



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 671 768 A5

⑤ Int. Cl.⁴: C 09 B 57/00
C 08 J 3/20
C 08 K 5/34

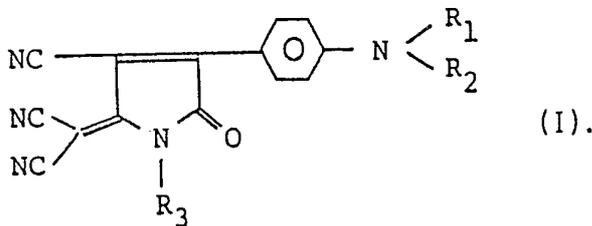
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 1935/87</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 20.05.1987</p> <p>㉓ Priorität(en): 21.05.1986 JP 61-114682</p> <p>㉔ Patent erteilt: 29.09.1989</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.09.1989</p>	<p>⑦③ Inhaber: Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)</p> <p>⑦② Erfinder: Matumoto, Hiroyuki, Yono-shi/Saitama-ken (JP) Imai, Hidenori, Urawa-shi/Saitama-ken (JP) Tada, Shozi, Kasukabe-shi/Saitama-ken (JP)</p> <p>⑦④ Vertreter: Rottmann, Quehl + Zimmermann AG, Zürich</p>
---	---

⑤④ **Pyrrrolinderivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.**

⑤⑦ Die neuen Pyrrrolinderivate sind solche der Formel I



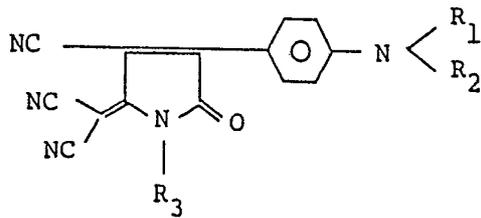
In dieser Formel stehen R₁ und R₂ je und unabhängig voneinander für Alkyl (C₁ bis 6), Allyl, Alkoxy(C₁ bis 6)-äthyl, Allyloxyäthyl, Penoxyäthyl, Phenylalkyl(C₁ bis 3), Alkoxy(C₁ bis 6)-carbonylalkyl(C₁ bis 3) oder Phenoxyäthoxycarbonylalkyl(C₂ bis 3) und R₃ für Wasserstoff oder R₃' mit R₃' Alkyl(C₁ bis 6), Allyl, Benzyl, Chlorbenzyl, Nitrobenzyl, Phenäthyl, Alkoxy(C₁ bis 6)carbonylalkyl(C₁ bis 6) oder Cyanalkyl(C₁ bis 2).

Die Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen beruhen auf mehrschrittigen Kondensationen.

Verwendet werden die genannten Verbindungen für die Einfärbung von synthetischen Harzen und Polymerisaten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Pyrrolinderivate der Formel I



in welcher Formel

R_1 und R_2 je und unabhängig voneinander für Alkyl (C_{1-6}), Allyl, Alkoxy (C_{1-6})-äthyl, Allyloxyäthyl, Penoxyäthyl, Phenylalkyl (C_{-3}), Alkoxy (C_{1-3})-carbonylalkyl (C_{1-3}) oder Phenoxyäthoxycarbonylalkyl (C_{2-3}) und

R_3 für Wasserstoff oder R_3' , mit R_3' Alkyl (C_{1-6}), Allyl, Benzyl, Chlorbenzyl, Nitrobenzyl, Phenäthyl, Alkoxy (C_{1-6}) carbonylalkyl (C_{1-3}) oder Cyanalkyl (C_{-2}) stehen.

2. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 für Wasserstoff, R_2 für Butyl und R_1 für Phenylpropyl stehen.

3. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 für Allyl, R_2 für Butyl und R_1 für Phenylpropyl stehen.

4. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 für Allyl und R_1 und R_2 je für Butyl stehen.

5. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_1 , R_2 und R_3 je für Butyl stehen.

6. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 für Wasserstoff und R_2 und R_1 je für Äthoxycarbonylpropyl stehen.

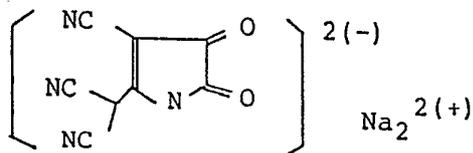
7. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 für Benzyl und R_2 und R_1 je für Butyl stehen.

8. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 für Wasserstoff, R_2 für Phenäthyl und R_1 für Äthyl stehen.

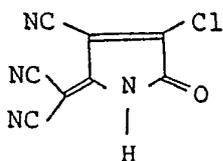
9. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 für Allyl, R_2 für Phenäthyl und R_1 für Äthyl stehen.

10. Pyrrolinderivat der Formel I gemäss Patentanspruch 1, in der R_3 und R_1 je für Butyl und R_2 für Phenylpropyl stehen.

11. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäss Patentanspruch 1, umfassend die Chlorierung einer Verbindung der Formel IV

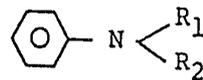


um eine Verbindung der folgenden Formel V zu erhalten



welche Verbindung V mit einer Verbindung der folgenden Formel VI kondensiert wird

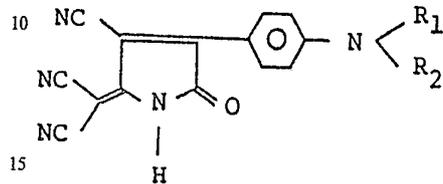
2



(VI)

5 in welcher Formel VI R_1 und R_2 wie in Patentanspruch 1 definiert sind, um so Verbindungen der folgenden Formel II zu erhalten

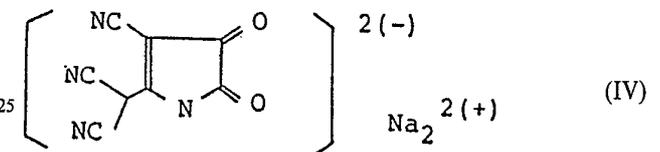
(I)



(II)

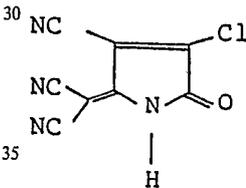
12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäss Patentanspruch 1, umfassend die Chlorierung einer Verbindung der Formel IV

20



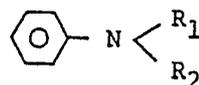
(IV)

um eine Verbindung der folgenden Formel V zu erhalten



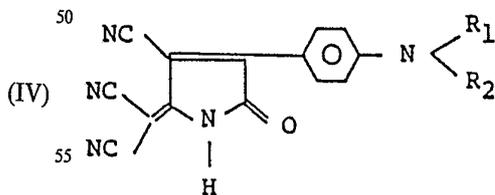
(V)

welche Verbindung V mit einer Verbindung der folgenden Formel VI kondensiert wird



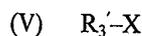
(VI)

in welcher Formel VI R_1 und R_2 wie in Patentanspruch 1 definiert sind, um so Verbindungen der folgenden Formel II zu erhalten



(II)

welche Verbindungen schliesslich, in Anwesenheit einer Base, mit solchen der folgenden Formel (III') kondensiert werden



(III')

in welcher Formel III' R_3' wie in Patentanspruch 1 definiert ist und X für Cl, Br oder I steht.

