

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D251/22

D06M 13/358 C11D 3/28



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98126528.6

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130352C

[22] 申请日 1998. 12. 12 [21] 申请号 98126528.6

[30] 优先权

[32] 1997. 12. 13 [33] GB [31] 9726365.1

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 G·梅茨格尔 D·雷内尔

C·埃克哈德特 F·奎斯塔

审查员 吴顺华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

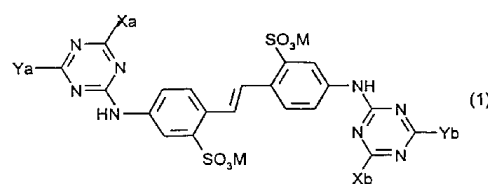
代理人 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 不对称芪化合物

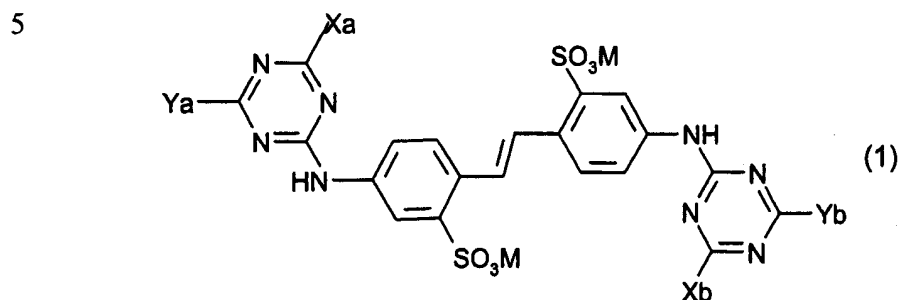
[57] 摘要

本发明提供了具有下式(1)的不对称化合物；还涉及提高织物纤维材料(尤其是棉花、聚酰胺和羊毛)的防晒系数(SPF)的方法，包括用该新化合物处理它们。其中的取代基如说明书中所述。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

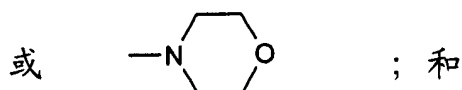
1. 具有下式的不对称化合物:



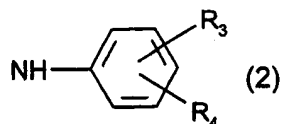
10

其中 M 是氢或碱金属; Xa 和 Xb 是相同或不相同的, 各自为 NH_2 、 $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷基})$ 、 $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷基})_2$ 、 $\text{NH}(\text{C}_2\text{-C}_4\text{ 烷氧基烷基})$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{NH-Z-NR}_1\text{R}_2$ 基团, 其中 Z 是 $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ 亚烷基, R_1 和 R_2 是相同或不相同的, 各自为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基

15



20 自是具有下式的基团:



其中 R_3 是 CN 、 SO_2R_5 , 其中 R_5 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 NH_2 、 $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷基})$ 、 $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷基})_2$; COR_5 , 其中 R_5 具有上述定义; COOM , 其中 M 具有上述定义; 或 NHCOR_5 , 其中 R_5 具有上述定义; 其中 R_4 是氢。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 M 是氢或钠。

3. 根据权利要求 2 的化合物, 其中 M 是钠。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的化合物, 其中 Xa、Xb 和 R_5 中的一个

或多个是 $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷基})$ 、 $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷氧基烷基})$ ，或者 Xa 、 Xb 和 R_5 中的一个或多个是 $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷基})_2$ 。

5. 根据权利要求 4 的化合物，其中 Xa 、 Xb 和 R_5 中的一个或多个是 NHCH_3 或 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。

5 6. 根据权利要求 1-3 任一项的化合物，其中 Xa 和 Xb 中的一个或两个是基团 $\text{NH-Z-NR}_1\text{R}_2$ ，其中的 $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ 亚烷基 Z 是亚乙基。

7. 根据权利要求 1-3 任一项的化合物，其中式(1)的不对称化合物为其中的 Xa 和 Xb 是相同的，而 Ya 和 Yb 是不相同的，或者其中的 Ya 和 Yb 是相同的，而 Xa 和 Xb 是不相同的。

10 8. 根据权利要求 1-3 任一项的化合物，其中，在式(2)的 Ya 和 Yb 基团中，取代基 R_3 ，相对于 NH 取代基，处于 4-位。

9. 根据权利要求 1-3 任一项的化合物，其中，在式(2)的 Ya 和 Yb 基团中， R_3 是 CN 、 SO_2R_5 ，其中 R_5 是 NH_2 、或 $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{ 烷基})_2$ ； COR_5 ，其中 R_5 具有上述定义； COOM ，其中 M 具有上述定义。

15 10. 根据权利要求 1-3 任一项的式(1)的化合物，该化合物通过下列化合物按各自的化学计算量进行一锅反应，以它们与其类似的对称化合物的混合物形式获得：三聚氰酰氯、氨基芪磺酸与能够引入基团 Xa 和 Xb 的氨基化合物，其中 Xa 和 Xb 如权利要求 1 所定义，和能够引入基团 Ya 和 Yb 的化合物，其中 Ya 和 Yb 如权利要求 1 所定义。

20 11. 一种提高织物纤维材料 SPF 值的方法，包括按照织物纤维材料的重量，用 0.05-3.0 重量%的一种或多种权利要求 1 定义的式(1)化合物处理织物纤维材料。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中所处理的织物纤维是棉花、粘胶纤维、亚麻、嫫苧、亚麻纱线、羊毛、马海毛、开司米、安哥拉山羊毛、
25 丝绸、聚酯、聚酰胺或聚丙烯腈纤维。

13. 根据权利要求 11 的方法，其中所处理的织物纤维是棉花、聚酰胺或羊毛纤维。

14. 根据权利要求 11-13 任一项的方法，其中所处理的织物纤维是密度小于 200g/m^2 和未染以深色的纤维。

15. 根据权利要求 11-13 任一项的方法, 其中式 (1) 化合物仅能有限地溶于水, 是以分散剂型使用的。

16. 根据权利要求 11-13 任一项的方法, 其中除了式 (1) 化合物以外, 还可以使用较少量的一种或多种辅剂。

5 17. 根据权利要求 16 的方法, 其中的辅剂是乳化剂、香料、漂白剂、酶、着色染料、遮光剂、荧光增白剂、杀菌剂、非离子表面活性剂、织物维护成分、抗凝剂或防腐蚀剂。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中, 按照所处理的纤维重量, 每一种辅剂的用量不超过 1%。

10 19. 根据权利要求 11 的提高织物纤维材料 SPF 值的方法, 包括用含有至少一种式 (1) 化合物的洗涤剂组合物洗涤织物纤维材料, 使得洗过的纤维材料具有良好的防晒系数。

20. 根据权利要求 19 的方法, 包括在 10-100℃温度范围内, 使用洗涤剂组合物, 将织物纤维材料洗涤至少一次。

15 21. 根据权利要求 20 的方法, 包括在 15-60℃温度范围内, 使用洗涤剂组合物, 将织物纤维材料至少洗涤一次。

22. 根据权利要求 19-21 任一项的方法, 其中所用洗涤剂组合物包括:

- i) 5-90%的阴离子和/或非离子表面活性剂;
- 20 ii) 5-70%的助洗剂;
- iii) 0-30%的过氧化物;
- iv) 0-10%的过氧化物激活剂和/或 0-1%的漂白催化剂。
- v) 0.005-2%的至少一种式 (1) 化合物; 和
- vi) 0.005-10%的一种或多种辅剂, 每一种均为在洗涤剂总重量中所占的
- 25 重量份。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中所用洗涤剂组合物包括:

