

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

11 CH 691 000 A5

51 Int. Cl.⁷: C 07 D 251/26
C 07 D 239/28
C 08 K 005/20
C 08 K 005/435

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 00641/96

73 Inhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.,
Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH)

22 Anmeldungsdatum: 12.03.1996

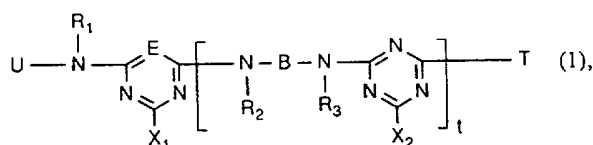
24 Patent erteilt: 30.03.2001

45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.03.2001

72 Erfinder:
Fuso, Francesco, Dr., Bienenweg 8,
CH-4106 Therwil (CH)

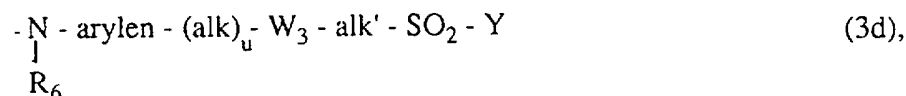
54 Faserreaktive UV-Absorber mit einem Triazinyl- oder Pyrimidinylrest, ihre Herstellung und Verwendung.

57 Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel



worin die Variablen die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung haben. Die Verbindungen eignen sich als UV-Absorber zum fotochemischen Stabilisieren von ungefärbten oder gefärbten cellulosischen Fasermaterialien und zur Erhöhung deren Sonnenschutzfaktors.





R₄ Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-



Alkyl oder einen Rest - alk - SO₂ - Y bedeutet,

R₅ Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe -SO₂-Y ist,

R₆ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

alk und alk' unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkylen sind,

arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest bedeutet,

Y Vinyl oder ein Rest -CH₂-CH₂-G und G eine Abgangsgruppe ist,

Y₁ für den Rest -CHBr-CH₂-Br oder -CBr=CH₂ steht,

W₂ den Rest -O- oder -NR₆- bedeutet,

W₃ für eine Gruppe -SO₂-NR₄-, -CONR₄- oder -NR₄CO- steht, worin R₄ die oben angegebene Bedeutung hat, und

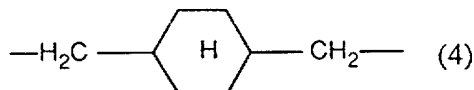
t und u unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

mit der Massgabe, dass die Verbindungen der Formel (1) mindestens eine Sulfo- oder Sulfatogruppe und mindestens eine alkalisch abspaltbare Gruppe aufweisen.

Die Variable =E- bedeutet bevorzugt die Gruppe =N-.

Steht B für ein aliphatisches Brückenglied, kann es sich z.B. um geradkettiges oder verzweigtes und gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes und/oder durch -O- unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkylen handeln. Bevorzugt steht B für geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen, welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist. Beispiele für besonders bevorzugte Alkylenreste B sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2-Hydroxy-1,3-Propylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,5-pentylen und 1,6-Hexylen.

Steht B für ein cycloaliphatisches Brückenglied, kommt hierbei z.B. Cyclohexylen oder der Rest der Formel

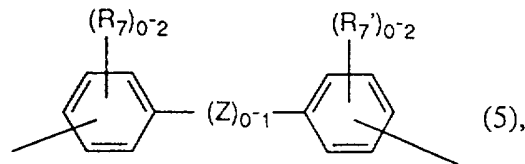


in Frage, oder -NR- und -NR'- bilden zusammen mit B einen Ring, z.B. einen Piperazinring.

Beispiele für aromatische Brückenglieder B sind unsubstituiertes oder z.B. durch Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen, gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Naphthylen oder ein Rest der Formel

5

10



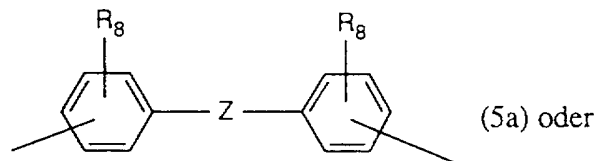
worin Z z.B. die Bedeutung -CO-, -NHCO-, -NHCONH-, -(CH₂)₁₋₄-, -NH-, -CH=CH-, -O-, -SO₂- oder -N=N- hat und (R₇)₀₋₂ und (R₇')₀₋₂ unabhängig voneinander jeweils für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy und Chlor stehen.