13. Verwendung von Verbindungen nach Patentanspruch 1 zur Einfärbung von synthetischen Harzen und Polymerisaten in der Masse.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft:

- die in den Ansprüchen 1 bis 10 umschriebenen neuen Pyrrolinderivate;
- die in den Ansprüchen 11 und 12 umschriebenen Verfahren zur Herstellung derselben; sowie
- die im Anspruch 13 umschriebene Verwendung derselben.

Bisher wurde für die Einfärbung von synthetischen Harzen und Polymerisaten auf tiefblaue oder blaugüne Farbtöne hauptsächlich Monoazo-Dispersionsfarbstoffe, Anthraquinon-Dispersionsfarbstoffe, Naphthochinon-Dispersionsfarbstoffe, Phthalocyanin-Pigmente, kondensierte polycyclische Pigmente und ähnliche Substanzen verwendet. Von diesen Farbstoffen bzw. Pigmenten ist jedoch bekannt, dass nur wenige davon wichtigen spezifischen Anforderungen, wie bei-

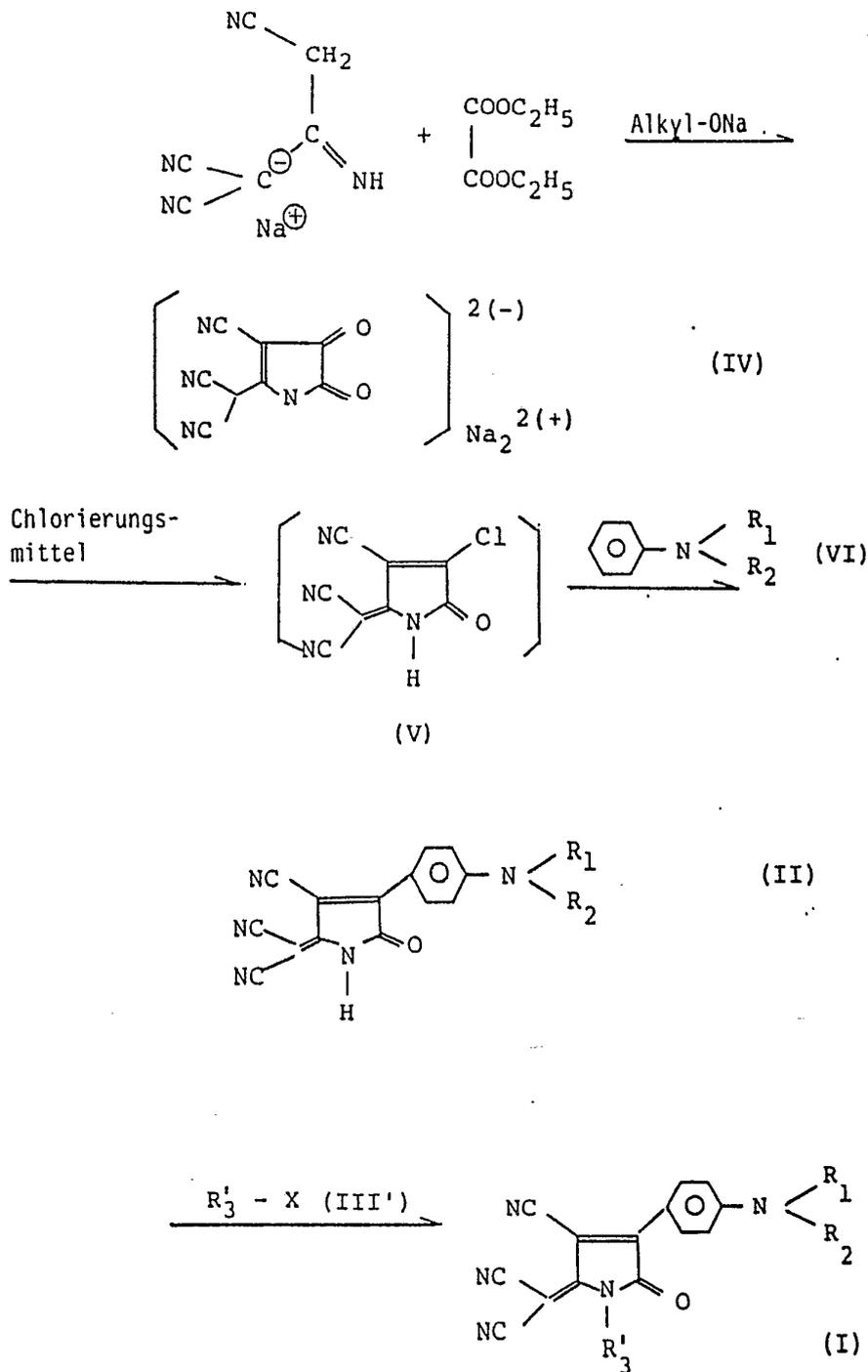
spielsweise Abtönvermögen bei Harzen, Verträglichkeit mit dem Harz- oder Polymermaterial und Beständigkeit des eingefärbten oder pigmentierten Produktes gegenüber Licht, Feuchtigkeit oder Lösungsmitteln, genügen.

Aufgabe der Erfindung war daher die Schaffung neuer Färbemittel, und zwar Farbstoffe und Pigmente, welche eine hohe Farbzahl aufweisen und hinsichtlich Leuchtkraft, Affinität zum Harz oder Polymer sowie Beständigkeit gegenüber

Licht, Feuchtigkeit u. ä. ausgezeichnete Ergebnisse liefern.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1 bis 10 umschriebenen neuen Pyrrolinderivate sowie die in den Ansprüchen 11 und 13 umschriebenen Verfahren zu deren Herstellung gelöst.

In der Praxis können die Pyrrolinderivate der Formel 1 nach dem folgenden Reaktionsschema erhalten werden:



Gemäss der vorgehenden Darstellung wird also das Natriumsalz von 1,1,3-Tricyano-2-imino-propan (Dimeres des Malonsäurenitrils) mit Diäthylloxalat in Anwesenheit von Natriumalkoholat in einem Alkohol kondensiert. Erhalten wird dabei die Verbindung der Formel IV. Die Verbindung der Formel IV wird mit einem Chlorierungsmittel in einem organischen Lösungsmittel chloriert, erhalten wird so die Verbindung der Formel V. Diese letztere wird abgetrennt und anschliessend mit einer Verbindung der Formel VI umgesetzt, wobei sich die Verbindung der Formel II bildet. Andererseits kann die erhaltene Verbindung der Formel V direkt mit einer Verbindung der Formel VI umgesetzt werden, ohne dass die Verbindung der Formel V speziell abgetrennt wird. Auch so wird die Verbindung der Formel II erhalten. Schliesslich kann die Verbindung der Formel II mit derjenigen der Formel III' umgesetzt werden, um die gesuchte Verbindung der Formel I zu erhalten.