- i) 5-70%的阴离子和/或非离子表面活性剂;
- ii) 5-40%的助洗剂;
- iii) 1-12%的过氧化物;

iv) 1-6%的过氧化物激活剂和/或 0.1-0.3%的漂白催化剂。

v) 0.01-1%的至少一种式(1)化合物；和

vi) 0.1-5%的一种或多种辅剂，每一种均为在洗涤剂总重量中所占的重量份。

- 5 24. 根据权利要求 19-21 任一项的方法，其中将所用洗涤剂配制成固体，含有 5-50%水的含水液体型或者含水不超过 5wt%的非水型液体洗涤剂，所述含量是以在非离子表面活性剂中的表面激活剂和助洗剂的悬浮液重量为基准。

25. 根据权利要求 22 的方法，其中阴离子表面活性剂组分是硫酸盐、
10 磺酸盐或羧酸盐表面活性剂，或它们的混合物。

26. 根据权利要求 22 的方法，其中非离子表面活性剂组分是环氧乙烷与 C₉-C₁₅ 伯醇的缩合产物，该产物每摩尔含有 3-8 摩尔氧化乙烷。

27. 根据权利要求 22 的方法，其中助洗剂是碱金属的磷酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐；硅酸盐或二硅酸盐；铝硅酸盐；多元羧酸盐；多元羧酸；
15 有机膦酸盐；氨基亚烷基多(亚烷基磷酸盐)，或者它们的混合物。

28. 根据权利要求 22 的方法，其中过氧化物组分是在常规的洗涤温度下漂白织物任何无机或有机过氧化物。

29. 根据权利要求 28 的方法，其中过氧化物组分是过硫酸盐、过硼酸盐和/或过碳酸盐。

- 20 30. 根据权利要求 22 的方法，其中漂白催化剂是酶促过氧化物前体和/或金属配合物。

31. 根据权利要求 19-21 任一项的方法，其中洗涤剂含有一种或多种辅剂，选自悬浮剂、调节 pH 的盐、泡沫调节剂、调节喷雾干燥性能和成粒性能的盐、香料以及含有抗静电剂和柔软剂、酶、光致漂白剂、颜料
25 和着色剂。

32. 根据权利要求 11-13 任一项的方法，通过该方法提高所处理织物纤维材料的抗撕裂性能和耐光性。

33. 一种洗涤剂组合物，包括：

i) 5-90%的阴离子和/或非离子表面活性剂；

- ii) 5-70%的助洗剂;
- iii) 0-30%的过氧化物;
- iv) 0-10%的过氧化物激活剂和/或 0-1%的漂白催化剂和/或 0.001-0.05%的光致漂白剂;
- 5 v) 0.005-2%的至少一种权利要求 1 所限定的式 (1) 化合物; 和
- vi) 0.005-10%的一种或多种辅剂, 每一种均为在洗涤剂总重量中所占的重量份。

34. 根据权利要求 33 的洗涤剂组合物, 包括:

- i) 5-70%的阴离子和/或非离子表面活性剂;
- 10 ii) 5-40%的助洗剂;
- iii) 1-12%的过氧化物;
- iv) 1-6%的过氧化物激活剂和/或 0.1-0.3%的漂白催化剂。
- v) 0.01-1%的至少一种式 (1) 化合物; 和
- vi) 0.1-5%的一种或多种辅剂, 每一种均为在洗涤剂总重量中所占的
- 15 重量份。

35. 一种对织物材料或纸进行荧光增白的方法, 包括将织物材料或纸与至少一种权利要求 1 定义的式 (1) 化合物接触。

36. 根据权利要求 35 的方法, 其中织物材料是聚酰胺、羊毛和棉花。

37. 一种织物洗涤剂或柔软剂颜色维护组合物, 包括式 (1) 化合物。

不对称茈化合物

5 本发明涉及新化合物，特别涉及新的UV吸收剂不对称茈化合物，该化合物用作防晒剂，还涉及提高织物纤维材料（尤其是棉花、聚酰胺和羊毛）的防晒系数（SPF）的方法，该方法包括用新化合物对它们进行处理。

众所周知波长为 280—400nm 的光辐射能使得表皮晒黑, 同样为人所知的是波长为 280—320nm (称为 UV-B 辐射) 的射线能引起红斑和皮肤灼伤而阻止皮肤的晒黑。

波长为 320—400nm（称为 UV-A 辐射）的辐射能诱发皮肤晒黑，但也能造成皮肤损伤，尤其是对长时间暴露在阳光下的敏感皮肤。这类损伤的例子包括皮肤弹性降低和出现皱纹、促使初期红斑反应的发展和诱发光毒性或光过敏反应。

显然,使过度暴露在阳光下的皮肤免受损伤的任何有效保护手段都需要包括将
15 阳光中的 UV-A 和 UV-B 成分在其到达皮肤表面之前吸收掉的方法。

习惯上，通过直接往皮肤上使用含有 UV 吸收剂的制剂已经实现对人体露置皮肤的保护，抵抗阳光中 UV 成分带来的潜在损伤。在世界一些地区，如澳洲和美洲，那里享有阳光特别充足的气候，加上对所谓臭氧层被破坏后果的担心，大大增加了人们对过度露置阳光的潜在危害的认识。过度的未加保护的露置阳光引起的皮肤损伤，其更为不幸的体现是在皮肤上发展成黑色素瘤和癌。

提高对皮肤的防晒水平的一方面要求是在皮肤的直接保护之上考虑另外的手段，例如考虑对皮肤覆盖衣料，这样不直接露置阳光而提供保护。

大多数天然的和合成的纺织品至少是部分地可以为阳光中的 UV 成分所穿透，因此，仅仅穿着衣服对于衣服下的皮肤未必能提供充分的保护以抵抗 UV 辐射的损害，尽管含有深色染料和/或具有紧密质地的衣料可以对下面的皮肤给予相当水平的保护，但是，站在穿着者个人舒适的立场，这种衣料对热带阳光气候不实用。

因此, 需要对衣料下面的皮肤提供抵抗 UV 辐射的保护, 该衣料包括不染色或仅仅染以淡色的轻质夏季衣料。根据染料性质的不同, 即使是染成某些深色的衣料下面的皮肤, 也需要防 UV 辐射的保护。

30 这些轻质夏季衣料具有的密度一般小于 $200\text{g}/\text{m}^2$, 其防晒系数值依赖于生产

所采用的纤维类型，介于 1.5—20 之间。

防晒剂（防晒霜或衣物）的 SPF 值可以定义为，在平均的太阳露置条件下，一个覆着防晒剂的普通人受到太阳灼伤所用时间的倍数，例如，如果在标准的露置条件下，一个普通人通常 30 分后受到太阳灼伤，SPF 值为 5 的防晒剂能把保护期从 30 分延长到 2 小时 30 分。阳光特别充足气候下，平均的太阳灼伤时间是最小的，例如在一天中最热的时候，对于一个中等皮肤的普通人只有 15 分，对于生活在那里人们，要求轻质衣料的 SPF 值至少是 20。

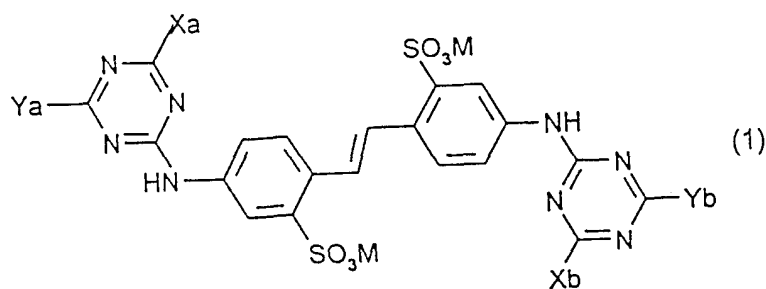
例如已由 W094/4515 知道，对轻质织物材料使用说明书所述的各种 UVA，通常都能使处理过的织物的 SPF 值得到增加，但是，由此实现的 SPF 值的增加相当有限。

也有人提出使用荧光增白剂 (FWAs) 以实现织物 SPF 值的提高，但大多数 FWAs 仅在 UV-A 范围吸收辐射才是有效的。EP-A-728749 公开的某些对称的 FWAs 在 UV-A 和 UV-B 范围内均吸收辐射，也使得用它们处理过的织物纤维材料的 SPF 值大大提高。