15

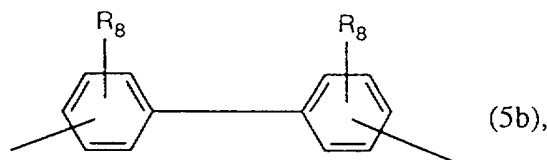
Bevorzugt als aromatisches Brückenglied B sind unsubstituiertes oder durch Sulfo, Carboxy, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes 1,3- oder 1,4-Phenylen, durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiertes Naphthylen oder ein Rest der Formel

20

25



30



35

worin Z -NHCONH-, -O-, -NH-, -CH=CH- oder -CH₂- und R₈ Wasserstoff oder Sulfo bedeuten.

35

Beispiele für besonders bevorzugte aromatische Brückenglieder B sind 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4-Methylphenylen-1,3, 4-Sulfophenylen-1,3, 3-Sulfophenylen-1,4, 3,6-Disulfophenylen-1,4, 4,6-Disulfophenylen-1,3, 3,7-Disulfonaphthylen-1,5, 4,8-Disulfonaphthylen-2,6, 2,2'-Disulfodiphenylen-4,4', 4,4'-Phenylharnstoff-2,2'-disulfonsäure oder 2,2'-Disulfostilbenyl-4,4' und insbesondere 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4-Sulfophenylen-1,3, 3-Sulfophenylen-1,4, 3,6-Disulfophenylen-1,4 oder 4,6-Disulfophenylen-1,3.

40

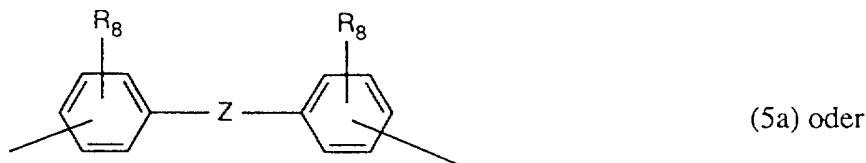
Beispiele für aromatisch-aliphatische Brückenglieder B sind unsubstituiertes oder im Phenylenteil z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy oder Chlor substituiertes Phenylen-C₁-C₄-Alkylen. Bevorzugt steht B als aromatisch-aliphatisches Brückenglied für unsubstituiertes oder im Phenylenteil durch Sulfo, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylenmethylen.

45

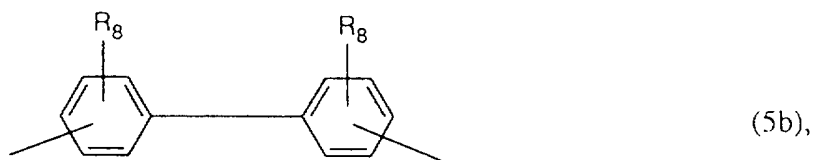
B bedeutet bevorzugt C₂-C₆-Alkylen, welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, unsubstituiertes oder durch Sulfo, Carboxy, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes 1,3- oder 1,4-Phenylen, durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiertes Naphthylen oder einen Rest der Formel

50

55



60



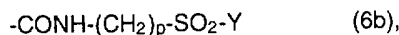
65

worin Z -NHCONH-, -O-, -NH-, -CH=CH- oder -CH₂- und R₈ Wasserstoff oder Sulfo sind.

Besonders bevorzugt steht B für 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4-Sulfophenylen-1,3, 3-Sulfophenylen-1,4, 3,6-Disulfophenylen-1,4 oder 4,6-Disulfophenylen-1,3.

R₁, R₂ und R₃ stehen unabhängig voneinander je z.B. für Wasserstoff oder unsubstituiertes oder z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkyl. Vorzugsweise bedeuten R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Stehen X₁ oder X₂ in Formel (1) für gegebenenfalls substituiertes Amino, so ist darunter z.B. -NH₂, unsubstituiertes oder im Alkylteil z.B. durch Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Cyclohexylamino oder unsubstituiertes oder im Phenylteil z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Halogen oder durch einen Rest der Formel



worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat und p eine ganze Zahl 1 bis 6 ist, substituiertes Phenyl-amino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino zu verstehen.

In Formel (6b) bedeutet p bevorzugt die Zahl 2, 3 oder 4 und besonders bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

X₁ und X₂ stehen als gegebenenfalls substituiertes Amino unabhängig voneinander je bevorzugt für Amino, Methylamino, Ethylamino, Carboxymethylamino, β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, Cyclohexylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenyl-amino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, 2,4- oder 2,5-Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino oder für Phenylamino, welches durch einen Rest der Formel (8a) oder (8b) substituiert ist. Besonders bevorzugt sind für X₁ und X₂ als gegebenenfalls substituiertes Amino unabhängig voneinander je die Bedeutungen Amino, β-Sulfoethylamino, β-Hydroxyethyl-amino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino und o-, m- oder p-Sulfophenylamino.