Beispiele der Verbindung der Formel VI umfassen: N,N-Dimethylanilin, N,N-Diäthylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dibutylanilin, N,N-Dipentylanilin, N,N-Dihexylanilin, N,N-Diallylanilin, N,N-di-(Methoxyäthyl)anilin, N,N-di-(Äthoxyäthyl)anilin, N,N-di-(Butoxyäthyl)anilin, N,N-di-(Hexyloxyäthyl)anilin, N,N-di-(Allyloxyäthyl)anilin, N-Äthyl-N-benzylanilin, N-Äthyl-N-phenäthylanilin, N-Methyl-N-(3-phenylpropyl)anilin, N-Äthyl-N-(3-phenylpropyl)anilin, N-Butyl-N-(3-phenylpropyl)anilin, N,N-di(Phenoxyäthyl)anilin, N,N-di(Methoxycarbonylmethyl)anilin, N,N-di(Äthoxycarbonylmethyl)anilin, N,N-di(Butoxycarbonylmethyl)anilin, N,N-di(Methoxycarbonyläthyl)anilin, N,N-di(Äthoxycarbonyläthyl)anilin, N,N-di(Methoxycarbonylpropyl)anilin, N,N-di(Äthoxycarbonylpropyl)anilin, N,N-di(Phenoxyäthoxycarbonylpropyl)anilin und N,N-di(Phenoxyäthoxycarbonyläthyl)anilin.

Beispiele für Chlorierungsmittel umfassen: Phosphor, Oxychlorid, Thionylchlorid und Phosgen.

Beispiele für organische Lösungsmittel, in welchen die Chlorierung durchgeführt werden kann, umfassen: N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril, Sulfolan und Tetrahydrofuran. Die Chlorierung der Verbindungen der Formel IV läuft leicht ab bei Temperaturen zwischen -10 bis +50 °C, vorzugsweise bei solchen zwischen 0 und 10 °C; erhalten werden die Chloride der Formel V.

Das Reaktionsprodukt der Formel V kann zum Beispiel dadurch von der Reaktionsmischung abgetrennt werden, dass dieselbe in Eiswasser gegeben wird und dieses anschliessend mit einem alkalischen Mittel neutralisiert wird. Das genannte Reaktionsprodukt der Formel V kann aber auch direkt, d.h. ohne vorherige Abtrennung aus der Reaktionsmischung, mit der Verbindung der Formel VI umgesetzt werden. Die Umsetzung geschieht bei Temperaturen zwischen -10 und +50 °C, bevorzugterweise bei solchen zwischen 0 und 10 °C; die Umsetzungszeit liegt zwischen 0,5 und 5 Stunden, bevorzugterweise zwischen 2 und 3 Stunden. Erhalten wird, wie oben schon gesagt, die Verbindung der Formel II. Das organische Lösungsmittel, in dem diese direkte Umsetzung ausgeführt werden kann, ist vorzugsweise das N,N-Dimethylformamid.

Die Verbindung der Formel II wird schliesslich und bei Bedarf mit der Verbindung der Formel III', in Anwesenheit einer Base und in einem organischen Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Sulfolan umgesetzt. Diese Reaktion verläuft bei Temperaturen von 30 bis 120 °C, bevorzugterweise bei solchen von 50 bis 100 °C, und die Umsetzungszeit liegt zwischen 0,5 und 10 Stunden, bevorzugterweise zwischen 1 und 3 Stunden. Erhalten wird die Verbindung der Formel I.

Beispiele für basische Substanzen, die dabei eingesetzt

werden können, umfassen: Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid und Pyridin.

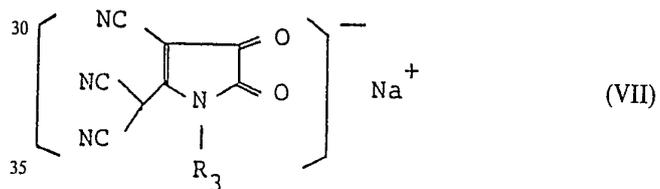
Beispiele für Verbindungen der Formel III' umfassen:

- 5 Methyljodid, Äthylbromid, Butylbromid, Hexylbromid, Allylbromid, Benzylchlorid, Chlorbenzylchlorid, Nitrobenzylchlorid, Phenäthylchlorid, Methoxycarbonylmethylchlorid, Äthoxycarbonylmethylbromid, 3-(Phenoxyäthoxycarbonyl)propylbromid, 2-(Phenoxyäthoxycarbonyl)äthylbromid, 10 2-Cyanoäthylbromid und Cyanomethylbromid.

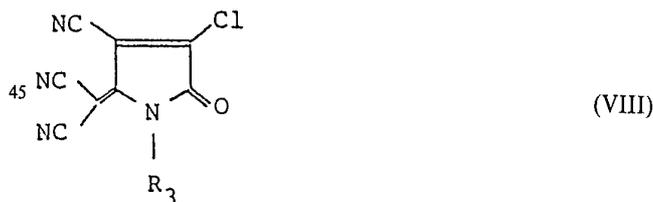
Die Kondensation des Natriumsalzes von 1,1,3-Tricyano-2-imino-propan (Dimeres des Malonsäurenitrils) mit Diäthylloxalat verläuft leicht in Anwesenheit eines Metallalkoholates, wie beispielsweise Natriumäthoxid, Kaliumbutoxid oder Natriummethoxid, in einem alkoholischen Lösungsmittel wie Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Propanol oder Butanol bei Raumtemperaturen, d.h. bei 20 bis 30 °C. Die Reaktionsmischung wird dabei 1 bis 8 Stunden lang gerührt, vorteilhafterweise 2 bis 3 Stunden, wobei schliesslich die gesuchte Verbindung der Formel IV erhalten wird.

Pyrrrolinderivate der Formel I können aber auch gemäss dem folgenden Verfahren erhalten, werden:

Eine Verbindung der Formel IV wird zusammen mit einer solchen der Formel III kondensiert; erhalten wird so die 25 Verbindung der Formel VII



Die erhaltene Verbindung der Formel VII wird mit den oben angegebenen Chlorierungsmitteln chloriert, und zwar ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel. Erhalten wird 40 so die neue Zwischenverbindung der Formel VIII



50 Diese Zwischenverbindung der Formel VIII wird nun umgesetzt mit einer Verbindung der Formel IV, um so die Verbindung der Formel I zu erhalten. In diesem Verfahren werden die Verbindungen der Formeln VII und VIII normalerweise aus den Reaktionsmischungen abgetrennt, falls erwünscht, können jedoch Verfahren angewendet werden, in denen die Verbindungen der Formeln VII und VIII nicht speziell isoliert werden müssen. In den letztgenannten Verfahrensvarianten, d.h. in solchen, in denen die Verbindungen 60 der Formeln VII und VIII nicht zu isolieren sind, wird vorteilhafterweise N,N-Dimethylformamid als Reaktionslösungsmittel eingesetzt.

