thiophene or indole series.

Important Q² radicals are for example those of the formulae VIIIa to VIIId



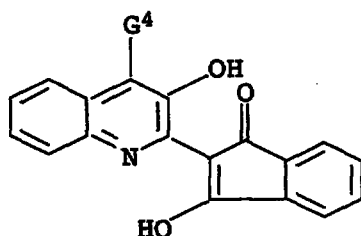
where

45

m is 0 or 1,

- E⁴ and E⁵ are identical or different and are each independently of the other hydrogen or else the abovementioned radical R¹, except for hydroxyl, or together with the nitrogen atom joining them together are a 5- or 6-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms,
- E⁶ is hydrogen, halogen, C₁-C₈-alkyl, unsubstituted or C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted phenyl, unsubstituted or C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted benzyl, cyclohexyl, thienyl, hydroxyl or mono-(C₁-C₈-alkyl)amino,
- E⁷ and E⁸ are independently of each other hydrogen, hydroxyl, unsubstituted or phenyl- or C₁-C₄-alkylphenyl-substituted C₁-C₈-alkyl, unsubstituted or phenyl- or C₁-C₄-alkylphenyl-substituted C₁-C₈-alkoxy, C₁-C₈-alkanoylamino, C₁-C₈-alkyl-sulfonylamino or mono- or di(C₁-C₈-alkyl)aminosulfonylamino,
- E⁹ is cyano, carbamoyl, mono- or di(C₁-C₈-alkyl)carbamoyl, C₁-C₈-alkoxycarbonyl or substituted or unsubstituted phenyl, and
- E¹⁰ is halogen, hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, unsubstituted or C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted phenyl or thienyl.

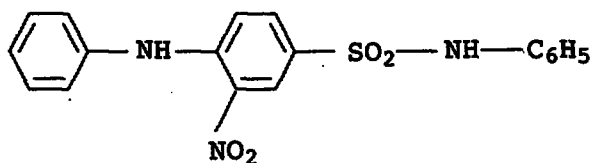
Particularly suitable quinophthalone dyes have a quinoline ring which is either unsubstituted or halogen-substituted in ring position 4. They conform for example to the formula IX



(IX),

where G⁴ is hydrogen, chlorine or bromine.

A suitable nitro dye conforms for example to the formula X



(X).

Any alkyl or alkenyl appearing in the abovementioned formulae may be straight-chain or branched.

Any substituted alkyl appearing in the abovementioned formulae may have as substituents for example, unless otherwise stated, cyclohexyl, phenyl, C₁-C₄-alkylphenyl, C₁-C₄-alkoxyphenyl, halophenyl, C₁-C₈-alkanoyloxy, C₁-C₈-alkylaminocarbonyloxy, C₁-C₂₀-alkoxycarbonyl, C₁-C₂₀-alkoxycarbonyloxy, in which case the alkyl chain in the last two radicals mentioned may be interrupted by from 1 to 4 oxygen atoms in ether function and/or may be phenyl- or phenoxy-substituted, cyclohexyloxy, phenoxy, halogen, hydroxyl or cyano. The number of substituents in substituted alkyl is generally 1 or 2.

In any oxygen-interrupted alkyl appearing in the abovementioned formulae the number of interrupting oxygen atoms in ether function, unless otherwise stated, is preferably from 1 to 4, especially 1 or 2.

Any substituted phenyl or pyridyl appearing in the abovementioned formulae may have as substituents for example, unless otherwise stated, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkoxy, halogen, especially chlorine or bromine, nitro or carboxyl. The number of substituents in substituted phenyl or pyridyl is generally from 1 to 3.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae II to V.

L², L⁴, L⁵, L⁸, L⁹, L¹¹, L¹², L¹⁵, L¹⁶, L¹⁷, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹² and R¹³ are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl or 2-methylpentyl.

L⁹ may also be for example benzyl or 1- or 2-phenylethyl.

L², L⁸, L⁹ and L¹¹ may each also be for example methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio, isobutylthio, pentylthio, hexylthio, benzylthio or 1- or 2-phenylethylthio.

L² and L⁸ may each also be for example phenylthio, 2-methylphenylthio, 2-methoxyphenylthio or 2-chlorophenylthio.

L², L⁸, L¹⁵, L¹⁶, L¹⁷, R³ and R⁴ may each also be for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, pentyloxy, isopentyloxy, neopentyloxy, tert-pentyloxy, hexyloxy or 2-methylpentyloxy.

L⁶ is and each of L², L⁸, L¹³, L¹⁴, L¹⁵, L¹⁶ and L¹⁷ may further also be for example fluorine, chlorine or bromine.

15

L⁷ is and each of L¹, L², L⁸, L¹⁵, L¹⁶, L¹⁷, R¹⁰, R¹¹ and R¹² may further also be for example methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl, isopropylsulfonyl, butylsulfonyl, isobutylsulfonyl, sec-butylsulfonyl, pentylsulfonyl, 5 isopentylsulfonyl, neopentylsulfonyl, hexylsulfonyl, phenylsulfonyl, 2-methylphenylsulfonyl, 2-methoxyphenylsulfonyl or 2-chlorophenylsulfonyl.

L³ is and each of L⁶, L⁷, L⁸, L¹⁴, L¹⁵, L¹⁶ and L¹⁷ may further also 10 be for example methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, butoxycarbonyl, isobutoxycarbonyl or sec-butoxycarbonyl.

L¹⁵, L¹⁶ and L¹⁷ may each also be for example 2-phenoxyethoxy- 15 carbonyl, 2- or 3-phenoxypropoxycarbonyl, 2- or 4-phenoxybutoxycarbonyl, phenylazo, 4-nitrophenylazo or 2,4-dinitro-6-bromophenylazo.

L² and L⁸ may each also be for example 2-methoxyethoxy, 20 2-ethoxyethoxy, 2- or 3-methoxypropoxy, 2- or 3-ethoxypropoxy, 2- or 4-methoxybutoxy, 2- or 4-ethoxybutoxy, 5-methoxypentyloxy, 5-ethoxypentyloxy, 6-methoxyhexyloxy, 6-ethoxyhexyloxy, benzyloxy or 1- or 2-phenylethoxy.

25 L¹¹ may also be for example dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, diisopropylamino, dibutylamino, dipentylamino, dihexylamino or N-methyl-N-ethylamino.

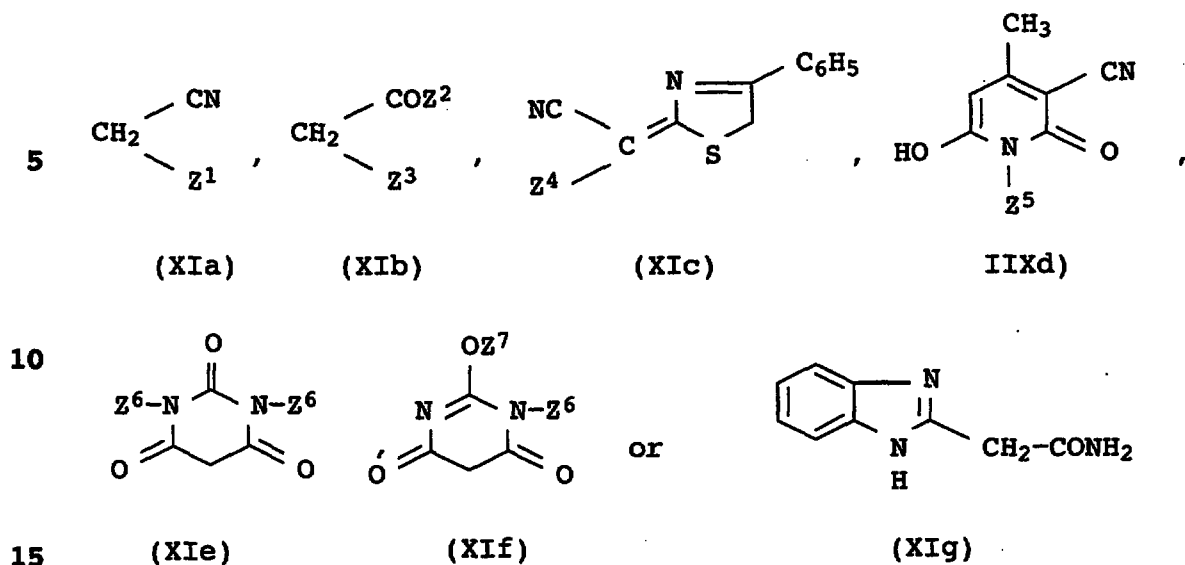
L¹² may also be for example 2-methoxycarbonylethylthio or 30 2-ethoxycarbonylethylthio.

R¹, R², R¹¹, R¹² and R¹³ may each also be for example cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl.

35 L⁹ may also be for example phenyl, 2-, 3- or 4-methylphenyl, 2,4-dimethylphenyl, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl, 2-, 3- or 4-chlorophenyl, 2- or 3-methylthienyl or 2-, 3- or 4-methylpyridyl.