Bevorzugte Bedeutungen von X₁ und X₂ sind unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino oder unsubstituiertes oder im Phenylteil durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor oder durch einen Rest der Formel (8a) oder (8b) substituiertes Phenylamino.

Besonders bevorzugt stehen X₁ und X₂ unabhängig voneinander je für Chlor oder Fluor und insbesondere für Chlor.

Der Phenyl-, Naphthyl- oder Styrylrest Ar in Formel (2) kann z.B. durch C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; unsubstituiertes oder z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenoxy; Sulfo; Carboxy; Hydroxy; Halogen; Nitro; Cyano; Trifluormethyl; C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, z.B. Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl; Formyl, C₂-C₄-Alkanoyl, wie z.B. Acetyl, Propionyl; Benzoyl, C₂-C₄-Alkylcarbo-nyloxy, wie z.B. Acetoxy; Sulfamoyl; C₂-C₄-Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino, Propionylamino; Benzoylamino; n-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl; N-Phenylsulfamoyl; C₁-C₄-Alkylthio; Phenylthio; C₁-C₄-Alkylsulfonylamino; oder Phenylsulfonylamino weitersubstituiert sein.

Bevorzugt als Substituenten des Phenyl-, Naphthyl- oder Styrylrests Ar sind Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl. Insbesondere bevorzugt als Substituenten des Phenyl-, Naphthyl- oder Styrylrests Ar sind Methyl, Methoxy, Sulfo, Hydroxy, Carboxy oder Methoxycarbonyl.

Ar steht bevorzugt für einen unsubstituierten oder durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituierten Phenylrest oder für einen unsubstituierten oder durch Sulfo oder Hydroxy substituierten Naphthylrest oder für den Styrylrest. Ar bedeutet besonders bevorzugt einen unsubstituierten oder durch Methyl, Methoxy, Sulfo, Hydroxy, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierten Phenylrest.

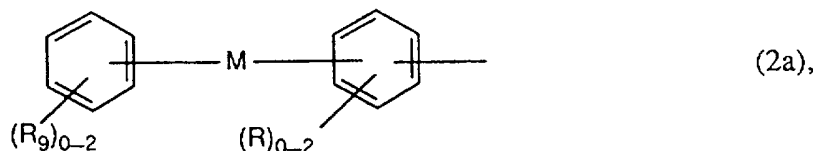
Die Variable (R)₀₋₄ steht bevorzugt für 0 bis 4 gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy.

R' bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt Wasserstoff.

M bedeutet bevorzugt eine Gruppe -CONR', -NR'-CO-NR' oder -SO₂-NR', worin für R' die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Besonders bevorzugt steht M für die Gruppe -CONH-, -NH-CO-NH- oder -SO₂NH- und insbesondere bevorzugt für die Gruppe -CONH-.

U bedeutet bevorzugt einen Rest der Formel



worin (R)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R₉ aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy,

Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und $(R)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe $-\text{CONR}'$ -, $-\text{NR}'\text{-CO-NR}'$ - oder $-\text{SO}_2\text{-NR}'$ -, worin für R' die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, ist. Insbesondere bevorzugt steht U für einen Rest der obigen Formel (2a), worin $(R_9)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R_9 aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Sulfo, Hydroxy, Carboxy oder Methoxycarbonyl und $(R)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe $-\text{CONH-}$ bedeutet.

Hat T unabhängig eine der zuvor für XI angegebenen Bedeutungen, so gelten hierbei unabhängig die zuvor genannten Bevorzugungen.

Bedeutet T einen Rest $\text{U}'\text{-NR}_1'$ -, so gelten hierbei unabhängig jeweils die zuvor für U und R_1 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Die Reste U-NR_1 - und $\text{U}'\text{-NR}_1'$ sind verschieden oder vorzugsweise gleich.

Bedeutet T einen Alkoxyrest, handelt es sich bevorzugt um einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxyrest, z.B. um Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy; bevorzugt sind hierbei die Bedeutungen Methoxy und iso-Propoxy.

Bei T als Aryloxyrest handelt es sich z.B. um unsubstituiertes oder z.B. durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenoxy.