Beispiele für organische Lösungsmittel, die einzusetzen sind in den Umsetzungen, in denen die Verbindungen der 65 Formel VII erhalten werden, umfassen: N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und N-Methylpyrrolidon. Die Umsetzung kann bei Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugterweise zwischen 50 und 100 °C, 1 bis 10 Stunden

lang, bevorzugterweise 3 bis 5 Stunden lang, gefahren werden. Die Chlorierung der Verbindung der Formel VII verläuft leicht bei Temperaturen zwischen -10 bis 50 °C, bevorzugterweise bei solchen von 0 bis 10 °C, bei Reaktionszeiten von $0,5$ bis 8 Stunden, bevorzugterweise 2 bis 3 Stunden. Die Umsetzung zur Darstellung der Verbindung der Formel I aus den Verbindungen der Formeln VIII und VI verläuft bei Temperaturen zwischen -10 und 50 °C, bevorzugterweise bei solchen zwischen 0 und 10 °C innerhalb Reaktionszeiten von $0,5$ bis 10 Stunden, bevorzugterweise bei solchen von 1 bis 3 Stunden.

Die Pyrrolinderivate der Formel I sind neue Verbindungen, mit einem leuchtenden Blau- oder Blaugrün-Farbtönen und sind geeignet für die Einfärbverfahren, Druckverfahren, Alkaliaustausch- oder Reservefärbung von hydrophoben Fasermaterialien wie Polyesterfasern, Triacetatfasern oder Polyamidfasern. In diesen Anwendungen kann ein Pyrrolinderivat der Formel I allein oder in Mischungen mit andern derartigen Verwendungen eingesetzt werden.

Im folgenden wird nun ein Einfärbverfahren unter Verwendung von Pyrrolinderivaten der Formel I beschrieben.

Das Pyrrolinderivat der Formel I wird vorteilhafterweise in fein verteilter Form im Einfärbprozess eingesetzt (pulverisiert oder feinteiliger Farbstoff). Pulverisiert wird das Derivat der Formel I zusammen mit einer kleinen Menge Wasser in Anwesenheit eines anionischen Dispersionsmittels, wie beispielsweise Naphthalensulfonsäure-Formalin-Kondensat oder Ligninsulfonsäure, einem nichtionischen Dispersionsmittel wie das Addukt von Alkylamin an Äthylenoxid oder das Addukt von Alkylphenol an Äthylenoxid und, falls nötig, weiterer Additive. Die Pulverisierung geschieht vorteilhafterweise in einer durch einen Elektromotor angetriebenen Sandmühle. Das Produkt kann als Flüssigkeit oder als trockenes Pulver anfallen, bzw. weiterverwendet werden. Das Gewichtsverhältnis der eingesetzten Mengen an Pyrrolinderivaten der Formel I zu den anionischen oder nicht-ionischen Dispersionsmitteln liegt üblicherweise zwischen 15 bis 50 : 85 bis 50 (Gewichtsverhältnisse Pyrrolinderivat (I) : anionisches oder nichtionisches Dispersionsmittel).

Die eigentliche Einfärbung mittels des pulverisierten Pyrrolinderivates wird nun mittels der im folgenden kurz beschriebenen, bekannten Färbverfahren ausgeführt:

(1) Hochtemperatur-Einfärbung:

Die Einfärbung wird in einem wässrigen Medium ausgeführt und zwar unter erhöhtem Druck bei 120 bis 140 °C.

(2) Carrier-Einfärbung:

Die Einfärbung geschieht in Anwesenheit eines Hilfsstoffes, wie Methylnaphthalen oder Monochlorbenzol, in einem wässrigen Medium bei etwa 100 °C.

(3) Thermosol-Einfärbung:

Ein Gewebe wird der Kalandrierfärbung unterzogen, und zwar mit einem Kalandrierfärbmittel, welches den erfindungsgemässen Farbstoff enthält. Das Gewebe wird anschliessend halbtrocknet und dann einer Hitzebehandlung unterzogen.

(4) Druck-Einfärbung:

Die Druck-Farbpaste umfasst den feinverteilten, erfindungsgemässen Farbstoff sowie die andern notwendigen Bestandteile. Die passende wird nun auf das Gewebe aufgetragen, worauf anschliessend eine Hochtemperatur-Behandlung, eine Dampf-Behandlung oder eine Hochdruckdampf-Behandlung erfolgt.

(5) Alkali-Ätzdruck:

Ein Ätzmittel mit Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder ähnlichen Verbindungen wird mustermässig auf das gemäss obigem Verfahren (1) oder (2) gefärbte Gewebe aufgetragen. Anschliessend wird eine Hochtemperatur- bzw. Hochdruckdampf-Behandlung angeschlossen.

(6) Alkali-Reservedruck:

Eine Paste mit einem Reservage-Mittel wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat wird mustermässig auf ein Gewebe aufgetragen, worauf der eigentliche Farbdruck erfolgt. Anschliessend wird das Gewebe wiederum mittels einer Hochtemperatur- oder Hochdruckdampf-Behandlung fertig behandelt.

Es sind auch spezielle, andere Färb-Verfahren möglich: Beispielsweise wird Tetronpolyester-Fasergewebe in eine Kalandrierdruckflüssigkeit eingetaucht. Die Flüssigkeit enthält den Farbstoff in feinverteilter Form. Das Gewebe wird nachher halbtrocknet und mit einer Reservagepaste musterweise belegt. Anschliessend erfolgt wiederum eine Hochtemperatur- oder eine Hochdruckdampf-Behandlung. Alle diese Verfahren sind repräsentative Beispiele für Einfärbverfahren, in denen die erfindungsgemässen Farbstoffe eingesetzt werden können; die oben angegebenen Beispiele stellen selbstverständlich keine erschöpfende Liste der Möglichkeiten dar.

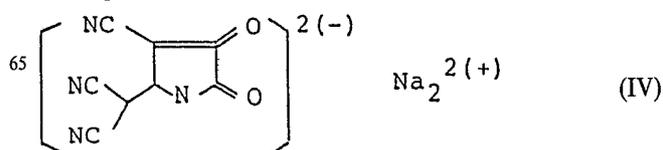
Die mit den erfindungsgemässen Verbindungen eingefärbten Produkte zeigen ein leuchtendes Blau oder Blaugrün und weisen ausgezeichnete Werte hinsichtlich ihrer Lichtbeständigkeit, ihrer Sublimation, möglicher Nachbehandlungen und speziell hinsichtlich von Alkaliätz- und Reservedruck auf.

Die Pyrrolinderivate der Formel I sind aber insbesondere geeignet zur Einfärbung von verschiedenen synthetischen Harzen und Polymerisaten wie Polystyrole, Polyolefine, Polyacrylate, Polyamide, Acrylonitril-Styrolcopolymeren oder Acrylonitrilbutadien-Styrolcopolymeren. Die Einfärbung solcher Polymerisate wird dadurch erreicht, dass dem Polymeren die benötigte Menge des Pyrrolinderivates der Formel I zugegeben wird, das Gemisch unter Erwärmen geknetet wird und die erwärmte und geknetete Mischung anschliessend bei geeigneter Temperatur und Druck verarbeitet wird. Die Verarbeitung derartiger Materialien erfolgt bekannterweise mittels Druckverformung, Einspritzverformung, in Kalandrierverfahren o.ä. Das Pyrrolinderivat der Formel I zeigt eine hohe Nuancierungskapazität und ergibt einen leuchtenden Blau- oder Blaugrün-Farbtönen im Produkt mit ausgezeichneter Beständigkeit, speziell gegenüber Licht.