在化学文摘 (Chem. Abstract)，1962，12913a (日本 14728)，描述了一些不对称 FWAs，但这些已知化合物没有 UV-B 吸收性能，因而对用它们处理过的织物材料，不能给予有效的 SPF 值。

已发现一些新的不对称芪吸收 UV 剂化合物，它们相对于已知的对称芪吸收 UV 剂化合物，易于制造且对用它们处理过的织物材料，能给予优良的白度和 SPF 值。

由此，作为第一方面，本发明提供了具有下式的不对称化合物：

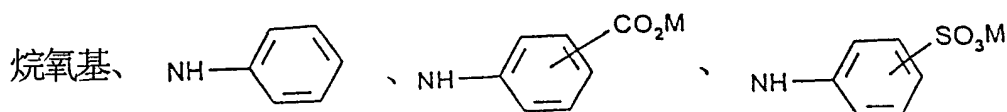


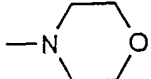
25

其中 M 是氢、碱金属、铵或由胺形成的阳离子；Xa 和 Xb 是相同或不相同的，各自为 NH₂、NH(C₁-C₄烷基)、N(C₁-C₄烷基)₂、NH(C₁-C₄烷氧基烷基)、N(CH₂CH₂OH)₂、NH-Z-NR₁R₂基团，其中 Z 是 C₂-C₁₄亚烷基或任选地被取代的亚芳基，R₁和 R₂是相同或不不同的，各自为 C₁-C₁₂烷基或 R₁和 R₂与它们相连的氮原子一起形成一个吗啉代、哌啶

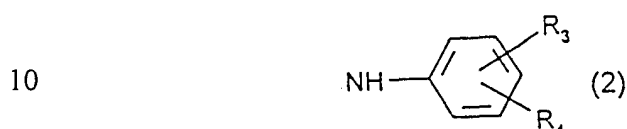
30

子基或哌嗪子基环; 或 Xa 和 Xb 各自为氨基酸残基、C₁-C₄烷氧基、羟基取代的 C₂-C₄



5 或  ; 和

Ya 和 Yb 是相同或不相同的, 各自为同时具有 UVA 和 UVB 吸收性能的取代氨基, 优选具有下式的基团:



其中 R₃ 是 CN、SO₂R₅, 其中 R₅ 是 C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、NH₂、NH(C₁-C₄烷基)、N(C₁-C₄烷基)₂、N(CH₂CH₂OH)₂、C₁-C₄烷氧基或羟基取代的 C₂-C₄烷氧基; COR₅, 其中 R₅ 具有上述定义; COOM, 其中 M 具有上述定义; 或 NHCOR₅, 其中 R₅ 具有上述定义;
15 以及 R₄ 具有与 R₃ 相同的意义, 或者是 H、OH、C₁-C₄烷基或 C₁-C₄烷氧基; 以及如果 Xa 和 Xb 彼此不相同和/或 Ya 和 Yb 彼此不相同, Xa 和 Xb 中的一个与 Ya 和 Yb 中的一个可以是等同的。

优选地, M 是氢、钠、钾、钙、镁、铵; 一、二、三或四 C₁-C₄烷基铵; 一、二、三或四 C₁-C₄羟基烷基铵; 或者由 C₁-C₄烷基和 C₁-C₄羟基烷基二次或三次混合
20 取代的铵。更优选地, 每个 M 是钠。

当 Xa、Xb 和 R₅ 中的一个或多个是 NH(C₂-C₄烷基) 时, 这些基团的实例是乙氨基、正丙氨基、异丙氨基、正丁氨基和优选的甲氨基。

当 Xa 和 Xb 中的一个或两个是 NH(C₁-C₄烷氧基烷基) 时, 这些基团的实例是乙氧基乙基、甲氧基丙基和和优选的甲氧基乙基。

25 当 Xa、Xb 和 R₅ 中的一个或多个是 N(C₁-C₄烷基)₂ 时, 这些基团的实例是二乙基氨基、二正丙基氨基、二异丙基氨基、二正丁基氨基和优选的二甲基氨基。

当 Xa 和 Xb 中的一个或两个是 NH-Z-R₁R₂ 时, C₂-C₄亚烷基 Z 包括, 例如, 亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,8-亚辛基、1,10-亚癸基、1,12-亚十二烷基和 1,14-亚十四烷基, 优选 C₂-C₆亚烷基, 特别优选 1,3-
30 亚丙基。任选地被取代的亚芳基 Z 包括亚萘基和优选的亚苯基。任选地被取代的

亚芳基 Z 可以被例如一个或多个 C₁-C₄烷基取代。C₁-C₁₂烷基 R₁和 R₂可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基和正十二烷基，优选甲基或乙基。

氨基酸残基 Xa 和/或 Xb 可以是，例如，具有式-NH-CH(CO₂H)-R₆的基团，其中
5 R₆是氢或具有式-CHR₇R₈的基团，其中 R₇和 R₈彼此独立地是氢或 C₁-C₄烷基，该 C₁-C₄烷基任选地被一个或两个选自下面的取代基所取代：羟基、硫代基、甲硫基、氨基、羧基、磺基、苯基、4-羟基苯基、3,5-二碘-4-羟基苯基、β-吡啶基、β-咪唑基和 NH=C(NH₂)NH-。

下列氨基酸实例所派生的是优选的氨基酸残基 Xa 和/或 Xb，包括甘氨酸、丙
10 氨酸、肌氨酸、丝氨酸、半胱氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸（4-羟基苯丙氨酸）、二碘酪氨酸、色氨酸（β-吡啶基丙氨酸）、组氨酸（β-咪唑基丙氨酸）、α-氨基丁酸、蛋氨酸、缬氨酸（α-氨基异戊酸）、正缬氨酸、亮氨酸（α-氨基异己酸）、异亮氨酸（α-氨基-β-甲基戊酸）、正亮氨酸（α-氨基正己酸）、精氨酸、鸟氨酸（α, δ-二氨基戊酸）、赖氨酸（α, ε-二氨基己酸）、天冬氨酸（氨基琥珀酸）、
15 谷氨酸（α-氨基戊二酸）、苏氨酸、羟基谷氨酸和牛磺酸，以及它们的混合物和光学异构体。在这些派生出优选氨基酸残基 Xa 和/或 Xb 的氨基酸中，特别优选肌氨酸、牛磺酸、谷氨酸和天冬氨酸。

进一步优选的派生出氨基酸残基 Xa 和/或 Xb 的一个氨基酸实例是亚氨基二乙酸。

20 此外，次级优选的派生出氨基酸残基 Xa 和/或 Xb 的氨基酸实例包括胱氨酸、lanthionine、脯氨酸和羟基脯氨酸。

C₁-C₄烷氧基 Xa 和/或 Xb、R₄或 R₅可以是，例如，乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基或优选的甲氧基。

羟基取代的 C₂-C₄烷氧基 Xa 和/或 Xb 或 R₅可以是，例如，2-羟基-乙氧基、3-
25 羟基-丙氧基或 4-羟基-丁氧基。

C₁-C₄烷基 R₄可以是，例如，乙基、正丙基、异丙基、正丁基或优选地是甲基。

优选的式 (1) 不对称化合物中的 Xa 和 Xb 是相同的，而 Ya 和 Yb 是不相同的；以及其中的 Ya 和 Yb 是相同的，而 Xa 和 Xb 是不相同的。