T steht als Alkylthioest z.B. für $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio und bevorzugt für Methyl- oder Ethylthio.

Bedeutet T einen Arylthioest, so handelt es sich z.B. um unsubstituiertes oder z.B. durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylthio.

Bedeutet T einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest, so ist dies z.B. der Piperidino- oder Piperazinorest oder vorzugsweise der Morpholinorest.

Geeignete Abgangsgruppen G in den Resten der Formeln (3a)–(3e), (6a) und (6b) sind z.B. $-\text{Cl}$ -, $-\text{Br}$ -, $-\text{F}$ -, $-\text{OSO}_3\text{H}$ -, $-\text{SSO}_3\text{H}$ -, $-\text{OCO-CH}_3$ -, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ -, $-\text{OCO-CCl}_3$ -, $-\text{OCO-CHCl}_2$ -, $-\text{OCO-CH}_2\text{Cl}$ -, $-\text{OSO}_2\text{-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ -, $-\text{OSO}_2\text{-N(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}_2$ oder $-\text{OCO-C}_6\text{H}_5$.

Bevorzugt ist G eine Gruppe der Formel $-\text{Cl}$ -, $-\text{OSO}_3\text{H}$ -, $-\text{SSO}_3\text{H}$ -, $-\text{OCO-CH}_3$ -, $-\text{OCO-C}_6\text{H}_5$ oder $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, insbesondere $-\text{Cl}$ oder $-\text{OSO}_3\text{H}$, vorzugsweise $-\text{OSO}_3\text{H}$.

Y bedeutet bevorzugt Vinyl, β -Chlorethyl, β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Acetoxyethyl, β -Phenoxyethyl oder β -Phosphatoethyl und besonders bevorzugt β -Sulfatoethyl oder Vinyl.

Bei alk und alk' handelt es sich unabhängig voneinander z.B. um einen Methylen-, Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

Bevorzugt stehen alk und alk' unabhängig voneinander je für einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylenrest und insbesondere bevorzugt für einen Ethylenrest oder 1,2- oder 1,3-Propylenrest.

arylen ist vorzugsweise ein unsubstituierter oder z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituierter 1,3- oder 1,4-Phenyleneest oder ein unsubstituierter oder durch Sulfo substituierter Naphthyleneest und besonders bevorzugt ein unsubstituierter 1,3- oder 1,4-Phenyleneest.

R_4 ist vorzugsweise Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl. Besonders bevorzugt ist R_4 Wasserstoff.

R_5 bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

R_6 bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff.

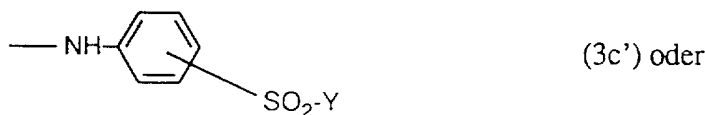
W_2 steht vorzugsweise für $-\text{NH-}$ oder $-\text{O-}$ und insbesondere bevorzugt für $-\text{O-}$.

W_3 bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel $-\text{CONH-}$ oder $-\text{NHCO-}$, insbesondere eine Gruppe der Formel $-\text{CONH-}$.

u bedeutet bevorzugt die Zahl 0.

Bevorzugt steht T als Reaktivrest für einen Rest der zuvor angegebenen Formeln (3a) bis (3f), worin W_3 eine Gruppe der Formel $-\text{CONH-}$ oder $-\text{NHCO-}$, R_4 , R_5 und R_6 je Wasserstoff, W_2 der Rest $-\text{O-}$ oder $-\text{NH-}$, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyleneest oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthyleneest, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten.

Besonders bevorzugte faserreaktive Reste T entsprechen der Formel



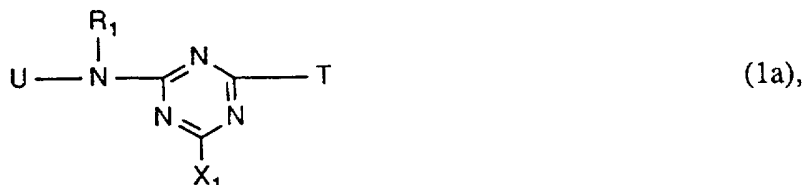
worin Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist.