40 L¹, L⁶ and L⁷ may each also be for example formyl, acetyl, propionyl, butyryl, pentanoyl or hexanoyl.

In a -CH=T radical L¹ or L⁷ where T is derived from an acidic-CH compound H₂T said acidic-CH compounds H₂T can for example be 45 compounds of the formula



where

20 Z^1 is cyano, nitro, C_1 - C_4 -alkanoyl, substituted or unsubstituted benzoyl, C_1 - C_4 -alkylsulfonyl, substituted or unsubstituted phenylsulfonyl, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, C_3 - C_4 -alkenyloxycarbonyl, phenoxy carbonyl, carbamoyl, mono- or di(C_1 - C_4 -alkyl)-carbamoyl, substituted or unsubstituted phenylcarbamoyl, substituted or unsubstituted phenyl, 2-benzothiazolyl, 25 2-benzimidazolyl, 5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl or 2-hydroxy-3-quinoxalinyll,

Z^2 is C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy or C_3 - C_4 -alkenyloxy,

30 Z^3 is C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl, C_3 - C_4 -alkenyloxycarbonyl, phenylcarbamoyl or 2-benzimidazolyl,

Z^4 is cyano, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl or C_3 - C_4 -alkenyloxycarbonyl,

35 Z^5 is hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl,

Z^6 is hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl or phenyl, and

Z^7 is C_1 - C_4 -alkyl.

40

Attention is drawn to the radical derived from compounds of the formula XIa, XIb or XIc where Z^1 is cyano, C_1 - C_4 -alkanoyl, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl or C_3 - C_4 -alkenyloxycarbonyl, Z^2 is C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy or C_3 - C_4 -alkenyloxy, Z^3 is C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl 45 or C_3 - C_4 -alkenyloxycarbonyl and Z^4 is cyano.

Particular attention is drawn to the radical derived from compounds of the formula XIa, XIb or XIc where Z^1 is cyano, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl or C_3 - C_4 -alkenyloxycarbonyl, Z^2 is C_1 - C_4 -alkoxy or C_2 - C_4 -alkenyloxy, Z^3 is C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl or C_3 - C_4 -alkenyloxycarbonyl and Z^4 is cyano.

R^{10} , R^{11} and R^{12} may each also be for example 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 or 4,7,10-trioxadodecyl.

R^1 , R^2 , R^{10} , R^{11} and R^{12} may each also be for example 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-butoxyethyl, 2-isobutoxyethyl, 2- or 3-methoxypropyl, 1-methoxyprop-2-yl, 2- or 3-ethoxypropyl or 2- or 3-propoxypropyl, 3,6-dioxaheptyl, 3,6-dioxaoctyl, 4,7-dioxaoctyl, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl, 2-cyclohexyloxyethyl, 2- or 3-cyclohexyloxypropyl, 2- or 4-cyclohexyloxybutyl, 2-phenoxyethyl, 2-phenoxypropyl, 3-phenoxypropyl, 4-phenoxybutyl, 2-methoxycarbonylethyl, 2-ethoxycarbonylethyl, 2- or 3-methoxycarbonylpropyl, 2- or 3-ethoxycarbonylpropyl, 2- or 3-butoxycarbonylpropyl, 4-methoxycarbonylbutyl, 4-ethoxycarbonylbutyl, 2-cyanoethyl, 2- or 3-cyanopropyl, 4-cyanobutyl, 2-cyclohexylethyl, 2- or 3-cyclohexylpropyl, benzyl, 1- or 2-phenylethyl, 2-acetyloxyethyl, 2-propionyloxyethyl, 2- or 3-acetyloxypropyl, prop-2-en-1-yl, 2-methyl-prop-2-en-1-yl, but-2-en-1-yl or but-3-en-1-yl.

R^{11} and R^{12} combined with the nitrogen atom joining them together into a five- or six-membered saturated heterocyclic radical with or without further hetero atoms may be for example pyrrolidinyl, piperidinyl, morpholinyl, thiomorpholinyl, thiomorpholinyl S,S-dioxide, piperazinyl or N-(C_1 - C_4 -alkyl)piperazinyl, such as N-methyl- or N-ethyl-piperazinyl.

R^{10} , R^{11} and R^{12} may each also be for example formyl, acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, octanoyl, 2-ethylhexanoyl, benzoyl, 2-, 3- or 4-methylbenzoyl, 2-, 3- or 4-methoxybenzoyl or 2-, 3- or 4-chlorobenzoyl.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae Va to Vd.

A¹ and A⁷ are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2-ethylhexyl or isooctyl.

5

A⁷ may also be for example 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-isopropoxyethyl, 2-butoxyethyl, 2- or 3-methoxypropyl, 2- or 3-ethoxypropyl, 2- or 3-propoxypropyl, 2- or 3-butoxypropyl, 2- or 4-methoxybutyl, 2- or 4-ethoxybutyl, 2- or 4-propoxybutyl, 3,6-dioxahexyl, 3,6-dioxaoctyl, 4,8-dioxanonyl, 3,7-dioxaoctyl, 3,7-dioxanonyl, 4,7-dioxaoctyl, 4,7-dioxanonyl, 2- or 4-butoxybutyl, 4,8-dioxadecyl, 3,6,9-trioxadecyl or 3,6,9-trioxaundecyl.

15 A¹ may also be for example phenyl, 2-, 3- or 4-methylphenyl, 2-, 3- or 4-ethylphenyl, 2-, 3- or 4-propylphenyl, 2-, 3- or 4-isopropylphenyl, 2-, 3- or 4-butylphenyl, 2,4-dimethylphenyl, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl, 2-, 3- or 4-ethoxyphenyl, 2-, 3- or 4-isobutoxyphenyl or 2,4-dimethoxyphenyl.

20

A⁴ is for example fluorine, chlorine, bromine, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl or 2-, 3- or 4-ethoxyphenyl.

G² is for example methylsulfamoyl, ethylsulfamoyl, propylsulfamoyl, isopropylsulfamoyl, butylsulfamoyl, pentylsulfamoyl, hexylsulfamoyl, heptylsulfamoyl, octylsulfamoyl or 4-oxahexylsulfamoyl.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae
30 VIA to VIC.

W¹, W² and W⁴ are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl.

35 W⁴ may also be for example pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2-ethylhexyl or isooctyl.

Examples will now be mentioned of the radicals in the formulae
40 VIIa and VIIb.

Q¹, Q⁵, Q⁶, E¹, E², E³, E⁴, E⁵, E⁶, E⁷, E⁸ and E¹⁰ are each for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl.

45

19

Q¹, Q⁶, E¹, E², E³, E⁴, E⁵, E⁶, E⁷ and E⁸ may each also be for example pentyl, isopentyl, neopentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2-ethylhexyl or isooctyl.

5

Q¹, E² and E³ may each also be for example nonyl, isononyl, decyl, isodecyl, undecyl or dodecyl.

Q¹ may also be for example tridecyl, isotridecyl, tetradecyl,
 10 pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, eicosyl
 (the above designations isooctyl, isononyl, isodecyl and
 isotridecyl are trivial names derived from the oxo process
 alcohols - cf. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th
 Edition, Volume 7, pages 215 to 217, and Volume 11, pages 435 and
 15 436), 2-methoxycarbonylethyl, benzyl, 1- or 2-phenylethyl,
 3-benzoyloxypropyl, phenoxyethyl, 6-phenoxy-4-oxahexyl,
 8-phenoxy-4-oxaoctyl, 2-, 3- or 4-chlorophenyl or 2-, 3- or
 4-carboxyphenyl.

20 Q¹ and E¹ may each also be for example 2-methoxyethyl,
 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-isopropoxyethyl, 2-butoxyethyl,
 2- or 3-methoxypropyl, 2- or 3-ethoxypropyl, 2- or
 3-propoxypropyl, 2- or 3-butoxypropyl, 2- or 4-methoxybutyl, 2-
 or 4-ethoxybutyl, 2- or 4-propoxybutyl, 3,6-dioxahexyl,
 25 3,6-dioxaoctyl, 4,8-dioxanonyl, 3,7-dioxaoctyl, 3,7-dioxanonyl,
 4,7-dioxaoctyl, 4,7-dioxanonyl, 2- or 4-butoxybutyl or
 4,8-dioxadecyl.

Q¹ may also be for example 3,6,9-trioxadecyl, 3,6,9-trioxaundecyl,
 30 3,6,9-trioxadodecyl, 3,6,9,12-tetraoxatridecyl,
 3,6,9,12-tetraoxatetradecyl, 11-oxahexadecyl,
 13-butyl-11-oxaheptadecyl or 4,11-dioxapentadecyl.

Q³, E², E³ and E⁹ are each for example methoxycarbonyl,
 35 ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl,
 butoxycarbonyl, isobutoxycarbonyl or sec-butoxycarbonyl.

E⁹ may also be for example mono- or dimethylcarbamoyl, mono- or
 diethylcarbamoyl, mono- or dipropylcarbamoyl, mono- or
 40 diisopropylcarbamoyl, mono- or dibutylcarbamoyl or
 N-methyl-N-butylcarbamoyl.

E⁷, E⁸ and E¹⁰ may each also be for example methoxy, ethoxy,
 propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy or sec-butoxy.

45

E¹⁰ may also be for example methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio, isobutylthio or sec-butylthio.

Q¹, E², E³ and E¹⁰ may each also be for example phenyl, 2-, 3- or
 5 4-methylphenyl, 2-, 3- or 4-ethylphenyl, 2-, 3- or
 4-propylphenyl, 2-, 3- or 4-isopropylphenyl, 2-, 3- or
 4-butylphenyl, 2,4-dimethylphenyl, 2-, 3- or 4-methoxyphenyl, 2-,
 3- or 4-ethoxyphenyl, 2-, 3- or 4-isobutoxyphenyl or
 2,4-dimethoxyphenyl.