在式 (2) 的 Ya 和 Yb 基团中，优选的取代基 R₃和 R₄，相对于 NH 取代基，是
30 处于 2-和 4-位的。

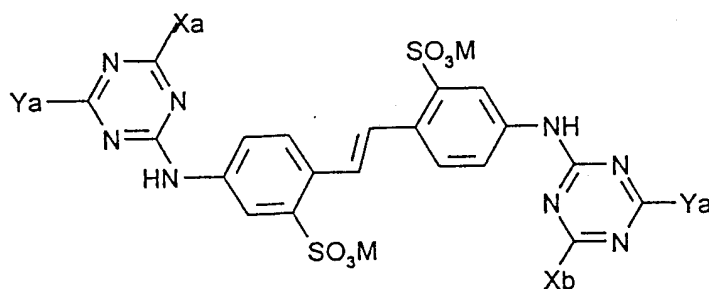
优选地, 在式(2)的Y_a和Y_b基团中, R₅是CN、SO₂R₅, 其中R₅是C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、NH₂、NH(C₁-C₄烷基)、N(C₁-C₄烷基)₂、N(CH₂CH₂OH)₂、C₁-C₄烷氧基或羟基取代的C₂-C₄烷氧基; COR₅, 其中R₅具有上述定义; COOM, 其中M具有上述定义; 或NHCOR₅, 其中R₅具有上述定义, 和R₄是H。

- 5 式(1)不对称化合物可以通过如下方法制备, 在已知反应条件下, 使三聚氰酰氯按照任何所希望的顺序, 分别与氨基芪磺酸、能够引入基团X_a和X_b(X_a和X_b具有上述定义)的氨基化合物和能够引入基团Y_a和Y_b(Y_a和Y_b具有上述定义)的化合物反应, 其前提条件是X_a和X_b彼此不相同和/或Y_a和Y_b彼此不相同。或者, 式(1)不对称化合物是由下述化合物进行一锅反应, 以它们及与其类似的
- 10 对称化合物的混合物形式获得的: 三聚氰酰氯、氨基芪磺酸与各自按化学计量的能够引入基团X_a和X_b(其中X_a和X_b具有上述定义)的氨基化合物和能够引入基团Y_a和Y_b(其中Y_a和Y_b具有上述定义)的化合物。

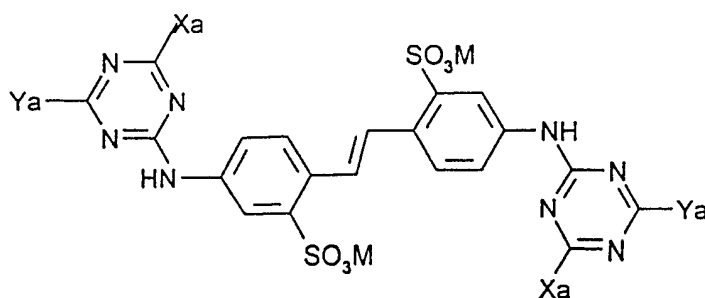
反应起始物都是易得的已知化合物。

- 特别优选的式(1)不对称化合物是由下述化合物按各自的化学计量进行一锅
- 15 反应, 获得它们及与其类似的对称化合物的混合物形式: 三聚氰酰氯、氨基芪磺酸与能够引入基团X_a和X_b(其中X_a和X_b具有上述定义)的氨基化合物和能够引入基团Y_a和Y_b(其中Y_a和Y_b具有上述定义)的化合物。例如, 如果Y_a和Y_b相同而X_a和X_b不相同, 按照这种方式, 得到的是下述化合物的混合物:

20

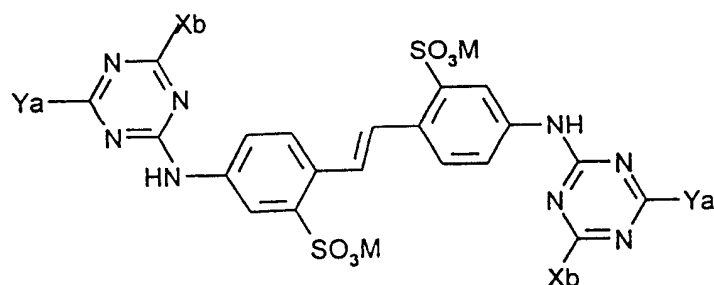


25



30

5



作为第二方面，本发明还提供了提高织物纤维材料 SPF 的方法，包括按照织物纤维材料的重量，用 0.05—3.0 %重量份的一种或多种式 (1) 化合物处理织物纤维材料。

10 按照本发明的方法所处理的织物纤维可以是天然纤维或合成纤维或它们的混合物，天然纤维的实例包括植物纤维，如棉花、粘胶纤维、亚麻、嫫紫或亚麻纱线，优选棉花；或动物纤维，如羊毛、马海毛、开司米、安哥拉山羊毛和丝绸，优选羊毛。合成纤维包括聚酯、聚酰胺和聚丙烯腈纤维，优选的织物纤维是棉花、聚酰胺和羊毛。

15 按照本发明的方法所处理的织物纤维，优选密度小于 200g/m^2 和未染以深色的纤维。

用于本发明方法中的某些式 (1) 化合物仅能有限地溶于水，需要制成分散剂型，为此目的，可以方便地使用石英球和旋转混合器，将其与适当的分散剂一起研磨至 1—2 微米大小的颗粒。

20 以下所述是这类有限可溶性式 (1) 化合物的分散剂：

一 烯化氧加合物的酸酯或它们的盐，例如，4—40mol 的环氧乙烷与 1mol 苯酚的多聚加合物的酸酯或它们的盐；6—30mol 的环氧乙烷与 1mol 下述化合物形成的加合物的磷酸酯：4—壬基苯酚、二壬基苯酚、特别是 1—3mol 苯乙烯与 1mol 苯酚加成所制备的化合物；

25 一 聚苯乙烯磺酸盐；

一 脂肪酸 tauride；

一 烷基化的二苯醚的单磺酸盐或二磺酸盐；

一 多聚羧酸酯的磺酸盐；

一 下述加成产物：1—60mol，优选 2—30mol 环氧乙烷或 1,2-环氧丙烷加成到 8

30 一22 个碳原子的脂肪胺、脂肪酰胺、脂肪酸或脂肪醇，或加成到三至六价的 C_3 —

C₆链烷醇；这些加成产物用有机二羧酸或无机多元酸转化成酯；

— 磺化木质素；和优选的

— 甲醛缩合产物，例如，磺化木质素和/或苯酚与甲醛的缩合产物；甲醛与芳族磺酸的缩合产物，如，二甲苯基醚磺酸盐与甲醛的缩合产物、萘磺酸和/或萘酚-
5 萘氨基磺酸与甲醛的缩合产物、羟苯基磺酸和/或磺化的二羟基苯基砒和酚或甲酚与甲醛或脲的缩合产物、或二苯醚二磺酸衍生物与甲醛的缩合产物。

根据所用式(1)化合物的不同类型，处理过程在中性、碱性或酸性浴中分别进行是有益的。该方法通常在 20—140℃温度范围内进行，例如，在水浴的沸点或接近沸点，如大约 90℃。

10 在本发明的方法中，可以使用式(1)化合物的溶液或其在有机溶剂中的乳液，例如，可以应用染色加工中的所谓溶剂染色法（浸轧焙固染色法）或浸染法。

如果将本发明方法与一种织物处理或整理方法相联合，这种联合处理适宜在一种恰当的稳定预制液中进行，该预制液含有一定浓度的式(1)化合物，从而实现提高 SPF 的目的。

15 在某些情况下，式(1)化合物要经过后处理才能使其充分发挥作用，这种后处理可以包括化学处理，如酸处理；热处理或热/化学联合处理。

一般将式(1)化合物与下述助剂或补充剂混合使用是有利的，例如，无水硫酸钠、十水硫酸钠、氯化钠、碳酸钠；碱金属磷酸盐，如钠或钾的正磷酸盐、钠或钾的焦磷酸盐或钠或钾的三聚磷酸盐；或碱金属的硅酸盐，如硅酸钠。

20 在本发明方法中，除了式(1)化合物以外，还可以使用较少量的一种或多种辅剂，其实例包括乳化剂、香料、着色料、遮光剂、其它荧光增白剂、杀菌剂、非离子表面活性剂；织物维护成分，优选织物柔软剂；去污或防污成分或防水剂；抗凝剂，如碱金属的亚硝酸盐或硝酸盐，优选硝酸钠；和防腐剂，如硅酸钠。