Bevorzugte Bedeutungen von T sind Amino, Methylamino, Ethylamino, Carboxymethylamino, β -Hydro-

xyethylamino, β -Sulfoethylamino, N,N-Di- β -hydroxyethylamino, Cyclohexylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, 2,4- oder 2,5-Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Mono-, Di- oder Trisulfonaphthylamino, Morpholino oder ein Rest -NR₁-U, worin R₁ und U jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben, oder ein Rest der zuvor angegebenen Formel (3a) bis (3f), worin W₃ eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, R₄, R₅ und R₆ je Wasserstoff, W₂ der Rest -O- oder -NH-, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthylen, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten.

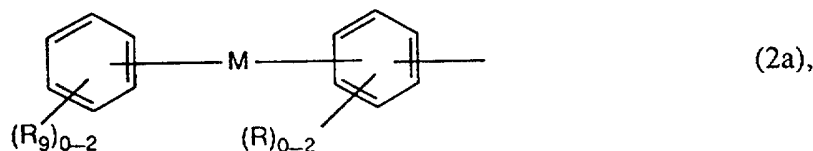
Besonders bevorzugte Bedeutungen von T sind ein Rest der Formel -NR₁-U, worin für R₁ und U jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, oder ein Rest der oben angegebenen Formel (3c').

Eine Gruppe von bevorzugten Verbindungen entspricht der Formel



worin für R₁, T, U und X₁ jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Hierbei sind solche Verbindungen der Formel (1a) besonders bevorzugt, worin X₁ Chlor oder Fluor, T Amino, Methylamino, Ethylamino, Carboxymethylamino, β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, N,N-Di- β -hydroxyethylamino, Cyclohexylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, 2,4- oder 2,5-Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Mono-, Di- oder Trisulfonaphthylamino, Morpholino oder ein Rest -NR₁-U oder ein Rest der zuvor angegebenen Formel (3a) bis (3e), worin W₃ eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, R₄, R₅ und R₆ je Wasserstoff, W₂ der Rest -O- oder -NH-, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthylen, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten, R Wasserstoff und U ein Rest der Formel



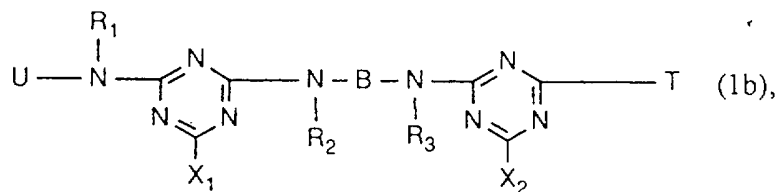
worin (R₉)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R₉ aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und (R)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe -CONR'-, -NR'-CO-NR'- oder -SO₂-NR', worin R' Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, bedeutet, sind.

Eine insbesondere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der oben angegebenen Formel (1a), worin R₁ Wasserstoff, X₁ Chlor, T einen Rest -NH-U oder einen Rest der Formel



worin Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist, und U einen Rest der oben angegebenen Formel (2a), worin (R₉)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R₉ aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Sulfo, Hydroxy, Carboxy und Methoxycarbonyl und (R)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe -CONH- ist, bedeuten.

Eine weitere Gruppe von bevorzugten Verbindungen entspricht der Formel



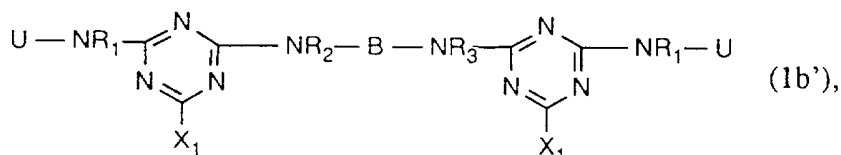
worin für B, R₁, R₂, R₃, T, U, X₁ und X₂ jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Hierbei sind solche Verbindungen der Formel (1b) besonders bevorzugt, worin T für gegebenenfalls substituiertes Amino, Morpholino, C₁-C₄-Alkoxy oder für einen Rest -U-NR₁-, worin für U und R₁ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, steht.

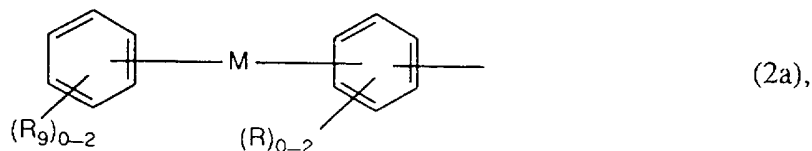
Bei den Verbindungen der Formel (1b) sind solche besonders bevorzugt, worin T für einen Rest -U-NR₁-, worin für U und R₁ jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, oder für Amino, Methylamino, Ethylamino, Carboxymethylamino, β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, Cyclohexylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, 2,4- oder 2,5-Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino oder für Phenylamino, welches durch einen Rest der zuvor angegebenen Formel (6a) oder (6b) substituiert ist, steht.

Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (1b), worin T für einen Rest -U-NH-, worin für U die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, steht.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel



worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, B 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4-Sulfophenylen-1,3, 3-Sulfophenylen-1,4, 3,6-Disulfophenylen-1,4 oder 4,6-Disulfophenylen-1,3, X₁ Chlor oder Fluor und U ein Rest der Formel



worin (R₉)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R₉ aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und (R)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe -CONR'-, -NR'-CO-NR'- oder -SO₂-NR', worin R' Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, bedeutet, sind.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der zuvor angegebenen Formel (1b'), worin R₁, R₂ und R₃ je Wasserstoff, X₁ Chlor und U ein Rest der oben angegebenen Formel (2a), worin (R₉)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R₉ aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Sulfo, Hydroxy, Carboxy und Methoxycarbonyl und (R)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe -CONH- bedeutet, sind.

In den Formeln (1) bis (6b) bedeuten C₁-C₄-Alkyl generell Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl. Unter C₁-C₄-Alkoxy ist generell Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert-Butoxy zu verstehen. Halogen steht generell z.B. für Fluor, Chlor oder Brom. C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl bedeutet generell z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder iso-Propoxycarbonyl oder n-, iso-, sec- oder tert-Butoxycarbonyl. Beispiele für C₁-C₄-Alkylthio sind Methyl- oder Ethylthio. Beispiele für C₅-C₈-Cycloalkyl sind Cyclopentyl oder insbesondere Cyclohexyl.

Die Verbindungen der Formel (1) müssen mindestens eine alkalisch abspaltbare Gruppe, d.h. z.B. mindestens ein Halogenatom an einem Triazinylrest oder einen Rest der zuvor angegebenen Formel (6a) oder (6b) aufweisen.

Die Verbindungen der Formel (1) müssen ferner mindestens eine Sulfo- oder Sulfatogruppe aufweisen, wobei diese jeweils in Form der freien Säure oder vorzugsweise in Salzform, z.B. als Na-, Li-, K- oder Ammoniumsalz vorliegen kann,

Die Verbindungen der Formel (1) sind faserreaktiv. Unter faserreaktiven Resten sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

5 Die Verbindungen der Formel (1) können hergestellt werden, z.B. indem man eine Verbindung der Formel



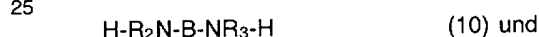
10 eine Verbindung der Formel



20 eine Verbindung der Formel



und wenn $t = 1$ ist, zusätzlich eine Verbindung der Formel



eine Verbindung der Formel

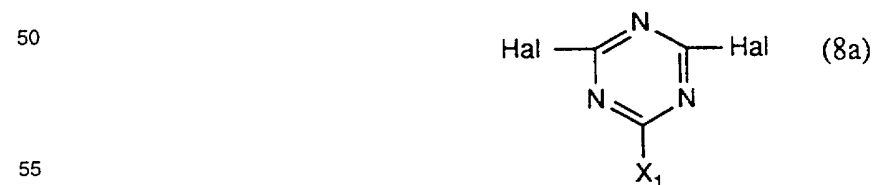


40 worin U, B, R₁, R₂, R₃, X₁ und X₂ jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben, Hal Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, bedeutet und T* die zuvor für T angegebene Bedeutung ausgenommen Halogen hat, miteinander umgesetzt, wobei die Reihenfolge der Teilreaktionen unter Berücksichtigung der miteinander umzusetzenden Ausgangsverbindungen frei gewählt werden kann.

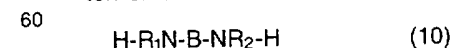
Eine Variante des Verfahrens für den Fall, dass t die Zahl 1 darstellt, T einen Rest $-NR_1-U$ bedeutet und X_1 und X_2 identisch sind, besteht darin, dass man in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



zunächst mit in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



umsetzt, und das gebildete primäre Kondensationsprodukt anschliessend mit in etwa 0,5 Moläquivalenten eines Diamins der Formel



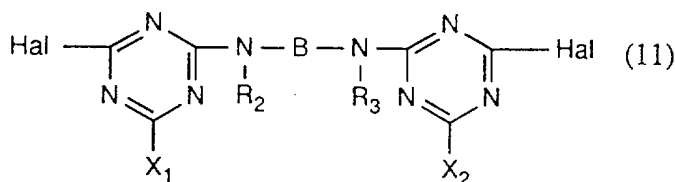
umsetzt, worin Hal, X_1 , R_1 , R_2 , B und U jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben.