10

Q¹, E² and E³ may each also be for example 2-hydroxyethyl, 2- or
 3-hydroxypropyl, 2-cyanoethyl, 2- or 3-cyanopropyl,
 2-acetyloxyethyl, 2- or 3-acetyloxypropyl, 2-isobutyryloxyethyl,
 2- or 3-isobutyryloxypropyl, 2-methoxycarbonyl ethyl, 2- or
 15 3-methoxycarbonylpropyl, 2-ethoxycarbonyl ethyl, 2- or
 3-ethoxycarbonylpropyl, 2-methoxycarbonyloxyethyl, 2- or
 3-methoxycarbonyloxypropyl, 2-ethoxycarbonyloxyethyl, 2- or
 3-ethoxycarbonyloxypropyl, 2-butoxycarbonyloxyethyl, 2- or
 3-butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-phenylethoxycarbonyloxy)ethyl,
 20 2- or 3-(2-phenylethoxycarbonyloxy)propyl,
 2-(2-ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl or 2- or
 3-(2-ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl.

E² and E³ may each also be for example pyridyl, 2-, 3- or
 25 4-methylpyridyl, 2-, 3- or 4-methoxypyridyl, formyl, acetyl,
 propionyl, butyryl, isobutyryl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl,
 octanoyl, 2-ethylhexanoyl, methylsulfonyl, ethylsulfonyl,
 propylsulfonyl, isopropylsulfonyl, butylsulfonyl,
 cyclopentylsulfonyl, cyclohexylsulfonyl, cycloheptylsulfonyl,
 30 phenylsulfonyl, tolylsulfonyl, pyridylsulfonyl, benzoyl, 2-,
 3- or 4-methylbenzoyl, 2-, 3- or 4-methoxybenzoyl,
 thien-2-ylcarbonyl, thien-3-ylcarbonyl, cyclopentyl, cyclohexyl
 or cycloheptyl.

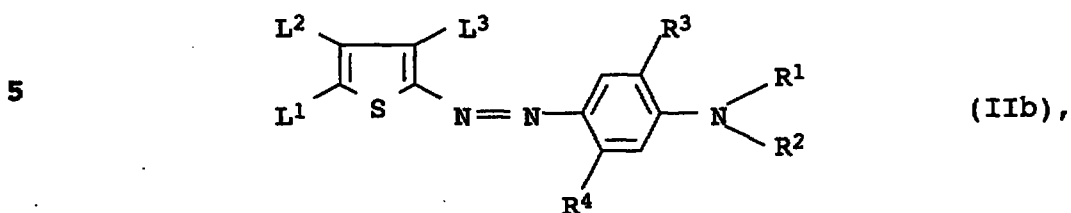
35 E² and E³ or E⁴ and E⁵ combined with the nitrogen atom joining
 them together into a five- or six-membered saturated heterocyclic
 radical with or without further hetero atoms may be for example
 pyrrolidinyl, piperidinyl, morpholinyl, piperazinyl or N-(C₁-C₄-
 alkyl)piperazinyl.

40

Particularly suitable monoazo dyes are those of the formula IIa
 where D¹ is a radical of the formula IIIb.

Particularly suitable monoazo dyes further include those of the
 45 formula IIa where K¹ is a radical of the formula IVa or IVd.

Particular attention is drawn to monoazo dyes of the formula IIb



10 where

L¹ is nitro, cyano, C₁-C₆-alkanoyl or a radical of the formula -CH=T where T is a radical of an acidic-CH compound,

15 L² is C₁-C₆-alkyl, halogen, unsubstituted or phenyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted C₁-C₆-alkoxy,

L³ is cyano, C₁-C₄-alkoxycarbonyl or nitro,

20 R¹ and R² are independently of each other hydrogen, substituted or unsubstituted C₁-C₆-alkyl with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function, or C₃-C₆-alkenyl,

R³ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl or C₁-C₆-alkoxy, and

25

R⁴ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-alkylsulfonylamino or substituted or unsubstituted C₁-C₆-alkanoylamino.

Particularly suitable methine or azamethine dyes conform to the
30 formula VIIa or VIIb where R⁵ is methyl.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIa or VIIb where Q⁵ is cyano.

35 Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIa or VIIb where Q⁴ is oxygen.

Particularly suitable azamethine dyes further conform to the formula VII where X is nitrogen.

40

Particularly suitable methine dyes further conform to the formula VII where X is CH.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform
45 to the formula VIIa or VIIb where Q² is a radical of the pyrrole, thiazole or thiophene series.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIa where Q^1 is C_1 - C_{12} -alkyl with or without substitution by C_1 - C_6 -alkanoyloxy, C_1 - C_8 -alkoxycarbonyl, whose alkyl chain may be interrupted by 1 or 2 oxygen atoms in ether function, phenyl or C_1 - C_4 -alkylphenyl and with or without interruption by 1 or 2 oxygen atoms in ether function.

Particularly suitable methine or azamethine dyes further conform to the formula VIIb where Q^6 is a radical of the formula NE^2E^3 where E^2 and E^3 are independently of each other substituted or unsubstituted C_1 - C_{12} -alkanoyl or substituted or unsubstituted benzoyl or else E^2 is hydrogen.

Particular attention is drawn to methine or azamethine dyes of the formula VIIb where Q^6 is a radical of the formula NE^2E^3 where E^2 and E^3 are independently of each other C_1 - C_8 -alkanoyl or benzoyl or else E^2 is hydrogen.

Particular attention is further drawn to methine or azamethine dyes of the formula VIIa where Q^1 is alkyl, alkoxyalkyl, alkanoyloxyalkyl or alkoxycarbonylalkyl, which radicals have up to 12 carbon atoms each, unsubstituted or methyl-substituted benzyl or unsubstituted or methyl-substituted phenyl.

Particular attention is further drawn to methine or azamethine dyes of the formula VIIa or VIIb where Q^2 is a radical of the abovementioned formula VIIIA or VIIIC, especially VIIIA, where

- E^4 and E^5 are independently of each other alkyl, alkoxyalkyl, alkanoyloxyalkyl or alkoxycarbonylalkyl, which radicals have up to 12 carbon atoms each, hydrogen, unsubstituted or methyl-substituted benzyl or unsubstituted or methyl-substituted phenyl,
- E^6 is hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, unsubstituted or C_1 - C_4 -alkyl- or C_1 - C_4 -alkoxy-substituted phenyl, benzyl or thienyl,
- E^9 is cyano,
- E^{10} is halogen, hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio, unsubstituted or C_1 - C_4 -alkyl-substituted phenyl or thienyl, and
- n is 0.

Particularly suitable quinophthalone dyes conform to the formula IX where G^4 is hydrogen or bromine.

The monoazo dyes of the formula IIa are known per se and have been described in large numbers, for example in K. Venkataraman,

The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972, or EP-A-201 896.

The anthraquinone dyes of the formula Va to Vc are likewise known
5 per se and described for example in D.R. Waring, G. Hallas, The Chemistry and Application of Dyes, pages 107 to 118, Plenum Press, New York, London, 1990.

The coumarin dyes of the formula VIa to VIc are likewise known
10 per se and described for example in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 17, page 469.

The methine or azamethine dyes of the formula VIIa and VIIb are likewise known per se and described for example in US-A-5 079 365
15 and WO-A-9219684.

The quinophthalone dyes of the formula IX are likewise known per se and described for example in EP-83 553.

20 The nitro dye of the formula X is commonly referred to as C.I. Disperse Yellow 42 (10 338).

Suitable dyes with carboxyl and/or sulfo groups will now be more particularly described. These dyes are in particular azo or
25 anthraquinone dyes.

Of azo dyes, it is monoazo or disazo dyes, which may also be metallized, which are notable, in particular those which have from 1 to 6 carboxyl and/or sulfo groups.

30

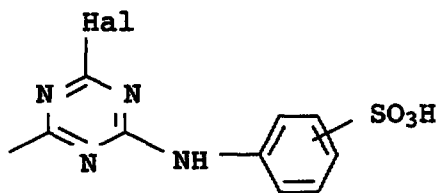
Important azo dyes are for example those whose diazo component is derived from an aniline or aminonaphthalene.

Important azo dyes further include for example those whose
35 coupling component is derived from an aniline, naphthalene, pyrazolone, aminopyrazole, diaminopyridine, pyridone or acylacetarylide.

Specific examples include metal-free or metallized (metal
40 complexes) azo dyes of the phenyl-azo-naphthalene, phenyl-azo-1-phenylpyrazol-5-one, phenyl-azo-benzene, naphthyl-azo-benzene, phenyl-azo-aminonaphthalene, naphthyl-azo-naphthalene, naphthyl-azo-1-phenylpyrazol-5-one, phenyl-azo-pyridone, phenyl-azo-aminopyridine, naphthyl-azo-pyridone,
45 naphthyl-azo-aminopyridine or stilbyl-azo-benzene series.

The azo dyes may additionally contain a reactive group, for example the radical of the formula

5



10 which is linked either to the diazo component or to the coupling component via a substituted or unsubstituted amino group.