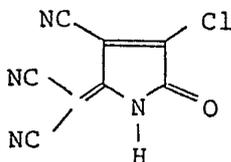
Die vorliegend beschriebene Erfindung wird nun in den folgenden Beispielen detailliert; alle darin angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

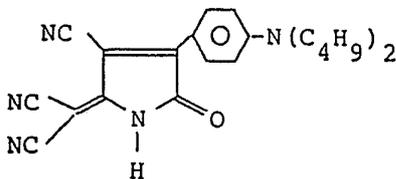
$11,3$ Teile Natriummethoxid wurden in 250 Teilen Äthylalkohol gelöst. Zur Lösung wurden $30,8$ Teile des Natriumsalzes von $1,1,3$ -Tricyano-2-iminopropan gegeben; schliesslich wurden noch 35 Teile Diäthylloxalat zur Lösung zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde bei 20 bis 30 °C 4 Stunden lang gerührt, um so die Umsetzung zu vervollständigen. Das dabei gebildete und ausgefallene gelbe kristalline Produkt wurde abgefiltert, mit Äthylalkohol gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden 40 Teile der Verbindung gemäss der folgenden Formel IV



Darauf wurden 9,2 Teile der oben erhaltenen Verbindung der Formel IV in 40,0 Teilen N,N-Dimethylformamid aufgelöst. Zur Lösung wurden tropfenweise 18,4 Teile Phosphoroxchlorid zugegeben; die Zugabe dauerte etwa 1 Stunde. Dabei wurde die Lösung mittels Eis auf einer Temperatur von 0 bis 5 °C gehalten. Bei der gleichen Temperatur wurde die Lösung nun 3 Stunden lang ruhen gelassen, um so die Umsetzung zu vervollständigen. In der Reaktionsmischung lag anschliessend das Produkt, d.h. eine Verbindung der Formel V, vor:



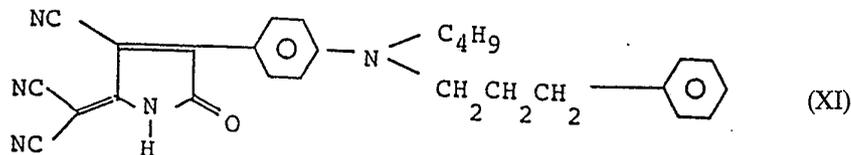
Zur erhaltenen Reaktionsmischung wurden nun 8,2 Teile N,N-Dibutylanilin, gelöst in 20 Teilen N,N-Dimethylformamid, tropfenweise zugegeben und zwar über eine Periode von 30 Minuten. Dabei wurde die Reaktionsmischung auf einer Temperatur von 0 bis 5 °C gehalten. Wiederum wurde die erhaltene Mischung 3 Stunden lang auf der genannten Temperatur gehalten und dabei gerührt; die Reaktionsmischung nahm dabei einen blaugrünen Farbton an. In diese Reaktionsmischung wurden nun, über eine Periode von 1 Stunde und bei Temperaturen von 0 bis 10 °C, 40 Teile Wasser zugegeben. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung wiederum 1 Stunde lang bei 5 bis 10 °C gehalten und leicht gerührt. Es fiel ein blauer, kristalliner Feststoff aus. Der kristalline Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen, und zwar zuerst mit kaltem und dann mit heissem Wasser und schliesslich getrocknet. Erhalten wurden so 7,7 Teile des Pyrrolinderivates der Formel (IX)



(β_{\max} 602 nm in Aceton)

Beispiel 2

3,6 Teile der Verbindung der Formel IX (aus Beispiel 1) wurden in 20 Teilen N,N-Dimethylformamid aufgelöst. Zur



(β_{\max} 602 nm in Aceton)

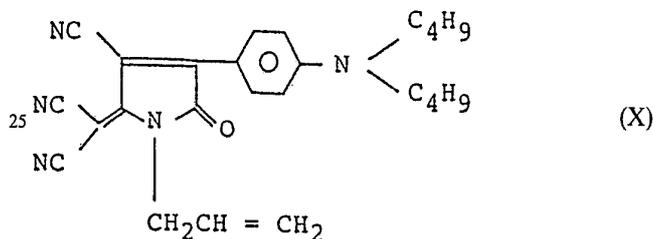
Der Feststoff lag in Form von blauen Kristallen vor.

Beispiel 4

Die gleiche Reaktion, wie sie oben im Beispiel 2 beschrieben ist, wurde ausgeführt mit der Ausnahme, dass 2,7 Teile Butylbromid zugegeben wurden, anstelle von Allylbromid. Die Reaktion wurde zudem bei 90 bis 100 °C ausgeführt und

Lösung wurden anschliessend 1,6 Teile Kaliumcarbonat zugegeben. Diese Reaktionsmischung wurde nun auf eine Temperatur von 70 bis 75 °C erwärmt und anschliessend mit 2,4 Teilen Allylbromid versetzt. Die Zugabe dauerte dabei 30 Minuten lang und die Temperatur wurde innerhalb der oben angegebenen Grenzen gehalten. Darauf wurde die Reaktionsmischung wiederum eine Stunde lang bei der gleichen Temperatur gehalten, um so die Umsetzung zu vervollständigen.

Zur Reaktionsmischung wurden darauf tropfenweise 60 Teile Methanol zugegeben; die Zugabe dauerte 30 Minuten lang, und die Reaktionsmischung wurde dabei mit Eis auf 0 bis 5 °C abgekühlt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde wiederum 1 Stunde lang auf der gleichen Temperatur gehalten und dabei gerührt; es fiel dabei ein grünes kristallines Produkt aus. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen, und zwar vorerst mit 50 Teilen Methanol und dann mit Wasser, und schliesslich getrocknet. Erhalten wurden so 2,7 Teile einer Verbindung der Formel X:



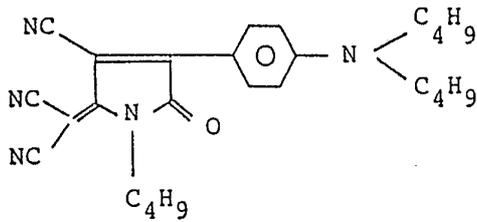
(β_{\max} 638 nm in Aceton)

Der Feststoff lag in Form von grünen Kristallen vor.