根据所处理的纤维重量，这些任选的辅剂，每一种的用量不超过 1%，优选
25 0.01—1%。

根据本发明的方法，除了对皮肤提供保护以外，还提高了所处理织物制品的使用寿命，尤其可以提高所处理织物纤维材料的抗撕裂性能和耐光性。

本发明还提供了由按照本发明方法处理的纤维生产的织布，和由所述织布制成的衣物制品。

30 由所述纤维制成的织布和衣物制品一般具有的 SPF 值为 20 和更高，而未经处

理的棉织品的 SPF 值通常为 2—4。

按照本发明的处理方法，也可以通过洗涤织物纤维材料来实施，所用洗涤剂至少含有一种式 (1) 化合物，这样使得洗过的纤维材料具有良好的防晒系数。

根据本发明，洗涤处理优选在 10—100℃（特别优选 15—60℃）的温度范围
5 内使用洗涤剂组合物，将织物纤维材料至少洗涤一次。

所用洗涤剂组合物优选包括：

- i) 5—90%，优选 5—70% 的阴离子和/或非离子表面活性剂；
- ii) 5—70%，优选 5—40% 的助洗剂；
- iii) 0—30%，优选 1—12% 的过氧化物；
- 10 iv) 0—10%，优选 1—6% 的过氧化物激活剂和/或 0—1%，优选 0.1—0.3% 的漂白催化
剂；
- v) 0.005—2%，优选 0.01—1% 的至少一种式 (1) 化合物；和
- vi) 0.005—10%，优选 0.1—5% 的一种或多种辅剂，每一种均为在洗涤剂总重量中
所占的重量份。

15 所述洗涤剂组合物也是新的，由此构成了本发明的又一方面。

该洗涤剂可以配制成固体、含有 5—50%（优选 10—35%）水的含水液体或非水
液体洗涤剂；如 GB-A2158454 所述，以助洗剂在非离子表面活性剂的悬浮液重量
为基准，含有不超过 5%，优选 0—1% 的水。

阴离子表面活性剂可以是，例如，硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐表面活性剂，或
20 它们的混合物。

优选的硫酸盐是其烷基具有 12—22 个碳原子的烷基硫酸盐，任选地与烷基乙
氧基硫酸盐联合使用，该烷基具有 10—20 个碳原子。

优选的磺酸盐是其烷基具有 9—15 个碳原子的烷基苯磺酸盐。

每种情况下，阳离子优选碱金属离子，特别优选钠离子。

25 优选的羧酸盐是具有式子 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ 的碱金属 sarcosinate 盐，其中 R
为 9—17 个碳原子的烷基和链烯基， R^1 是 C_1-C_4 烷基， M^1 为碱金属。

非离子表面活性剂组分可以是，例如，环氧乙烷与 C_9-C_{15} 伯醇的缩合产物，该
产物每摩尔含有 3—8 摩尔环氧乙烷。

助洗剂可以是碱金属的磷酸盐，优选三聚磷酸盐；碳酸盐或碳酸氢盐，
30 优选其钠盐；硅酸盐或二硅酸盐；铝硅酸盐；多元羧酸盐；多元羧酸；有

机膦酸盐；或氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐)；或者它们的混合物。

优选的硅酸盐为具有式 $\text{NaHSi}_m\text{O}_{2m+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{Si}_m\text{O}_{2m+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 的结晶层状硅酸钠，其中 m 为 1.9 至 4， p 为数 0 至 20。

5 优选的铝硅酸盐为市场上可买得到的称为 A、B、X 和 HS 型沸石的合成物质，或它们的混合物，最优选 A 型沸石。

优选的多元羧酸盐包括羟基多元羧酸盐，特别优选柠檬酸盐、聚丙烯酸盐和它们与马来酸酐的共聚物。

优选的多元羧酸包括次氨基三乙酸和乙二胺四乙酸。

10 优选的有机膦酸盐或氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐)是碱金属的 1-羟基乙二膦酸盐，次氨基三亚甲基膦酸盐，乙二胺四亚甲基膦酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐。

所有过氧化物组分可以是文献描述的或市场上可买得到的任何无机或有机过氧化物，它们在常规的洗涤温度下，如 5-90°C 范围，对织物漂白。优选的有机过氧化物为，例如，具有至少 3 个（优选 6-20 个）碳原子的烷基链的一元过氧化物
15 或多元过氧化物，特别优选 6-12C 原子的二过氧二羧酸盐，如二过氧过壬二酸盐、二过氧过癸二酸盐、二过氧邻苯二酸盐和/或二过氧十二烷二酸盐，更优选它们的相应的游离酸。但也优选使用非常活泼的无机过氧化物，如过硫酸盐、过硼酸盐和/或过碳酸盐。当然，也可以使用无机和/或有机过氧化物的混合物。过氧化物，尤其是无机过氧化物，优选掺入激活剂将其激活，如掺入四乙酰基乙二胺或壬酰
20 氧基苯磺酸盐。可以加入的漂白催化剂包括，如酶促过氧化物前体和/或金属配合物，优选的金属络合物是锰或铁的配合物，如锰或铁酞菁或 EP-A-0509787 所述配合物。

所用的洗涤剂通常含有一种或多种辅剂，如象污垢悬浮剂，例如羧甲基纤维素钠；调节 pH 的盐，例如碱金属或碱土金属硅酸盐；泡沫调节剂，例如钠皂；
25 调节喷雾干燥性能和成粒性能的盐，如硫酸钠；香料；以及如果适合，还包括抗静电剂和柔软剂，如绿土；酶，如淀粉酶、蛋白酶；光致漂白剂；颜料和/或着色剂。当然，这些组分对于所使用的漂白体系是稳定的。

还发现式 (1) 化合物可用于织物材料和纸的荧光漂白，其中织物材料特别优选聚酰胺、羊毛和棉花。

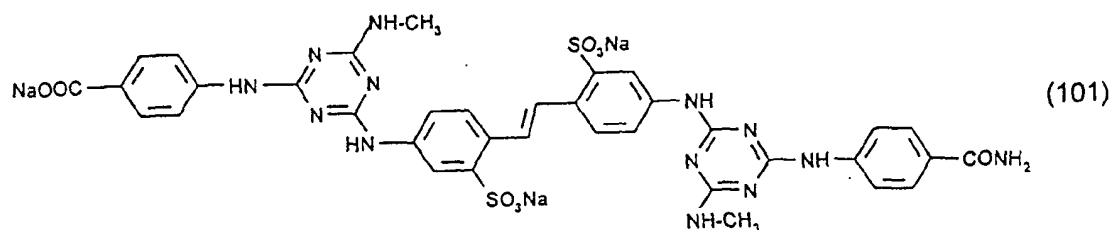
30 相对于它们的对称类似物，不对称式 (1) 化合物呈现出几个优势：由于其分

子中存在更多个取代基,相应的对称类似物的适用性能得以组合,甚至提高;不对称式(1)化合物与相应的对称类似物相比,在水中溶解速度更快,溶解度更大;由于其颜色浓淡和亲和性能依赖于取代基的类型,不对称式(1)化合物含有三种不同的取代基,对这些重要性质的改良给予更多的余地。

5 以下实施例进一步说明本发明。

实施例 1

10



A) 在 0℃, 将 8 g (20mmol) 4-氨基-4'-硝基-2,2'-芪二磺酸溶于 90ml 水和 20ml 1M 苏打水溶液, 形成溶液 A。

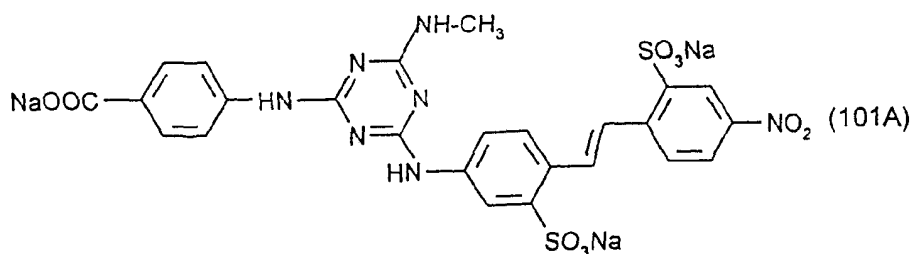
15 B) 将 3.7 g (20mmol) 三聚氰胺溶于 20ml 丙酮, 倒入 20ml 冰水中, 0℃下, 在 15 分钟内往这一混合物中加入溶液 A, 所得混合物加入 10ml 1M 苏打水溶液, 调整其 pH 至 7。