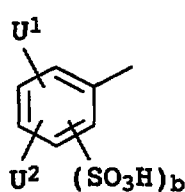
Of particular importance are azo dyes of the formula IIc

15

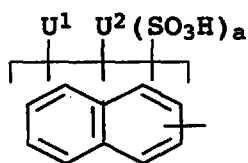


where D^2 is a radical of the formula

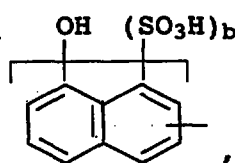
20



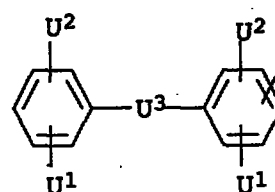
(XIIa)



(XIIb)



(XIIc)



(XIId)

25

30

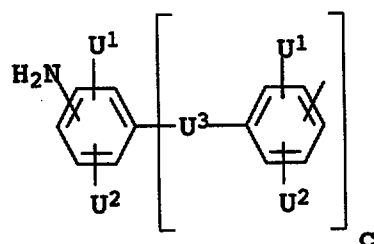
35

40

45

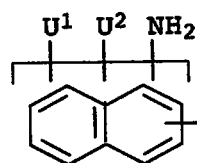
25

5



(XIIe)

or

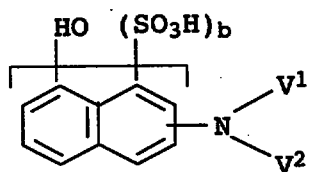


(XIIIf)

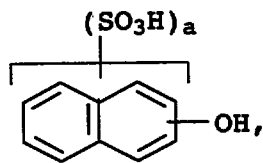
and

10 R^2 is a radical of the formula

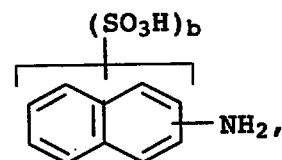
15



(XIIIa)

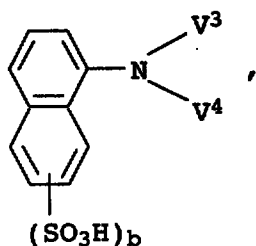


(XIIIb)

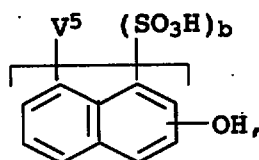


(XIIIc)

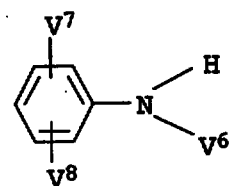
20



(XIIId)



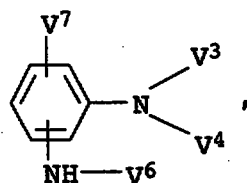
(XIIIe)



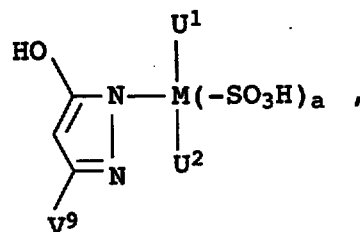
(XIIIIf)

25

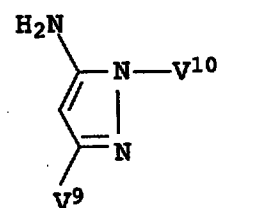
30



(XIIIg)



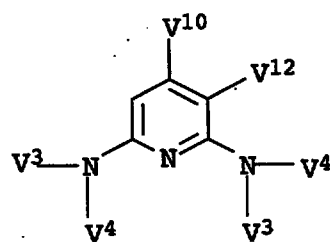
(XIIIh)



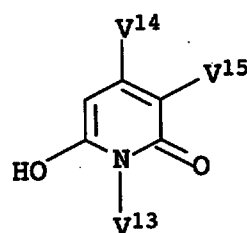
(XIIIi)

35

40

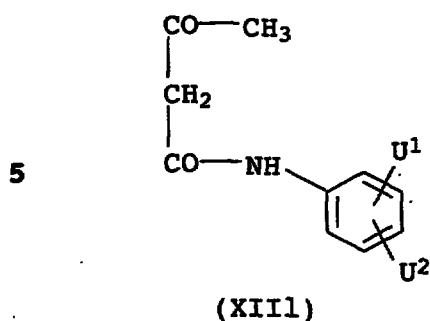


(XIIIj)

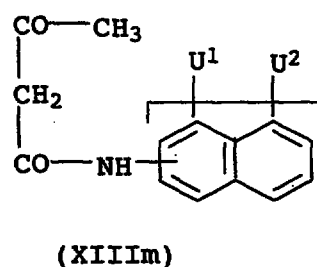


(XIIIk)

45



or



10

where

- a is 0, 1, 2 or 3,
 b is 0, 1 or 2,
 15 c is 0 or 1,

U¹ is hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, acetyl, cyano, carboxyl, hydroxysulfonyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, hydroxyl, carbamoyl, C₁-C₄-monoalkylcarbamoyl or -dialkylcarbamoyl,
 20 fluorine, chlorine, bromine or trifluoromethyl,

U² is hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, cyano, carboxyl, hydroxysulfonyl, acetyl, amino, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, carbamoyl, C₁-C₄-monoalkylcarbamoyl or -dialkylcarbamoyl, fluorine,
 25 chlorine, nitro, sulfamoyl, C₁-C₄-monoalkylsulfamoyl or -dialkylsulfamoyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, phenylsulfonyl or phenoxy, and

U³ is a direct bond, oxygen, sulfur or the group -NHCO-,
 30 -NH-CO-NH-, -CONH-, -CO-, -NHSO₂-, -SO₂NH-, -SO₂-, -CH=CH-,
 -CH₂-CH₂-, -CH₂-, -NH-, or -N=N-,

V¹ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl,

35 V² is hydrogen, C₁-C₄-alkyl or phenyl which may be substituted by C₁-C₅-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, chlorine, bromine or hydroxysulfonyl,

40 V³ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl which may be substituted by hydroxyl, cyano, carboxyl, hydroxysulfonyl, sulfato, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl or acetoxy,

45 V⁴ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl which may be hydroxyl-, cyano-, carboxyl-, hydroxysulfonyl-, sulfato-, methoxycarbonyl-, ethoxycarbonyl- or acetoxy-substituted, benzyl or phenyl which may

be substituted by C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, chlorine or hydroxysulfonyl,

- 5 V⁵ is C₁-C₆-alkylureido, phenylureido, which may be chlorine-, methyl-, methoxy-, nitro-, hydroxysulfonyl- or carboxyl-substituted, C₁-C₆-alkanoylamino, which may be hydroxysulfonyl- or chlorine-substituted, cyclohexanoylamino, benzoylamino, which may be chlorine-, methyl-, methoxy-, nitro-, hydroxysulfonyl- or carboxyl-substituted, or hydroxyl,
- 10 V⁶ is hydrogen, C₁-C₆-alkyl, which may be phenyl-, C₁-C₄-alkoxy-, hydroxyl-, phenoxy- or C₁-C₄-alkanoyloxy-substituted, C₅-C₇-cycloalkyl, hydroxysulfonylphenyl, C₁-C₄-alkanoyl, carbamoyl, C₁-C₄-monoalkylcarbamoyl or -dialkylcarbamoyl,
- 15 phenylcarbamoyl or cyclohexylcarbamoyl,
- 20 V⁷ is methoxy, ethoxy, chlorine, bromine, hydroxysulfonyl, acetylamino, amino, ureido, methylsulfonylamino, ethylsulfonylamino, dimethylaminosulfonylamino, methylamino, ethylamino, dimethylamino or diethylamino,
- V⁸ is hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, hydroxysulfonyl, chlorine or bromine,
- 25 M is the radical of a benzene or naphthalene ring,
- V⁹ is methyl, carboxyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl or phenyl,
- 30 V¹⁰ C₁-C₄-alkyl, cyclohexyl, benzyl or phenyl which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, methyl, methoxy, nitro, hydroxysulfonyl, carboxyl, acetyl, acetylamino, methylsulfonyl, sulfamoyl or carbamoyl,
- 35 V¹¹ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl which may be substituted by methoxy, ethoxy or cyano,
- V¹² is hydrogen, methyl, hydroxysulfonylmethyl, hydroxysulfonyl, cyano or carbamoyl,
- 40 V¹³ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl which may be phenyl-, hydroxysulfonylphenyl-, hydroxyl-, amino-, methoxy-, ethoxy-, carboxyl-, hydroxysulfonyl-, acetylamino-, benzoylamino- or cyano-substituted, cyclohexyl, phenyl which may be carboxyl-, hydroxysulfonyl-, benzoylamino-, acetylamino-, methyl-,
- 45 methoxy-, cyano- or chlorine-substituted, or amino which is substituted by phenyl, C₁-C₄-alkyl, acetyl or benzoyl,