Beispiel 3

Die gleiche Reaktion, wie sie oben im Beispiel 1 beschrieben ist, wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass 10,7 Teile N-Butyl-N-(3-phenylpropyl)anilin eingesetzt wurden, anstelle von N,N-Dibutylanilin. Nach Abschluss der Umsetzung wurden 20 Teile Wasser tropfenweise in die Reaktionsmischung gegeben, und zwar bei einer Temperatur von 0 bis 5 °C während 1 Stunde. Darauf wurden in die gleiche Reaktionslösung während 30 Minuten 60 Teile Methanol eingetroffen. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von 10 bis 20 °C 1 Stunde lang gerührt, es fiel ein kristalliner Feststoff aus. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen, und zwar mit 100 Teilen Methanol, dann mit kaltem und schliesslich mit heissem Wasser und getrocknet. Erhalten wurden so 8,0 Teile der Verbindung der Formel (XI):

dauerte 5 Stunden lang. Dann wurden in die Reaktionsmischung 80 Teile Methanol eingetroffen, wobei die Mischung mittels Eis auf 0 bis 5 °C gekühlt wurde. Die erhaltene Mischung wurde 1 Stunde lang gerührt, filtriert, und der ausgefallene Feststoff gewaschen, und zwar vorerst mit 80 Teilen Methanol und dann mit Wasser. Der Feststoff wurde dann getrocknet, und man erhielt 1,7 Teile einer Verbindung der Formel (XII):

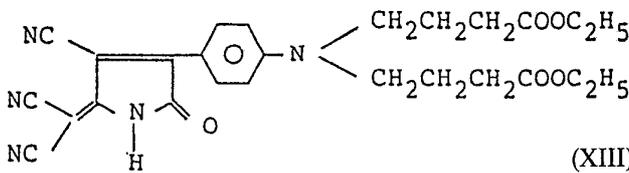


(β_{\max} 636 nm in Aceton)

Der Feststoff lag in Form von grünen Kristallen vor.

Beispiel 5

Das gleiche Vorgehen wie im Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass 11,9 Teile N,N-di(3-Äthoxycarbonylpropyl)anilin eingesetzt wurden, anstelle von N,N-Dibutylanilin. Erhalten wurden schliesslich 7,8 Teile einer Verbindung der Formel (XIII):

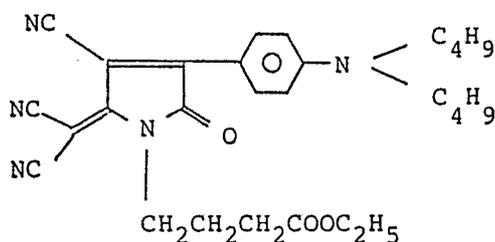


(β_{\max} 583 nm in Aceton)

Der Feststoff lag in Form von grünen Kristallen vor.

Beispiel 6

1,9 Teile der Verbindung der Formel IX aus dem Beispiel 1 wurden in 10,0 Teilen N,N-Dimethylformamid gelöst und anschliessend mit 0,8 Teilen Kaliumcarbonat versetzt. Zur Reaktionsmischung wurden anschliessend 2,0 Teile 3-(Äthoxycarbonyl)propylbromid gegeben, und zwar bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C. Die Zugabe dauerte 30 Minuten lang. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 2 Stunden lang auf der angegebenen Reaktionstemperatur belassen, um so die Umsetzung zu Ende zu führen. Dann wurde diese Mischung mit 30 Teilen Methanol versetzt; die Zugabe geschah unter Abkühlung der Mischung auf 0 bis 5 °C. Die erhaltene Mischung wurde 1 Stunde lang gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und gewaschen, und zwar vorerst mit 40 Teilen Methanol und dann mit Wasser. Erhalten wurden so 1,2 Teile der Verbindung gemäss der Formel XIV:



(β_{\max} 638 nm, in Aceton)

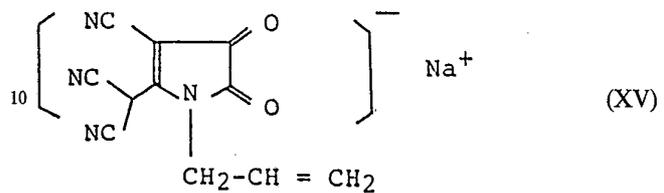
Der Feststoff lag in Form von blaugrünen Kristallen vor.

Beispiel 7

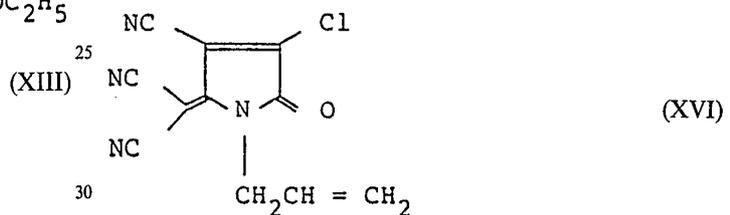
34,5 Teile der Verbindung der Formel IV aus dem Beispiel 1 wurden in 150 Teilen N,N-Dimethylformamid gelöst und anschliessend tropfenweise mit 36,3 Teilen Allylbromid

(XII) 5

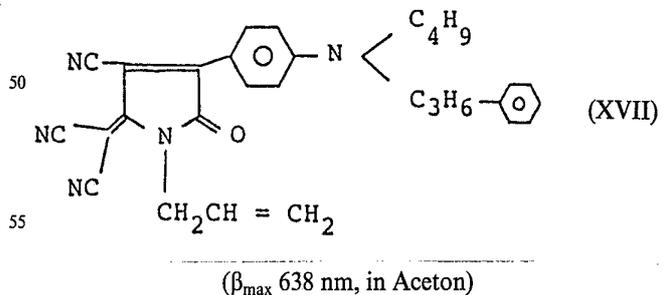
versetzt. Die Zugabe geschah bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C, und dauerte 1 Stunde lang. Die so erhaltene Lösung wurde 4 Stunden lang bei der angegebenen Temperatur gerührt, und man erhielt eine Reaktionsmischung, welche die Verbindung der folgenden Formel XV enthielt:



15 71,4 Teile Thionylchlorid wurden nun tropfenweise zur oben erhaltenen Reaktionsmischung gegeben; die Zugabe dauerte eine Stunde, und die Temperatur wurde während dieser Periode auf 0 bis 5 °C gehalten. Die so erhaltene Lösung wurde 2 Stunden lang weitergerührt, und zwar bei der oben angegebenen Temperatur. Diese neue Reaktionsmischung enthielt nun die Verbindung der folgenden Formel XVI:



Zur neuen Reaktionsmischung mit der Verbindung der Formel XVI wurde nun tropfenweise eine Mischung aus 36,1 Teilen N,N-Butyl-N-(3-phenylpropyl)anilin und 30 Teilen N,N-Dimethylformamid zugegeben. Die neue Reaktionsmischung wurde nun 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 0 und 5 °C gerührt und anschliessend mit einer Mischung von 375 Teilen Methanol und Wasser im Verhältnis 9:1 versetzt. Dabei wurde die Temperatur auf unter 15 °C gehalten. Die Zugabe dauerte 2 Stunden lang. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung noch einmal bei Temperaturen von 0 bis 5 °C 1 Stunde lang gerührt, wobei ein kristalliner Feststoff ausfiel. Dieser Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen, und zwar vorerst mit 300 Teilen Methanol und dann mit kaltem und warmem Wasser und getrocknet. Schliesslich erhielt man so 35 Teile einer Verbindung der Formel XVII:

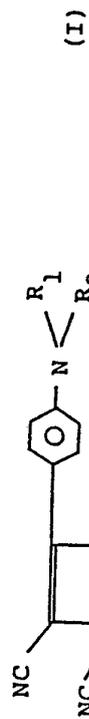


(β_{\max} 638 nm, in Aceton)

Beispiele 8 bis 69

60 In der folgenden Tabelle werden die Verbindungen aufgelistet, die in den genannten Beispielen mittels Verfahren, die analog sind denjenigen der Beispiele 1 bis 7, erhalten wurden.