C) 将 2.88g (21mmol) 4-氨基-苯甲酸溶于 10ml 水和 10.5ml 1M 苏打水溶液, 将此溶液在 55℃ 加入到步骤 B) 所得混合物中, 同时添加 10ml 1M 苏打水溶液以保持反应的 pH 值在 8—9, 两小时后, 4-氨基-苯甲酸完全反应。

20

D) 将步骤 C) 的反应混合物用 1.97g (25mmol) 40% 的甲胺水溶液处理, 使所得混合物沸腾, 并在加入 10ml 1M 苏打水溶液后, 将反应混合物在 55℃ 继续加热两个小时。将所得中间产物用异丙醇沉淀分离, 得到具有下式的砖红色粉末:

25



30 为了将式 (101A) 化合物中的硝基还原为相应的氨基, 将 23g (至多 20mmol)

湿的式(101A)化合物与9g(150mmol)乙酸和21g(376mmol)铁反应,然后,将所得氨基混合物依顺序分别按照步骤B)与另外的三聚氰酰氯反应;按照步骤C),但将所用的4-氨基-苯甲酸代替为4-氨基-苯甲酰胺,与氨基苯甲酰胺反应;按照按照步骤D)与甲胺反应。所得产物通过盐析方法分离,并用少量水洗涤,按照此方式即获得式(101)化合物。

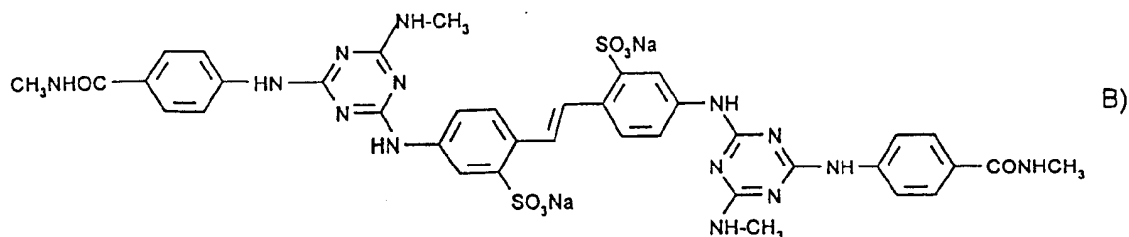
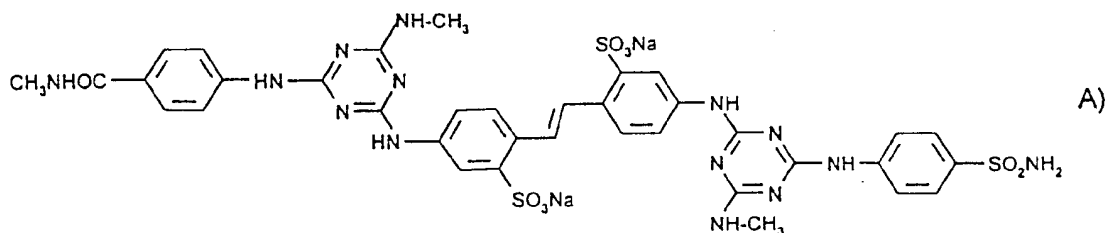
式(101)化合物的实验式为 $C_{36}H_{30}N_{13}O_9S_2Na_3 \cdot 7H_2O$,元素分析结果为:

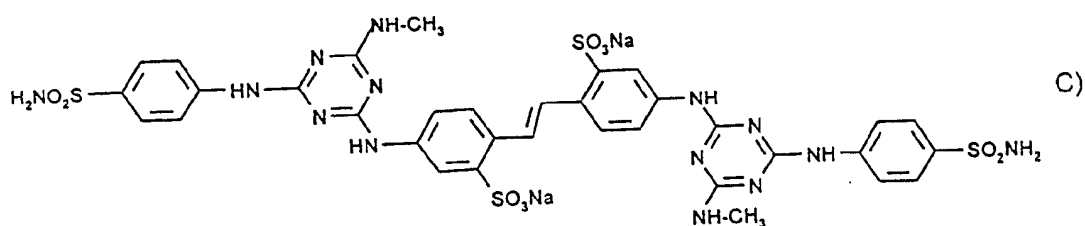
理论值% C 41.26 ; H 4.23 ; N 17.38 ; S 6.11 ; H_2O 12.

测量值% C 41.34 ; H 4.32 ; N 17.18 ; S 5.91 ; H_2O 11.1.

实施例2

10 将19.3g(100mmol)三聚氰酰氯溶于丙酮-水混合物,该溶液在pH5-5.5条件下与18.42g(50mmol)2,2'-二氨基芪-4,4'-二磺酸反应,加入9.7g(56mmol)对氨基苯磺酰胺和7.84g(56mmol)4-氨基-苯甲酰胺,将反应温度升至55℃。添加1M苏打水溶液将混合物pH调至8,在此温度和pH条件下,搅拌混合物3小时,HPLC测定显示反应产物由三种产物组成。反应产物用15g(220mmol)40%的甲胺水溶液处理,然后加入50ml1M苏打水溶液,该混合物在回流条件下加热3小时直至反应完全,将所得反应混合物浓缩至100ml,搅拌下加入氢氯酸-丙酮溶液,抽滤并用丙酮洗涤得到游离酸混合物,将滤饼分散到乙醇-水中,调整pH至8.5,再将混合物蒸发至干,干燥后得到混合产物(102)53g(理论产量的88%),根据HPLC分析,含有下列组分:





根据 HPLC, A:B:C 的相应%比例为 50:25:25。逻辑上元素分析对应于式 A)。

由分别具有式 A)、B) 或 C) 的化合物组成的混合物 (102), 其实验式是 $C_{36}H_{34}N_{14}O_9S_3Na_2 \cdot 1NaCl \cdot 11H_2O$, 元素分析结果为:

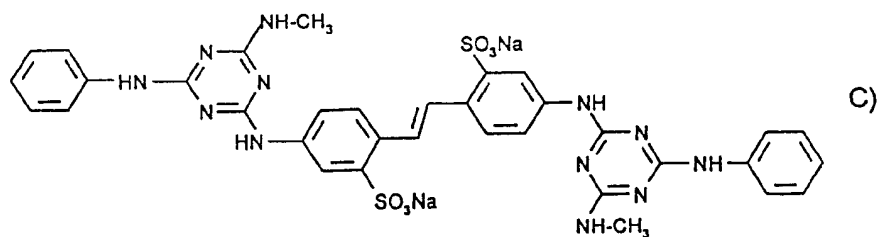
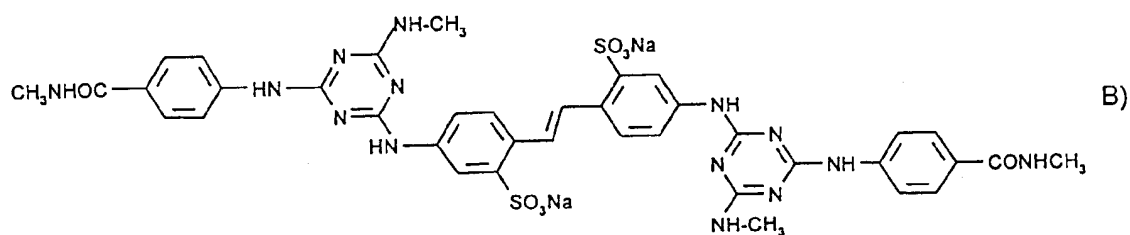
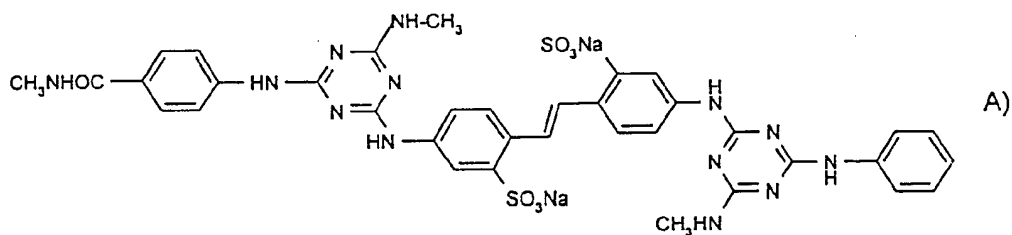
10 理论值% C 36.14 ; H 4.64 ; N 16.2 ; S 7.97 ; Cl 2.93