- V¹⁴ is C₁-C₄-alkyl, phenyl, hydroxyl, cyano, acetyl, benzoyl, carboxyl, methoxycarbonyl, carbamoyl or hydroxysulfonylmethyl and
- 5 V¹⁵ is hydrogen, chlorine, bromine, acetylamino, amino, nitro, hydroxysulfonyl, sulfamoyl, methylsulfonyl, phenylsulfonyl, carboxyl, methoxycarbonyl, acetyl, benzoyl, carbamoyl, cyano or hydroxysulfonylmethyl,
- 10 with the proviso that at least one carboxyl and/or sulfo group is present in the molecule.
- Aromatic amines which are suitable for use as diazo components and which are derived from the formula XIIa, XIIb, XIIc or XIId
- 15 are for example aniline, 2-methoxyaniline, 2-methylaniline, 4-chloro-2-aminoanisole, 4-methylaniline, 4-methoxyaniline, 2-methoxy-5-methylaniline, 2,5-dimethoxyaniline, 2,5-dimethylaniline, 2,4-dimethylaniline, 2,5-diethoxyaniline, 2-chloroaniline, 3-chloroaniline, 4-chloroaniline,
- 20 2,5-dichloroaniline, 4-chloro-2-nitroaniline, 4-chloro-2-methylaniline, 3-chloro-2-methylaniline, 4-chloro-2-aminotoluene, 4-phenylsulfonylaniline, 2-ethoxy-1-naphthylamine, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, 4-methylsulfonylaniline, 2,4-dichloroaniline-5-carboxylic acid,
- 25 2-aminobenzoic acid, 4-aminobenzoic acid, 3-aminobenzoic acid, 3-chloroaniline-6-carboxylic acid, aniline-2- or -3- or -4-sulfonic acid, aniline-2,5-disulfonic acid, aniline-2,4-disulfonic acid, aniline-3,5-disulfonic acid, 2-aminotoluene-4-sulfonic acid, 2-aminoanisole-5-sulfonic acid, 2-ethoxyaniline-
- 30 5-sulfonic acid, 2-ethoxyaniline-4-sulfonic acid, 4-hydroxy-sulfonyl-2-aminobenzoic acid, 2,5-dimethoxyaniline-4-sulfonic acid, 2,4-dimethoxyaniline-5-sulfonic acid, 2-methoxy-5-methylaniline-4-sulfonic acid, 4-aminoanisole-3-sulfonic acid, 4-aminotoluene-3-sulfonic acid, 2-aminotoluene-5-sulfonic acid,
- 35 2-chloroaniline-4-sulfonic acid, 2-chloroaniline-5-sulfonic acid, 2-bromo-aniline-4-sulfonic acid, 2,6-dichloroaniline-4-sulfonic acid, 2,6-dimethylaniline-3- or -4-sulfonic acid, 3-acetylamino-aniline-6-sulfonic acid, 4-acetylaminoaniline-2-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-3-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-4-sulfonic
- 40 acid, 1-aminonaphthalene-5-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-6-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-7-sulfonic acid, 1-aminonaphthalene-3,7-disulfonic acid, 1-aminonaphthalene-3,6,8-trisulfonic acid, 1-aminonaphthalene-4,6,8-trisulfonic acid, 2-naphthylamine-
- 45 5-sulfonic acid, or -6- or -8-sulfonic acid, 2-aminonaphthalene-3,6,8-trisulfonic acid, 2-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid, 2-aminonaphthalene-1,6-disulfonic acid,

- 2-aminonaphthalene-1-sulfonic acid,
 2-aminonaphthalene-1,5-disulfonic acid,
 2-aminonaphthalene-3,6-disulfonic acid,
 2-aminonaphthalene-4,8-disulfonic acid, 2-aminophenol-4-sulfonic
 5 acid, 2-aminophenol-5-sulfonic acid, 3-aminophenol-6-sulfonic
 acid, 1-hydroxy-2-aminonaphthalene-5,8- or -4,6-disulfonic acid,
 4-aminodiphenylamine, 4-amino-4'-methoxydiphenylamine,
 4-amino-4'-methoxydiphenylamine-3-sulfonic acid,
 4-(2'-methylphenylazo)-2-methylaniline, 4-aminoazobenzene,
 10 4'-nitrophenylazo-1-aminonaphthalene,
 4-(6'-hydroxysulfonylnaphthylazo)-1-aminonaphthalene,
 4-(2',5'-dihydroxysulfonylphenylazo)-1-aminonaphthalene,
 4'-amino-3'-methyl-3-nitrobenzophenone, 4-aminobenzophenone,
 4-(4'-aminophenylazo)benzenesulfonic acid,
 15 4-(4'-amino-2'-methoxyphenylazo)benzenesulfonic acid,
 4-(4'-amino-3'-methoxyphenylazo)benzenesulfonic acid and
 2-ethoxy-1-naphthylamine-6-sulfonic acid.

- Aromatic diamines which are suitable for use as tetrazo
 20 components and which are derived from the formula XIIf or XIIf
 are for example 1,3-diaminobenzene, 1,3-diaminobenzene-4-sulfonic
 acid, 1,4-diaminobenzene, 1,4-diaminobenzene-2-sulfonic acid,
 1,4-diamino-2-methylbenzene, 1,4-diamino-2-methoxybenzene,
 1,3-diamino-4-methylbenzene, 1,3-diaminobenzene-5-sulfonic acid,
 25 1,3-diamino-5-methylbenzene, 1,6-diaminonaphthalene-4-sulfonic
 acid, 2,6-diaminonaphthalene-4,8-disulfonic acid,
 3,3'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone,
 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid, 2,7'-diaminodiphenyl
 sulfone, 2,7'-diaminodiphenyl sulfone-4,5-disulfonic acid,
 30 4,4'-diaminobenzophenone, 4,4'-diamino-3,3'-dinitrobenzophenone,
 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone, 4,4'- or
 3,3'-diaminobiphenyl, 4,4'-diamino-3,3'-dichlorobiphenyl,
 4,4'-diamino-3,3'-dimethoxy- or -3,3'-dimethyl- or
 -2,2'-dimethyl- or -2,2'-dichloro- or -3,3'-diethoxybiphenyl,
 35 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl-6,6'-dinitrobiphenyl,
 4,4'-diaminobiphenyl-2,2'- or -3,3'-disulfonic acid,
 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl- or -3,3'-dimethoxy- or
 -2,2'-dimethoxybiphenyl-6,6'-disulfonic acid, 4,4'-diamino-2,2',
 5,5'-tetrachlorobiphenyl, 4,4'-diamino-3,3'-dinitrobiphenyl,
 40 4,4'-diamino-2,2'-dichloro-5,5'-dimethoxybiphenyl,
 4,4'-diaminobiphenyl-2,2'- or -3,3'-dicarboxylic acid,
 4,4'-diamino-3,3'-dimethylbiphenyl-5,5'-disulfonic acid,
 4,4'-diamino-2-nitrobiphenyl, 4,4'-diamino-3-ethoxy- or
 -3-hydroxysulfonylbiphenyl,
 45 4,4'-diamino-3,3'-dimethylbiphenyl-5-sulfonic acid,
 4,4'-diaminodiphenylmethane,
 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-2,2',

3,3'-tetramethyldiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylethane, 4,4'-diaminostilbene or 4,4'-diaminodiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid.

- 5 K² is for example an aniline, such as o- or m-toluidine, o- or m-anisidine, cresidine, 2,5-dimethylaniline, 2,5-dimethoxyaniline, m-aminoacetanilide, 3-amino-4-methoxyacetanilide, 3-amino-4-methylacetanilide, m-aminophenylurea, N-methylaniline, N-methyl-m-toluidine, 10 N-ethylaniline, N-ethyl-m-toluidine, N-(2-hydroxyethyl)aniline or N-(2-hydroxyethyl)-m-toluidine.

- K² may also be for example a naphtholsulfonic acid, such as 1-naphthol-3-sulfonic acid, 1-naphthol-4-sulfonic acid, 15 1-naphthol-5-sulfonic acid, 1-naphthol-8-sulfonic acid, 1-naphthol-3,6-disulfonic acid, 1-naphthol-3,8-disulfonic acid, 2-naphthol-5-sulfonic acid, 2-naphthol-6-sulfonic acid, 2-naphthol-7-sulfonic acid, 2-naphthol-8-sulfonic acid, 2-naphthol-3,6-disulfonic acid, 2-naphthol-6,8-disulfonic acid, 20 2-naphthol-3,6,8-trisulfonic acid, 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, 2,6-dihydroxynaphthalene-8-sulfonic acid or 2,8-dihydroxynaphthalene-6-sulfonic acid.
- 25 K² may also be for example a naphthylamine, such as 1-naphthylamine, N-phenyl-1-naphthylamine, N-ethyl-1-naphthylamine, N-phenyl-2-naphthylamine, 1-naphthol, 2-naphthol, 1,5-dihydroxynaphthalene, 1,6-dihydroxynaphthalene, 1,7-dihydroxynaphthalene or 2,7-dihydroxynaphthalene.

30

- K² may also be for example an aminonaphthalenesulfonic acid, such as 1-naphthylamine-6-sulfonic acid, 1-naphthylamine-7-sulfonic acid, 1-naphthylamine-8-sulfonic acid, 2-naphthylamine-3,6-disulfonic acid, 35 2-naphthylamine-5,7-disulfonic acid or 2-naphthylamine-6,8-disulfonic acid.