Die Verbindungen wurden zudem für Einfärbverfahren an Polyester-Fasermaterial verwendet, wie sie weiter hinten im Beispiel 70 beschrieben werden. Erhalten wurden jedesmal Polyester-Fasermaterialien mit leuchtenden blauen oder blaugrünen Farbtönen.



Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{max} (nm) (in Aceton)
8	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉		643
9	"	-C ₄ H ₉	-CH ₂ COOCH ₃	648
10	-C ₆ H ₁₃	-C ₆ H ₁₃	-H	603
11	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	640
12	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	"	628
13	-C ₂ H ₅		-H	602
14	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	638
15	-C ₂ H ₅		-H	603
16	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	638
17	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	636

(Fortsetzung)

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{max} (nm) (in Aceton)
18	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - 	-H	602
19	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	636
20	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	-H	600
21	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	630
22	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	"	634
23	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	"	634
24	-C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	-H	601
25	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	634
26	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₁₃	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₁₃	-H	601
27	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	634
28	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	-H	601
29	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	634

(Fortsetzung)

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{max} (nm) (in Aceton)
30	 -C ₂ H ₄ O-	 -C ₂ H ₄ O-	-H	601
31	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	634
32	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	"	590
33	 -C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₄ O-	 -C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₄ O-	-H	583
34	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	628
35	-C ₂ H ₅	"	-H	595
36	"	"	-CH ₂ CH=CH ₂	630
37	-C ₄ H ₉	 -C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₄ O-	-H	595
38	"	 -C ₃ H ₆ -	-C ₄ H ₉	638
39	-C ₂ H ₅	 -C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ O-	-H	590

(Fortsetzung)

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{max} (nm) (in Aceton)
40	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ O- 	-CH ₂ CH=CH ₂	625
41	"	-C ₄ H ₉	-CH ₃	638
42	"	"	-CH ₂ - 	643
43	"	"	-CH ₂ - 	643
44	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 	643
45	"	"	-C ₂ H ₄ - 	638
46	"	"	-CH ₂ COOCH ₃	648
47	"	"	-CH ₂ COOC ₄ H ₉	648
48	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₃ H ₆ COOC ₆ H ₁₃	638
49	"	"	-C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₄ O- 	638

(Fortsetzung)

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{max} (nm) (in Aceton)
50	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ O- 	638
51	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ CN	638
52	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-CH ₂ CN	640
53	-C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	-CH ₂ -CH=CH ₂	605
54	-C ₃ H ₆ COOCH ₃	-C ₃ H ₆ COOCH ₃	-H	583
55	"	"	-CH ₂ -CH=CH ₂	628
56	-C ₃ H ₆ COOC ₆ H ₁₃	-C ₃ H ₆ COOC ₆ H ₁₃	-H	583
57	"	"	-CH ₂ -CH=CH ₂	628
58	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₆ H ₁₃	638
59	"	"	-CH ₃	636
60	-CH ₃	-C ₃ H ₆ - 	"	636
61	-C ₂ H ₅	"	"	636

(Fortsetzung)

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{max} (nm) (in Aceton)
62	-C ₄ H ₉		-CH ₃	636
63	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	"	636
64	-CH ₃	-CH ₃	-H	584
65	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	584
66	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-H	578
67	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-H	578
68	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - 	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - 	-H	602
69	"	"	-CH ₂ -CH=CH ₂	638

Bemerkung: X in den eingesetzten Verbindungen X-R₃'
steht,
hinsichtlich der Beispiele 8, 42, 43, 44 und 52 für Cl,
hinsichtlich der Beispiele 41, 59, 60, 61, 62, 63, und 69,
für I und
hinsichtlich aller anderen Beispiele für Br.

Beispiel 70

3 Teile der Verbindung (X), hergestellt gemäss dem Verfahren aus Beispiel 2, wurden mit 4 Teilen Demol N (Dispergierungsmittel; Produkt der Kao-Atlas Co., Ltd.) und 3 Teilen Demol C (do.) in feuchtem Zustand in einem elektrisch betriebenen Mörser 5 Stunden lang behandelt und anschliessend getrocknet. Erhalten wurde so der Farbstoff in Form feinstverteilter Teilchen. 0,1 Teil dieses feinteiligen Farbstoffes wurde nun in 100 Teilen Wasser dispergiert. Zur Dispersion wurde soviel Essigsäure zugegeben, um ihren pH auf 5 zu bringen. 5 Teile eines Polyester-Fasergewebes wurden in die erhaltene Dispersion eingetaucht, und zwar 60 Minuten lang bei 130 °C. Anschliessend wurden die Proben dem Bad entnommen und mit Wasser gewaschen. Die gefärbten Proben wurden nun in 100 Teile einer Lösung von 2 Teilen kausischer Soda, 2 Teilen Hydrosulfid und 1 Teil Monogen (Detergens; Produkt der Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) in 1000 Teilen Wasser eingetaucht. Die Nachbehandlung dauerte 15 Minuten lang, bei 80 °C. Anschliessend wurden die Proben wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie wiesen dann einen leuchtenden blaugrünen Farbton auf. Das gefärbte Gewebe zeigte ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich Beständigkeit gegenüber Licht und Sublimation und hinsichtlich Nachbearbeitbarkeit.

Beispiel 71

Die Verbindung der Formel IX aus dem Beispiel 1 wurde auf die gleiche Art und Weise vorbereitet wie oben im Beispiel 70 beschrieben. Erhalten wurde der Farbstoff in Form feinstverteilter Teilchen.

Eine Farbpaste, umfassend die folgenden Bestandteile, wurde hergestellt:

Farbstoff der oben genannten Art	3 Teile
Carboxymethylzellulose-Appretiersubstanz (20 %)	60 Teile
Natriumchlorat	0,5 Teile
Weinsäure	0,2 Teile
Hintergrund-Farbstoff	2 Teile und
heisses Wasser	34,3 Teile.

Ein Polyester-Gewebe wurde musterweise mit der oben genannten Farbpaste bedruckt. Anschliessend wurde die Probe bei 80 °C getrocknet und 5 Minuten lang in überhitztem Dampf bei 170 °C gehalten. Das erhaltene Gewebe wurde dann mit Wasser gewaschen, einem reduktiven Waschvorgang unterzogen und schliesslich noch einmal mit Wasser gewaschen und getrocknet. An den bedruckten Stellen entwickelte sich ein leuchtender blauer Farbton. Das gefärbte Gewebe zeigte ausgezeichnete Resultate hinsichtlich der Lichtbeständigkeit und Sublimation sowie hinsichtlich der Nachbearbeitbarkeit.