测量值% C 35.93 ; H 4.77 ; N 16.12; S 7.99 ; Cl 2.90。

实施例 3

重复实施例 2 所述的方法, 只是将其中所用的对氨基苯磺酰胺被等当量的苯胺替换。

15 根据 HPLC 分析, 所得混合产物 (103) 含有下列组分:



根据 HPLC, A:B:C 的相应%比例为 50:25:25。逻辑上元素分析对应于式 A)。

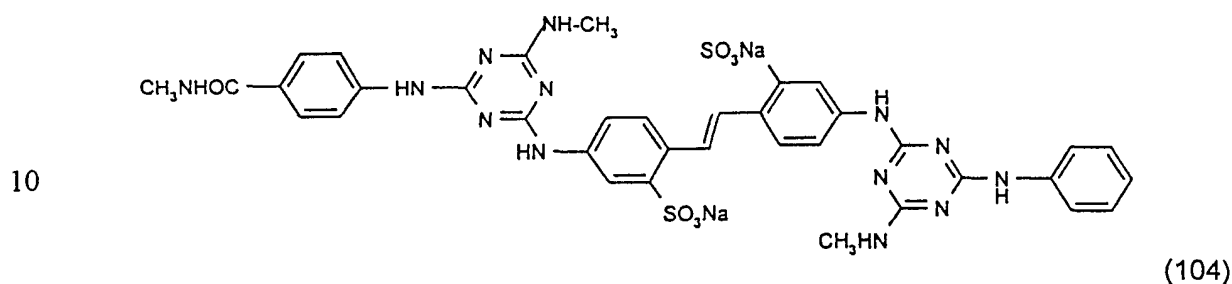
由分别具有式 A)、B) 或 C) 的化合物组成的混合物 (103), 其实验式是

$C_{36}H_{33}N_{13}O_7S_2Na_2 \cdot 10H_2O$, 元素分析结果为:

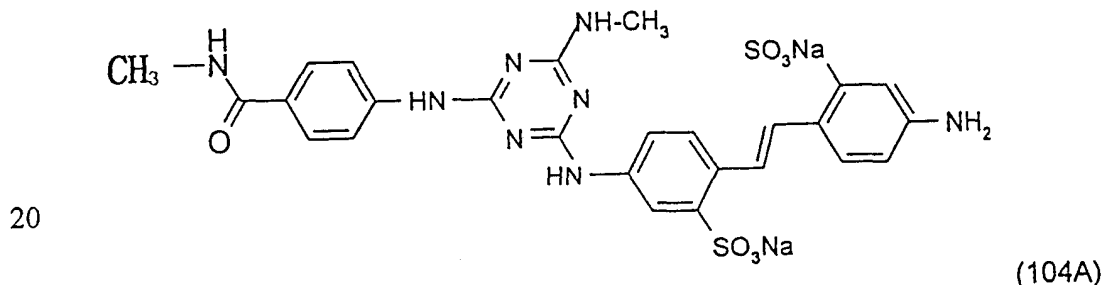
理论值% C 41.62 ; H 5.10 ; N 17.49; S 5.88

5 测量值% C 41.62 ; H 5.14 ; N 17.52; S 6.17。

实施例 4



按照实施例 1 所述的方法, 在丙酮/水混合物中, 将 3.8 g 三聚氰酰氯与 8 g 4-氨基-4'-硝基-2,2'-芪二磺酸反应, 接着与 12g 40%的甲胺水溶液反应, 所得硝基
15 化合物用 21g 铁粉和 9g 冰乙酸在 150ml 水中还原, 生成 8.2g 下式的中间产物胺:



该化合物按照实施例 1 D 所述方法继续与三聚氰酰氯、苯胺和甲胺在丙酮/水中反应, 生成化合物 (104), 其元素分析如下:

25 $C_{36}H_{33}N_{13}O_7S_2Na_2 \cdot 10H_2O$

理论值% C 41.62 ; H 5.10 ; N 17.49; S 5.88

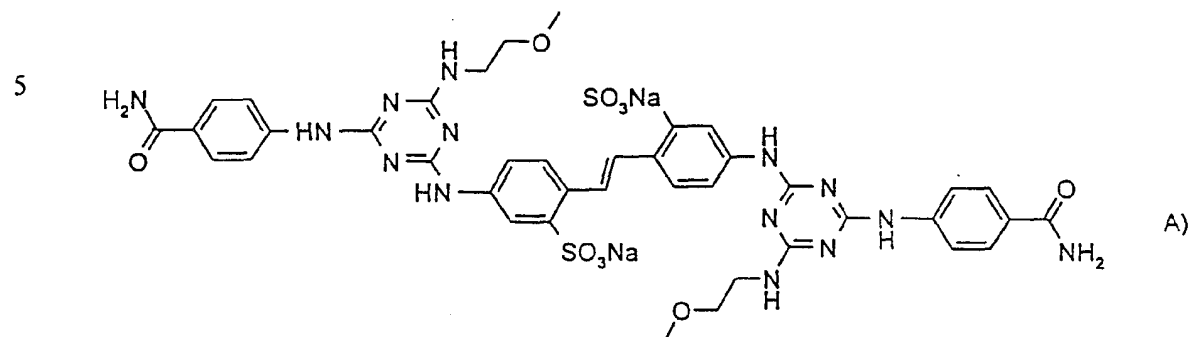
测量值% C 41.62 ; H 5.14 ; N 17.52; S 6.17。

实施例 5

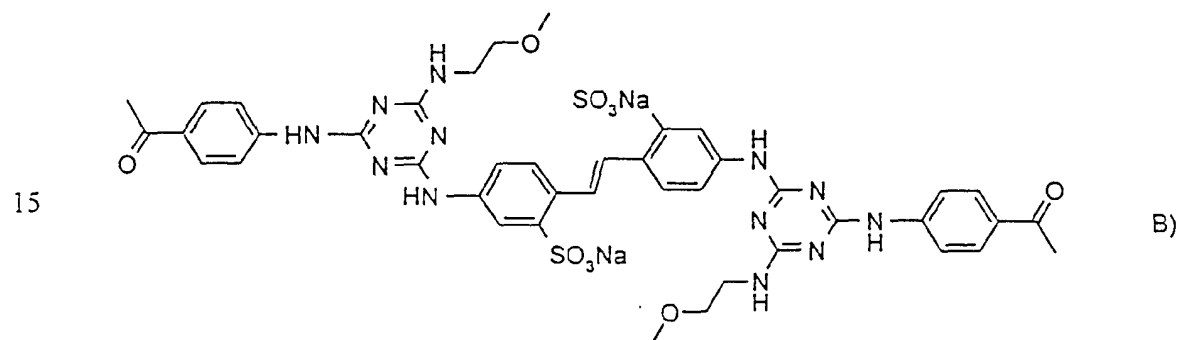
重复实施例 2 所述的方法, 只是将其中所用的 4-氨基苯甲酰胺以等当量的 4-
30 氨基苯乙酮代替, 对氨基苯磺酰胺用 4-氨基苯甲酰胺代替, 以及甲胺用 2-甲氧基