- K² may also be for example an aminonaphtholsulfonic acid, such as 1-amino-5-hydroxynaphthalene-7-sulfonic acid, 40 1-amino-8-hydroxynaphthalene-4-sulfonic acid, 1-amino-8-hydroxynaphthalene-2,4-disulfonic acid, 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, 1-amino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid, 2-amino-5-hydroxynaphthalene-7-sulfonic acid, 45 2-amino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid, 2-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, 2-amino-5-hydroxynaphthalene-1,7-disulfonic acid,

- 1-acetylamino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid,
 1-benzoylamino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid,
 1-acetylamino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid,
 1-benzoylamino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid,
 5 1-acetylamino-5-hydroxynaphthalene-7-sulfonic acid,
 2-methylamino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid,
 2-methylamino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid or 2-(3'- or
 4'-hydroxysulfonylphenyl)amino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic
 acid.
- 10
 K^2 may also be for example a pyrazolone, such as 1-phenyl-,
 1-(2'-chlorophenyl)-, 1-(2'-methoxyphenyl)-,
 1-(2'-methylphenyl)-, 1-(1',5'-dichlorophenyl)-,
 1-(2',6'-dichlorophenyl)-, 1-(2'-methyl-6'-chlorophenyl)-,
 15 1-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)-,
 1-(2'-methoxy-5'-hydroxysulfonylphenyl)-,
 1-(2',5'-dihydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-carboxyphenyl)-,
 1-(3-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(4'-hydroxysulfonylphenyl)- or
 1-(3'-sulfamoylphenyl)-3-carboxylpyrazol-5-one, 1-(3'- or
 20 4'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-chloro-4'- or
 -5'-hydroxysulfonylphenyl)-1-(2'-methyl-4'-hydroxysulfonyl-
 phenyl)-, 1-(2',5'-dichlorophenyl)-1-(4',8'-dihydroxysulfonyl-
 1-naphthyl)-, 1-(6'-hydroxysulfonyl-1-naphthyl)-3-methyl-
 pyrazol-5-one, ethyl 1-phenylpyrazol-5-one-3-carboxylate, ethyl
 25 pyrazol-5-one-3-carboxylate or pyrazol-5-one-3-carboxylic acid.

- K^2 may also be for example an aminopyrazole, such as 1-methyl-,
 1-ethyl-, 1-propyl-, 1-butyl-, 1-cyclohexyl-, 1-benzyl- or
 1-phenyl-5-aminopyrazole, 1-(4-chlorophenyl)- or
 30 1-(4'-methylphenyl)-5-aminopyrazole and
 1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazole.

- K^2 may also be for example a pyridone, such as 1-ethyl-2-hydroxy-
 4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-one, 1-(2'-hydroxyethyl)-2-hydroxy-
 35 4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-one, 1-phenyl-2-hydroxy-4-methyl-
 5-carbamoylpyrid-6-one, 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-
 6-one, 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-
 6-one, 1-methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-one, 1-methyl-
 2-hydroxy-5-acetylpyrid-6-one,
 40 1,4-dimethyl-2-hydroxy-5-cyanopyrid-6-one,
 1,4-dimethyl-5-carbamoylpyrid-6-one, 2,6-dihydroxy-
 4-ethyl-5-cyanopyridine, 2,6-dihydroxy-4-ethyl-5-
 carbamoylpyridine, 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-
 hydroxysulfonylmethylpyrid-6-one,
 45 1-methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-methylsulfonylpyrid-6-one or

1-carboxymethyl-2-hydroxy-4-ethyl-5-phenylsulfonylpyrid-
6-one.

Instead of the azo dyes of the formula IIc the process of the
5 invention may also employ the corresponding metal complex dyes.

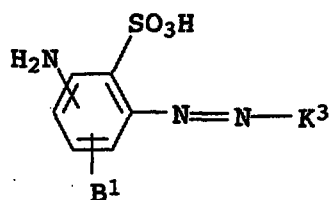
Suitable complexing metals here are in particular copper, cobalt,
chromium, nickel and iron of which copper, cobalt or chromium are
preferred. Of particular suitability are the symmetrical or
10 asymmetrical 1:1 or 1:2 chromium complexes. The metallized groups
are each preferably ortho to the azo group, for example in the
form of o,o-dihydroxy-, o-hydroxy-o'-carboxy-, o-carboxy-
o'-amino- or o-hydroxy-o'-amino-azo-groups.

15 Preference is given to dyes of formula IIc where D² is a radical
of the formula XIIa, XIIb, XIIc, XIId, XIIe or XIIf where U¹ is
hydrogen, methyl, methoxy, carboxyl, hydroxysulfonyl, hydroxyl or
chlorine, U² is hydrogen, methyl, methoxy, carboxyl,
hydroxysulfonyl, acetyl amino or chlorine and U³ is -CO-, -SO₂-,
20 -CH=CH-, -CH₂-CH₂-, -CH₂- or -N=N-.

Preference is further given to dyes of formula IIc where the
radical K² is derived from coupling components which have sulfo
and/or carboxyl groups and which couple ortho or para to a
25 hydroxyl and/or amino group. Specific examples of such coupling
components are 2-acetyl amino-5-hydroxynaphthalene-7-sulfonic
acid, 2-acetyl amino-8-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid,
1-acetyl amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid,
1-benzoylamino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid,
30 1-acetyl amino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid or
1-benzoylamino-8-hydroxynaphthalene-4,6-disulfonic acid.

Preference is given to azo dyes of the formula XIV

35



(XIV),

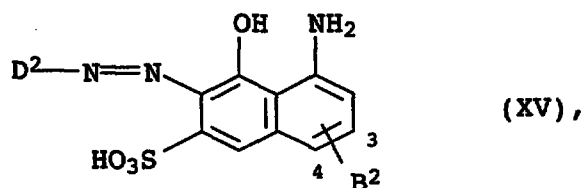
40

where B¹ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, chlorine or
hydroxysulfonyl and K³ is the radical of a coupling component of
the naphthalene, pyrazolone or pyridone series.

45

Particular preference is further given to azo dyes of the formula XV

5

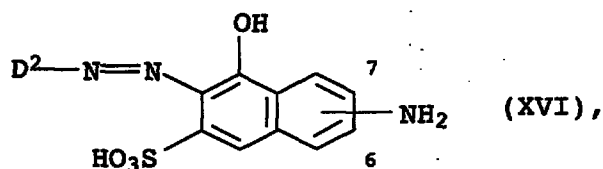


10

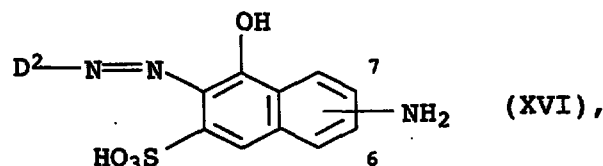
where D² is as defined above and B² is hydroxysulfonyl in ring position 3 or 4.

Particular preference is further given to azo dyes of the formula XVI

20



25

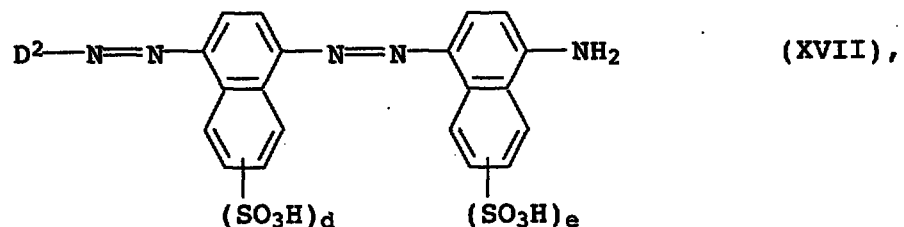


30

where D² is as defined above and the amino group is in ring position 6 or 7.

35 Useful compounds further include those of the formula XVII

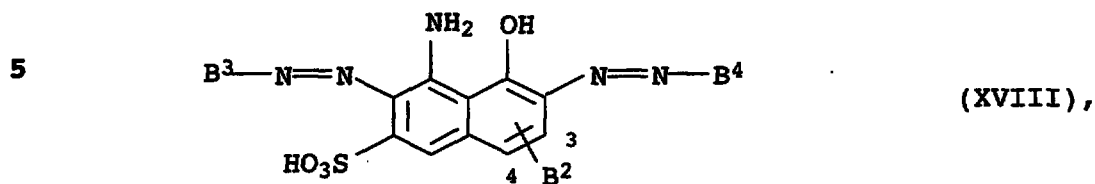
40



45 where D² is as defined above and d and e independently of each other are 0, 1 or 2.

34

Useful compounds further include those of the formula XVIII

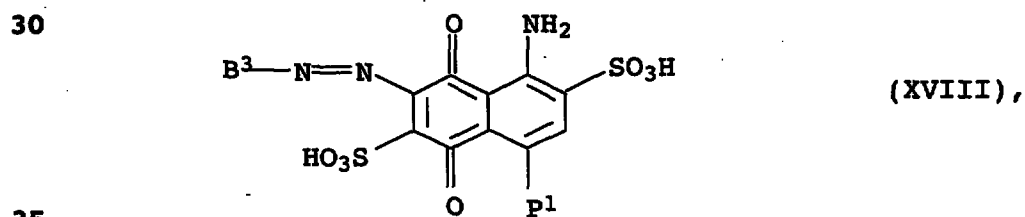


10 where B² is as defined above and one of B³ and B⁴ is D², which has the abovementioned meaning, and the other is 3-amino-6-hydroxysulfonylphenyl or else both B³ and B⁴ are 3-amino-6-hydroxysulfonylphenyl.