Eine weitere Variante des Verfahrens für den Fall, dass T einen Rest $-NR_1-U$ bedeutet, besteht darin, dass man in etwa 2 Moläquivalente einer Verbindung der Formel

U-NR₁-H

(7)

mit in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



umsetzt, worin Hal, X₁, X₂, R₁, R₂, R₃, B und U jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben.

Die bei der Kondensation der Verbindungen der Formel (7), (9) und (10) mit einer Halotriazinverbindung anzuwendenden Bedingungen sind aus dem Bereich der Reaktivfarbstoffchemie hinlänglich bekannt. Üblicherweise verlaufen diese Reaktion in einem wässrigen oder wässrig-organischen Medium in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, z.B. Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid.

Die Verbindungen der Formel (8a), (8b), (9), (10) und (11) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

Die UV-Absorber-Verbindungen der Formel (7) gehören ebenfalls bekannten Substanzklassen an und lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen.

Die neuen UV-Absorber der Formel (1) eignen sich zum fotochemischen Stabilisieren von ungefärbten und gefärbten oder bedruckten Fasermaterialien z.B. aus Seide, Leder, Wolle, Polyamid oder Polyurethanen, und insbesondere von cellulosehaltigen Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen, Jute und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Bevorzugt sind textile Fasermaterialien aus Baumwolle. Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich auch zum fotochemischen Stabilisieren von hydroxylgruppenhaltigen Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet betrifft die Sperrung bzw. Verminderung der durch die genannten Textilmaterialien fallenden UV-Strahlung (UV-Cutting) und den erhöhten Sonnenschutz, den mit einer erfindungsgemässen Verbindung ausgerüstete Textilmaterialien der menschlichen Haut bieten.

Dazu werden eine oder mehrere verschiedene Verbindungen der Formel (1) vorteilhaft in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–3, und insbesondere 0,25 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials, nach einem der üblichen Färbeverfahren für Reaktivfarbstoffe auf das textile Fasermaterial aufgebracht. Handelt es sich bei dem Textilfasermaterial um ein mit einem Reaktivfarbstoff gefärbtes cellulosisches Material, so kann das Applizieren des UV-Absorbers der Formel (1) vor, während oder nach der Färbung, vorzugsweise gleichzeitig mit der Applikation des Farbstoffs erfolgen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Lösungen oder Druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch für die Foulardfärberei, können bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht-fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein ist. Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle.

Die mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) ausgerüsteten textilen Fasermaterialien besitzen einen verbesserten Schutz gegen fotochemischen Faserabbau und Vergilbungserscheinungen sowie im Fall von gefärbtem Fasermaterial eine verbesserte (Heiss-)Lichtechtheit. Besonders hervorzuheben ist die stark verbesserte Lichtschutzwirkung des behandelten textilen Fasermaterials, die dadurch zum Ausdruck kommt, dass das mit einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel (1) ausgerüstete textile Fasermaterial einen gegenüber dem unbehandelten Gewebe stark erhöhten Sonnenschutzfaktor (SF) aufweist.

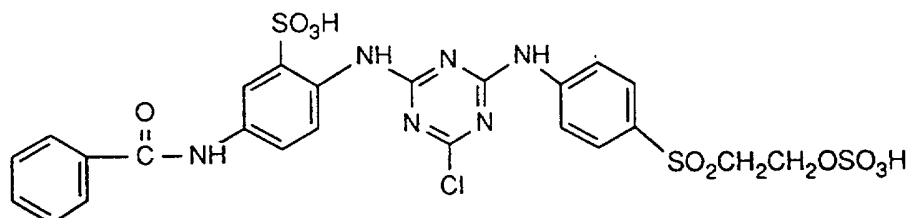
Der Sonnenschutzfaktor wird definiert als Quotient aus schädlicher UV-Strahlungsdosis ohne Sonnenschutz und schädlicher UV-Strahlungsdosis mit Sonnenschutz.

Dementsprechend stellt ein Sonnenschutzfaktor auch einen Massstab für die Durchlässigkeit der unbehandelten und der mit einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel (1) behandelten Fasermaterialien für UV-Strahlung dar. Die Bestimmung des Sonnenschutzfaktors von textilen Fasermaterialien wird z.B. in der WO 94/04515 oder in J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127–133 (1989) erläutert und kann analog dazu erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nichts anderes vermerkt ist.