乙胺代替。

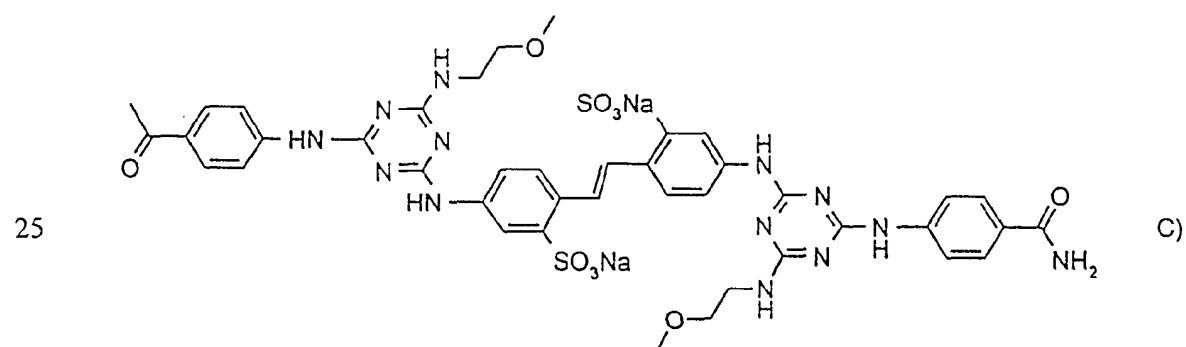
根据 HPLC 分析, 所得混合产物 (105) 含有下列组分:



10



20



根据 HPLC, A:B:C 的相应%比例为 25:25:50。元素分析逻辑上对应于式 A)。

由分别具有式 A)、B) 或 C) 的化合物组成的混合物 (105), 其实验式是 $C_{41}H_{41}N_{13}$

30 $Na_2O_{10}S_2$, 0.4NaCl 和 9.15H₂O, 元素分析结果为:

理论值% C 41.95 ; H 5.09 ; N 15.51; S 5.46 ; Cl 1.21;水 14.03

测量值% C 42.0 ; H 5.1 ; N 15.6; S 5.5 ;Cl 1.1; 水 14.05。

按照实施例 1 所述的方法, 只是以等摩尔量的适当的胺代替 4-氨基苯甲酸、甲胺和 4-氨基苯甲酰胺, 还可以获得表 1 中的式 (3) 化合物。

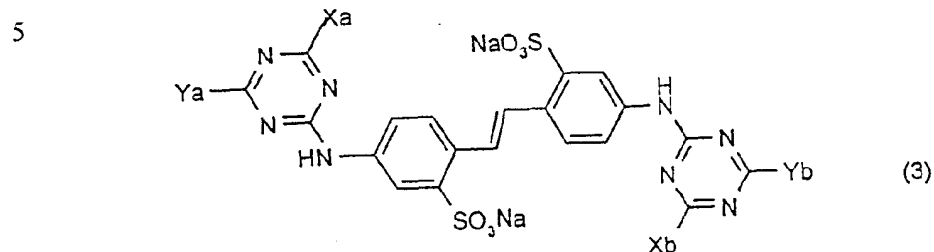
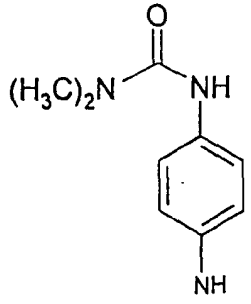
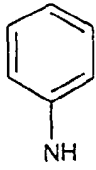
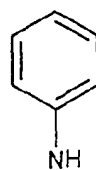
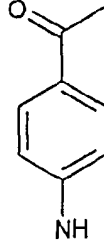
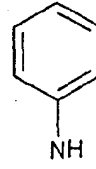
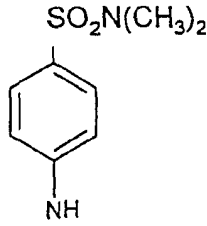
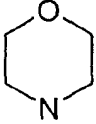
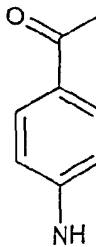
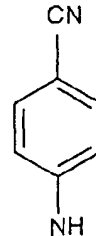
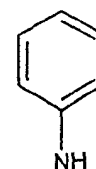
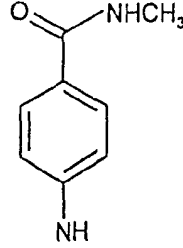


表 1

15	化合物	Xa	Xb	Ya	Yb
	(106)	CH ₃ NH	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ N		
20					
	(107)	C ₂ H ₅ NH	C ₂ H ₅ NH		
25					

5

(108)	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}$	CH_3NH		
(109)	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}$	CH_3NH		
(110)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$		
(111)	CH_3NH			
(112)	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}$	CH_3NH		

使用相应的胺, 重复实施例 2 所述的方法, 可以获得上述化合物(106) — (112) 和相应的对称衍生物的混合物。

实施例 6

将以下组分按照所示比例(重量%)配制成标准(ECE)粉状洗涤剂:

- | | | |
|----|----------|--------------------------|
| 5 | 8.0% | C _{11.5} 烷基苯磺酸钠 |
| | 2.9% | 牛脂醇一十四烷一乙二醇醚 (14mols EO) |
| | 3.5% | 钠皂 |
| | 43.8% | 三聚磷酸钠 |
| | 7.5% | 硅酸钠 |
| 10 | 1.9% | 硅酸镁 |
| | 1.2% | 羧甲基纤维素 |
| | 0.2% | EDTA |
| | 21.2% | 硫酸钠 |
| | 0 或 0.2% | 化合物(103) 和 |
| 15 | | 至 100%的水 |

40℃下, 在 Linitest 装置中, 将 5g 漂白过的棉布于含量为 4 g / l 的上述粉状洗涤剂 and 水的洗涤液(浴比为 1:20)中洗涤 15 分钟, 然后漂清、离心脱水和在 160℃熨烫。将该洗涤过程分别重复三次和十次。

- 第三和第十次洗涤后, 按照 Ganz 法用 DCI/SF 500 分光光度计测定洗涤样品的白度。Ganz 法详细描述在“Ciba-Geigy Review, 1973/1,”中, 以及还有关于荧光和荧光物质比色法的 ISCC 会议(Williamsburg, Feb. 1972)上的文章“白度测量”, 该文章发表在 Journal of Color and Appearance, 1, No. 5 (1972)。使用装有乌布里希(Ulbricht)球的双光栅分光光度计测量透过小块布样的 UV 光, 测定其防晒系数(SPF)。SPF 的计算按照 B. L. Diffey 和 J. Robson 在 J. Soc. Cosm. Chem. 40 (1989), pp. 130-131 所述方法进行。

所得结果表示在下面的表 2 中。

表 2

实施例	测试化合物	SPF	白度 (W)	
			洗涤 3 次	洗涤 10 次
—	无 (对照)	3	72	75
4	化合物 (103)	20	218	234

与对照试验相比较, 按照本发明所获得的 SPF 值高 6—7 倍。

实施例 7

- 5 配制浴比为 1:40 (去离子水) 的漂白水溶液, 其中含有 0.025、0.05、0.1 或 0.2w% 的被测试荧光增白剂; 5ml/l 10% 的 Ultravon EL 溶液; 20ml/l 3% 的 NaOH 溶液; 5ml/l 10% 的 Tinoclarit GS 溶液; 和 3ml/l 35% 的过氧化氢溶液。

- 10 将被漂白的棉布样品浸入漂白液中, 经过 30 分钟加热到 85℃, 此温度保持 60 分钟, 然后在 20 分钟内从 85℃ 冷却到 40℃。测量每个棉布样品的 Ganz 白度, 从而确定所测试的荧光增白剂在棉布基质上的上染度。结果表示在下面的表 3 中。

表 3

实施例	所测试 FWA	Ganz 白度/FWA 浓度			
		0.025%	0.05%	0.1%	0.2%
5	化合物 102	208	223	239	242