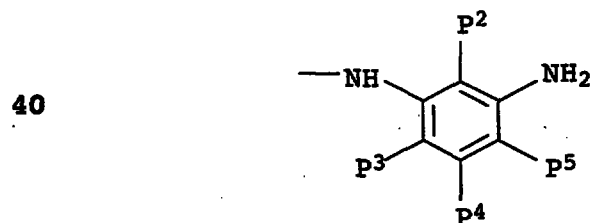
15 Also of particular suitability is the symmetrical 1:2 chromium complex dye based on the azo dye 1-(2-hydroxy-4-hydroxysulfonyl-6-nitronaphth-1-ylazo)-2-hydroxy-naphthalene.

20 The process of the present invention may also employ acid anthraquinone dyes. Such anthraquinones are known per se and described for example in K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. II, Academic Press, New York, 1952.

25 Preference is given to acid anthraquinone dyes of the series of the 1,4-diaminoanthraquinones. They conform for example to the formula XVIII



where P¹ is amino or a radical of formula



where P^2 and P^3 are independently of each other hydrogen or methyl and one of P^4 and P^5 is hydrogen or methyl and the other is hydroxysulfonyl.

- 5 The second step of the process of the present invention, step (B), comprises admixing the mixture prepared in step (A) with melamine and if desired with further phenol, substituted melamine I and formaldehyde or formaldehyde-supplying compounds, the amounts being chosen so that the molar ratio of melamines
- 10 (melamine and (a)) to (b) is within the range from 1:1.15 to 1:4.5, preferably from 1:1.8 to 1:3.0, the pigment or dye is present in an amount within the range from 0.01 to 5, preferably from 0.1 to 2, % by weight, based on melamine and (a) and (b), and the phenol being present in an amount within the range from 0 to
- 15 5, preferably from 0.2 to 2, mol%, based on melamine and (a) and (b).

- When fibers are to be produced, it is particularly preferable for the amount of substituted melamine I (component (a)) to be within
- 20 the range from 1 to 50, preferably from 5 to 15, very particularly preferably from 7 to 12, mol%, based on the sum total of melamine and substituted melamine I, and preferably for from 0.1 to 9.5, particularly preferably from 1 to 5, mol%, based on melamine and (a) and (b), of one of the above-recited phenols
- 25 or mixtures thereof to be used.

- The entire mixture is then condensed in a conventional manner as described for example in EP-A 523 485, EP-A 355 760 or Houben-Weyl, vol. 14/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, pp.
- 30 357.

The reaction temperatures are generally chosen to be within the range from 20 to 150°C, preferably from 40 to 140°C.

- 35 The reaction pressure is generally not critical. It is generally within the range from 100 to 500 kPa, preferably 100 to 300 kPa.

- The reaction can be carried out with or without solvent. When an aqueous formaldehyde solution is used, generally no solvent is
- 40 added. When formaldehyde bound in solid form is used, the solvent used is normally water and the amount used generally ranges from 5 to 40, preferably from 15 to 25, % by weight, based on the total amount of monomers used.

- 45 Furthermore, the polycondensation is generally carried out in a pH range above 7. Preference is given to the pH range from 7.5 to

10.0, particularly preferably from 8 to 10.

In addition, the reaction mixture may have added to it small amounts of customary additives such as alkali metal sulfites, for example sodium disulfite and sodium sulfite, alkali metal formates, for example sodium formate, alkali metal citrates, for example sodium citrate, phosphates, polyphosphates, urea, dicyandiamide or cyanamide. They can be added as pure individual compounds or as mixtures with one another, in each case without a solvent or as aqueous solutions, before, during or after the condensation reaction.

Other modifiers are amines and also amino alcohols such as diethylamine, ethanolamine, diethanolamine or 2-diethylaminoethanol.

Further possible additives include fillers, emulsifiers and blowing agents.

The fillers used can be for example fibrous or pulverulent inorganic reinforcing agents or fillers such as glass fibers, metal powders, metal salts or silicates, for example kaolin, talc, baryte, quartz or chalk. Emulsifiers used are generally the customary nonionic, anionic or cationic organic compounds having long-chain alkyl radicals. When processing the uncured resins into foams the blowing agent used can be for example pentane.

The polycondensation can be carried out continuously or batchwise, for example in an extruder (see EP-A-355 760), in a conventional manner.

The production of articles by curing the condensation products of the present invention is customarily effected by addition of small amounts of acids such as formic acid, sulfuric acid or ammonium chloride.

To produce fibers, the melamine resin of the present invention is generally spun in a conventional manner, for example after addition of a curing agent, at room temperature in a rotospinning apparatus and subsequently the uncured fibers are cured in a heated atmosphere, or the spinning takes place in a heated atmosphere with simultaneous evaporation of the water used as solvent and curing of the condensate. Such a process is described in detail in DE-A 23 64 091.

Webs are generally produced from waddings by needling in a conventional manner. The waddings are generally produced by customary methods, for example on a roller card.

- 5 The fibers and webs colored according to the present invention are preferably used in occupational safety and fire protection, for example for manufacturing boilersuits (disadvantage to date: flameproofed cotton loses its flame resistance on repeated washing), wall coverings (for example for public buildings in
10 which flame resistance is of paramount importance) and also more lightweight clothing for firefighters.

- In a preferred embodiment, black covering webs and fabrics are manufactured for engine compartment insulation. The advantages
15 over the corresponding prior art webs are higher thermal stability (sustained use temperature resistance at about 200°C), the low flammability and also the fact that, unlike other fibers and webs, no flameproofing is required.

- 20 The advantages of the process of the present invention reside in making available homogeneously colored melamine-formaldehyde condensation products which, in particular on spinning into fibers, do not form fisheyes.

- 25 Example 1 (condensation resin without added color)

- A mixture of 1871 g of melamine, 620 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol% of mono-, 50 mol% of bis- and 40 mol% of trishydroxyoxapentylmelamine, 472.8 g of paraformaldehyde,
30 38.2 g of phenol and 15.4 ml of diethylethanolamine was condensed at 98°C in the course of 150 min to a viscosity of 500 P·as. Following addition of 1% by weight of formic acid, the resin was spun in a conventional manner.

- 35 Example 2 (batch condensation resin)

- 95 g of RCC class pigment grade carbon black (DEGUSSA) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 1128.8 g of 40% strength by weight formaldehyde, 633 g
40 of an 80% strength by weight mixture of 10 mol% of mono-, 50 mol% of bis- and 40 mol% of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1746.4 g of melamine, 472.8 g of paraformaldehyde, 38.2 g of phenol, 15.4 ml of diethylethanolamine and 185 g of water. A pH of 9.4 was set with
45 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed

at 98°C to a viscosity of 250 Pa·s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77%

5 Final viscosity: 430 Pa·s

The black condensation resin was mixed with a colorless condensation resin (see Example 1) in a ratio of 1:5 and spun in a conventional manner.

10

Example 3

17.2 g of Pigment Red 3 (C.I. 12120) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 733 g of 40% strength by weight formaldehyde and 411 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol% of mono-, 50 mol% of bis- and 40 mol% of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1134 g of melamine, 307 g of paraformaldehyde, 24.8 g of phenol, 5.0 ml of diethylethanolamine and 107 g of water. A pH of 8.9 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98°C to a viscosity of 250 Pa·s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77%

25 Final viscosity: 310 Pa·s

The orange condensation resin was spun in a conventional manner.

Example 4

30

8.2 g of Pigment Yellow 183 (C.I. 18792) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 733 g of 40% strength by weight formaldehyde and 411 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol% of mono-, 50 mol% of bis- and 40 mol% of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1134 g of melamine, 307 g of paraformaldehyde, 24.8 g of phenol, 5.0 ml of diethylethanolamine and 107 g of water. A pH of 8.9 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98°C to a viscosity of 250 Pa·s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77%

Final viscosity: 510 Pa·s

45 The yellow condensation resin was spun in a conventional manner.

Example 5

8.2 g of Pigment Blue (15:3) (C.I. 74160) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 733 g of 5 40% strength by weight formaldehyde and 411 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol% of mono-, 50 mol% of bis- and 40 mol% of trishydroxyoxapentylmelamine, followed by the addition of 1134 g of melamine, 307 g of paraformaldehyde, 24.8 g of phenol, 5.0 ml of diethylethanolamine and 107 g of water. A pH of 10 8.9 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98°C to a viscosity of 225 Pa·s and then immediately cooled down to room temperature.

Solids content (theor.): 77%

15 Final viscosity: 495 Pa·s

The blue condensation resin was spun in a conventional manner.

Example 6 (without aqueous formaldehyde, masterbatch)

20

90 g of RCC class pigment grade carbon black (DEGUSSA) were finely dispersed over 30 min by means of an Ultraturax in a mixture of 662 g of an 80% strength by weight mixture of 10 mol% of mono-, 50 mol% of bis- and 40 mol% of trishydroxyoxapentyl- 25 melamine and 704 g of water, followed by the addition of 1814.4 g of melamine, 960.8 g of paraformaldehyde, 39.7 g of phenol, 8.0 ml of diethylethanolamine. A pH of 8.8 was set with 25% strength by weight NaOH solution. The mixture was condensed at 98°C to a viscosity of 660 Pa·s and then immediately cooled down 30 to room temperature.

Solids content (theor.): 77%

Final viscosity: 690 Pa·s

35 The black condensation resin was mixed with a colorless condensation resin (see Example 1) in a ratio of 1:5 and spun in a conventional manner.