Beispiel 72

Die Verbindung der Formel XI gemäss dem Beispiel 3 wurde gleich vorbehandelt wie diejenige des oben angegebenen Beispiels 70. Erhalten wurde der Farbstoff in Form von feinstverteilten Teilchen. 20 g/l dieses feinverteilten Farbstoffes und 1 g/l Natriumalginat (Migrationsinhibitor) wurden in ein Kalanderbild gegeben. Ein Mischgewebe mit Polyesterfasern wurde in diesem Bad kalandriert. Die Einfärbung geschah bei Raumtemperatur und das Gewebe wurde anschliessend ausgepresst auf eine Gewichtszunahme von 65%. Das so bedruckte Gewebe wurde vorgetrocknet und anschliessend 90 Sekunden lang bei 200 °C behandelt, um so die Farbe zu fixieren. Dann wurde das Gewebe reduktiv gewaschen, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten wurde ein bedrucktes Gewebe mit leuchtendem blau-

em Farbton. Auch dieses Gewebe zeigte ausgezeichnete Werte hinsichtlich Lichtbeständigkeit und Sublimation und hinsichtlich Nachbehandlung.

Beispiel 73

Ein Tetoron-Gewebe wurde teilweise bedruckt mit einer alkalibeständigen Druckpaste umfassend die folgenden Komponenten:

10 Natriumcarbonat	5 Teile
Glycerin	10 Teile
20-%-Paste «Fine Gum D-2515» (Klebstoff; Produkt der Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	55 Teile und
15 Wasser	30 Teile.

Das Gewebe wurde anschliessend vorgetrocknet. Separat davon wurde die Verbindung der Formel XIII aus Beispiel 5, oben, gleich vorbehandelt wie der Farbstoff in Beispiel 70.

20 Erhalten wurde der Farbstoff in Form feinstverteilter Teilchen. Eine Druckpaste, welche diesen feinstteiligen Farbstoff enthielt, wurde hergestellt auf die gleiche Art und Weise, wie dies im obigen Beispiel 71 beschrieben ist. Die Paste wurde auf die gesamte Oberfläche dieses Gewebes aufgebracht. Das 25 erhaltene Gewebe wurde vorgetrocknet, einer Dampfbehandlung mit gesättigtem Dampf bei 130 °C und während 20 Minuten unterworfen, dann mit Wasser gewaschen, nochmals reduktiv gewaschen und dann getrocknet.

Das getrocknete gefärbte Gewebe wies einen leuchtenden 30 blauen Farbton auf. Es zeigte einen ausgezeichneten Weissgrad derjenigen Flächenteile, die im voraus mit der Alkalibeständigkeitspaste behandelt worden waren.

Beispiel 74

35 Das gleiche Verfahren, wie im Beispiel 70 angewendet, wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Verbindung der Formel XIII verwendet wurde anstelle der Verbindung der Formel X. Erhalten wurde so ebenfalls ein leuchtend blau gefärbtes Gewebe. Vorher war das Gewebe teilweise mit 40 einer Alkalientfärbungspaste behandelt worden, welche Paste die unten angegebenen Komponenten aufwies. Nach der Vorbehandlung war das Gewebe vorgetrocknet und dann 8 Minuten lang bei 180 °C einer Dampfbehandlung unterzogen worden. Das erhaltene Gewebe wurde anschliessend vor- 45 erst mit kaltem und dann mit heissem Wasser gewaschen und dann einem reduktiven Waschvorgang unterzogen und getrocknet. Das gefärbte Gewebe wies einen ausgezeichneten Weissgrad auf in denjenigen Bereichen, die vor dem Bedrucken mit der Alkalientfärbungspaste behandelt worden wa- 50 ren.

«Alkali-Entfärbungspaste»:

Natriumcarbonat	3 Teile
Natriumhydroxid	2 Teile
55 Dicyandiamid	2 Teile
Mischung aus 20 % «Fine Gum D-2514» (Klebstoff; Produkt der Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) und Wasser	70 Teile
60 «Color Fine AD» (Entfärbungsbeschleuniger; Produkt der Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	10 Teile
«Dispaint PC» (Entfärbungsbeschleuniger; Produkt der Nikka Kagaku Co., Ltd.)	5 Teile
65 Wasser	8 Teile.

Beispiel 75

Die Verbindung der Formel XIV, hergestellt im Beispiel 6, wurde gleich vorbehandelt wie der Farbstoff in Beispiel

70. Erhalten wurde der Farbstoff in Form feinstverteilter Teilchen. Ein Tetoron-Georgette-Gewebe wurde in ein Kalanderbild, welches den genannten Farbstoff enthielt, eingetaucht. Das Bild enthielt die folgenden Komponenten:

Oben genannter Farbstoff in Form feinstverteilter Teilchen	40 Teile
«Snow Algine SSL» (Alginat; Produkt der Fuji Kagaku)	1 Teil
Zitronensäure	2 Teile
«Succinol CS-K» (Penetrierungshilfsmittel; Produkt von Nippon Senka)	0,5 Teile und
Wasser	956,5 Teile.

Das Gewebe wurde nach der Behandlung im Bild auf der Menge auf 80 Uebergewicht abgequetscht und bei 80 °C 3 Minuten lang vorgetrocknet. Das erhaltene Gewebe wurde anschliessend teilweise mit einer Alkali-Reservagepaste mit der unten angegebenen Zusammensetzung bedruckt. Das Gewebe wurde anschliessend vorgetrocknet, und zwar 3 Minuten lang bei 80 °C und dann einer Hochtemperaturdampfbehandlung während 7 Minuten bei 175 °C unterzogen. Das so erhaltene Gewebe wurde mit kaltem und dann heissem Wasser gewaschen, einer reduktiven Waschung unterzogen und schliesslich nochmals mit Wasser gewaschen und ge-

trocknet. Das Gewebe zeigte an den bedruckten Stellen einen leuchtenden blaugrünen Farbton und einen hohen Weissgrad an denjenigen Stellen, welche mit der Alkali-Reservagepaste behandelt worden waren.

5

«Alkali-Reservagepaste»:	
Mischung, umfassend 20 % Fine Gum D-2514 (Produkt der Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) und Wasser	55 Teile
10 Natriumcarbonat	5 Teile
«Color Fine AD» (Entfärbungsbeschleuniger; Produkt der Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	10 Teile und
Wasser	30 Teile.

Beispiel 76

200 Teile Polystyrol in Pelletform wurden mit 0,1 Teil der Verbindung der Formel XII gemäss Beispiel 4 gemischt. Zur Mischung wurde 0,1 Teil Kalziumstearat gegeben und das Ganze in einem Rotary-Mischer gut vermengt. Die Mischung wurde schliesslich in einer Einspritz-Formgebungsanlage bei 200 °C geformt; man erhielt geformte Artikel mit einem leuchtenden blaugrünen Farbton und ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich Lichtbeständigkeit.

25