Example 7

40

Colorless condensation resin of Example 1 was admixed with 2% by weight of a curing agent mixture (mixture of 35% strength by weight formic acid, 2% by weight of an 80% strength by weight mixture of 10 mol% of mono-, 50 mol% of bis- and 40 mol% of 45 trishydroxyoxapentylmelamine and 20% by weight of RCC class

40

pigment grade carbon black from Degussa, intensively mixed and subsequently spun.

The viscosity measurements were carried out with a cone-plate viscometer (from Epprecht Instruments & Controls), measuring cone "type D", at a temperature of 20°C and a shear gradient of 20/sec.

The fibers were spun by the process described in DE-A-23 64 091.

10 Example 8

a) To determine the thermal stability, DIN 53 857 was followed to test a fabric produced from the fibers of Example 2 at various temperatures. The results are given in the Table below.

b) For comparison, a fabric composed of preoxidized polyacrylonitrile (SIGRAFIL® from Sigri) was tested similarly to (a). The result is given in the Table below.

20

Table - Thermal stability

25	Fiber type	Residence time	Temperature	Breaking strength (rel. to breaking strength at start of test)
	Black fibers of Example 2	6 h	250°C	110%
	Black fibers of Example 2	1 h	300°C	110%
30	SIGRAFIL®	6 h	250°C	50%
	SIGRAFIL®	1 h	300°C	0%

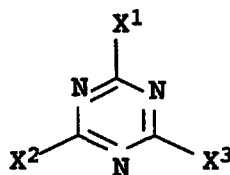
35

40

45

We claim:

1. A process for preparing colored melamine-formaldehyde
5 condensation products by mixing pigments or dyes into a
reaction mixture comprising starting compounds for preparing
the melamine-formaldehyde condensation products, which
comprises (A) dispersing a mixture consisting essentially of
10 (a) a substituted melamine of the formula I



I,

- 15 where X¹, X² and X³ are each selected from the group
consisting of -NH₂, -NHR¹ and -NR¹R², and X¹, X² and X³
20 are not all -NH₂, and R¹ and R² are each selected from
the group consisting of hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl,
hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, where n is from 1
to 5, and amino-C₂-C₁₂-alkyl, or mixtures of melamines I,
and
25 (b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-supplying
compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I
within the range from 40:1 to 0,
30 (c) a pigment or dye, and
(d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted by
radicals selected from the group consisting of
C₁-C₉-alkyl and hydroxyl, C₁-C₄-alkanes substituted by 2
35 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or
mixtures thereof,

the pigment or dye being added in an amount within the range
from 0.01 to 30% by weight, based on (a) and (b), and the
40 phenol in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based
on (a) and (b),

by intensive stirring until there are no longer any pigment
agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$,

45

and then



(B) admixing the mixture prepared in (A) with melamine and if desired with further phenol, substituted melamine I and formaldehyde or formaldehyde-supplying compounds, the amounts being chosen so that the molar ratio of melamines (melamine and (a)) to (b) is within the range from 1:1.15 to 1:4.5, the pigment or dye is present in an amount within the range from 0.01 to 5% by weight, based on melamine and (a) and (b), and the phenol is present in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based on melamine and (a) and (b), and then condensing in a conventional manner.

2. A process as claimed in claim 1 wherein the dye used belongs to the class of the azo dyes, anthraquinone dyes, coumarin dyes or methione or azamethine dyes.

3. Colored melamine-formaldehyde condensation products obtainable by the process of claim 1 or 2.

4. The use of the colored melamine-formaldehyde condensation products of claim 3 for producing colored articles, in particular fibers and webs.

5. Colored articles, in particular fibers and webs, obtainable by the use of claim 4.

6. The use of a black web as claimed in claim 5 for manufacturing covering webs and fabrics as engine compartment insulation.



Preparation of colored melamine-formaldehyde condensation products

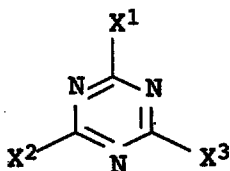
5 Abstract

A process for preparing colored melamine-formaldehyde condensation products by mixing pigments or dyes into a reaction mixture comprising starting compounds for preparing the
10 melamine-formaldehyde condensation products comprises

(A) dispersing a mixture consisting essentially of

(a) a substituted melamine of the formula I

15



I,

20

where X^1 , X^2 and X^3 are each selected from the group consisting of $-NH_2$, $-NHR^1$ and $-NR^1R^2$, and X^1 , X^2 and X^3 are not all $-NH_2$, and R^1 and R^2 are each selected from
25 the group consisting of hydroxy- C_2 - C_{10} -alkyl, hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_n$, where n is from 1 to 5, and amino- C_2 - C_{12} -alkyl, or mixtures of melamines I, and

30

(b) if desired, formaldehyde or formaldehyde-supplying compounds in a molar ratio of formaldehyde to melamines I within the range from 40:1 to 0,

(c) a pigment or dye, and

35

(d) if desired, phenol, unsubstituted or substituted by radicals selected from the group consisting of C_1 - C_9 -alkyl and hydroxyl, C_1 - C_4 -alkanes substituted by 2 or 3 phenol groups, di(hydroxyphenyl) sulfones or
40 mixtures thereof,

40

the pigment or dye being added in an amount within the range from 0.01 to 30% by weight, based on (a) and (b), and the phenol in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based
45 on (a) and (b),

by intensive stirring until there are no longer any pigment agglomerates $\geq 1 \mu\text{m}$,

and then

5

(B) admixing the mixture prepared in (A) with melamine and if desired with further phenol, substituted melamine I and formaldehyde or formaldehyde-supplying compounds, the amounts being chosen so that the molar ratio of melamines (melamine and (a)) to (b) is within the range from 1:1.15 to 1:4.5, the pigment or dye is present in an amount within the range from 0.01 to 5% by weight, based on melamine and (a) and (b), and the phenol is present in an amount within the range from 0 to 5 mol%, based on melamine and (a) and (b), and then condensing in a conventional
15 manner.

20

25

30

35

40

45

9704842-5



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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C08G 12/32, C08K 3/00, 5/00, C08G 14/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/20229 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juli 1996 (04.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04928 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. December 1995 (13.12.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 46 386.3 25. December 1994 (23.12.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GUENTHER, Erhard [DE/DE]; Peter-Gärtner-Strasse 8, D-67454 Haßloch (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

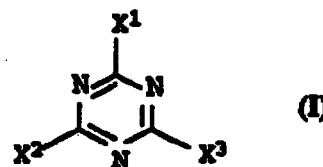
RTMP's copy
+
transl. (orig)

(54) Title: **PROCESS FOR PREPARING DYED MELAMINE-FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCTS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GEFÄRBTER MELAMIN-FORMALDEHYD-KONDENSATIONSPRODUKTE**

(57) Abstract

Dyed melamine-formaldehyde condensation products are prepared by mixing pigments or dyes with a reaction mixture that contains base compounds for preparing melamine-formaldehyde condensation products. For that purpose (A) a mixture is used that substantially consists of (a) a substituted melamine having the formula (I), in which X¹, X² and X³ are selected from the group that consists of



-NH₂, -NHR¹ and NR¹R², and X¹, X² and X³ are not -NH₂ simultaneously, and R¹ and R² are selected from the group that consists of hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl, hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, n being equal to 1 to 5, and amino-C₂-C₁₂-alkyl, or mixtures of melamines (I); and optionally (b) formaldehyde or formaldehyde releasing compounds, the molar ratio between formaldehyde and the melamines (I) being selected in a range from 40:1 to 0; (c) a pigment or a dye; and optionally (d) an unsubstituted phenol or phenols substituted with residues selected from the group that consists of C₁-C₉-alkyl and hydroxy, substituted phenols, C₁-C₄-alkanes substituted with two or three phenol groups, di(hydroxyphenyl)sulfones or mixtures of such phenols. The amount of pigment or dye ranges from 0.01 to 30 % by weight in relation to (a) and (b), and the amount of phenol ranges from 0 to 5 mol % in relation to (a) and (b). Said mixture is dispersed under intensive stirring until no more pigment agglomerates equal to or larger than 1 μm are present. The mixture produced in (A) is then (B) mixed with melamines and if desired with more phenol, substituted melamine (I) and formaldehyde or formaldehyde releasing compounds, their respective amounts being selected so that the molar ratio between melamines (melamine and (a)) and (b) ranges from 1:1.15 to 1:4.5, the amount of pigment or dye ranges from 0.01 to 5 % by weight in relation to melamine, (a) and (b), and the amount of phenol ranges from 0 to 5 mol % in relation to melamine, (a) and (b). The mixture is then condensed in a known manner.

(57) Zusammenfassung

Herstellung gefärbter Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte durch Einmischen von Pigmenten oder Farbstoffen in eine Reaktionsmischung, enthaltend Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, indem man (A) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus (a) einem substituierten Melamin der Formel (I), in der X¹, X² und X³ ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH₂, -NHR¹ und NR¹R², und X¹, X² und X³ nicht gleichzeitig -NH₂ sind, und R¹ und R² ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n, mit n = 1 bis 5, und Amino-C₂-C₁₂-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 C₁-C₉-Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C₁-C₄-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 Pigmentagglomerate $\geq 1 \mu\text{m}$ 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.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		