Beispiel 1:

Zu einer Suspension des Kondensationsprodukts aus 6,45 g Cyanurchlorid und 9,85 g 4- β -Sulfatoethylsulfonylanilin lässt man bei pH 5,8 eine wässrige Lösung von 11 g 5-N-Benzoylamino-2-aminobenzolsulfonsäure zulaufen. Man hält den pH-Wert des Gemisches durch Eintropfen von 15%iger Sodaa-
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65



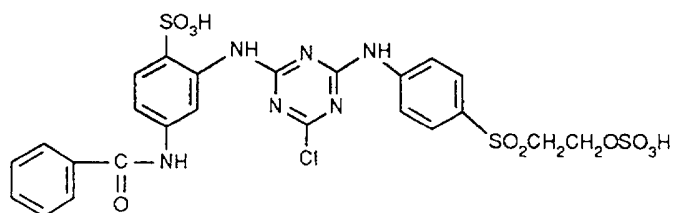
Die Verbindung kann nach einem üblichen Verfahren der Reaktivfärberei auf ein Baumwolltrikot auf-
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65

Beispiele 2–24:

Analog wie im Beispiel 1 beschrieben lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen, die jeweils
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65

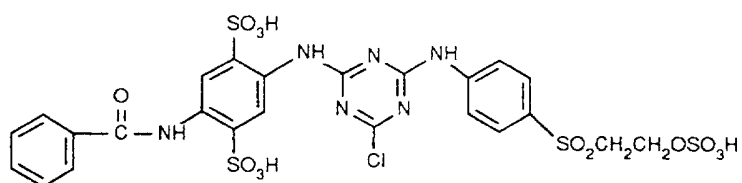
5

2



10

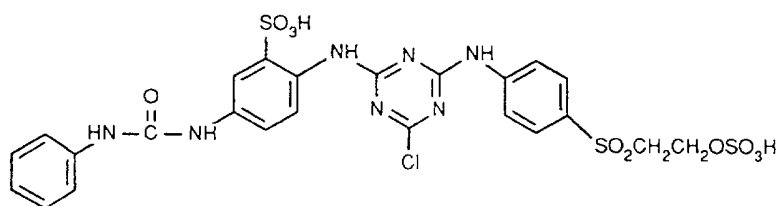
3



15

20

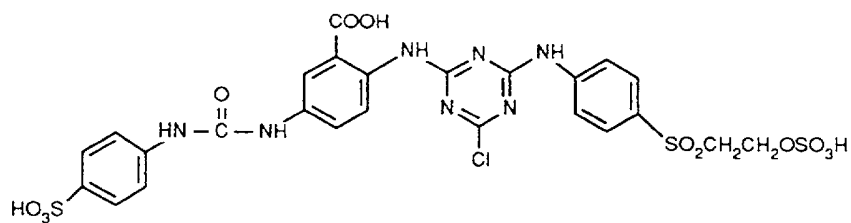
4



25

30

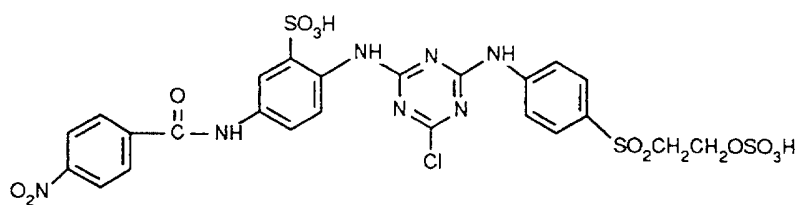
5



35

40

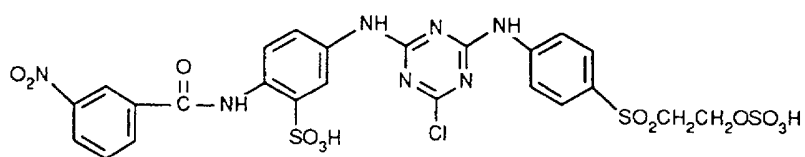
6



45

50

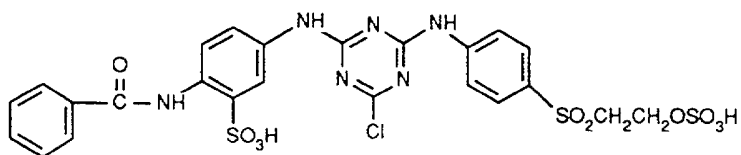
7



55

60

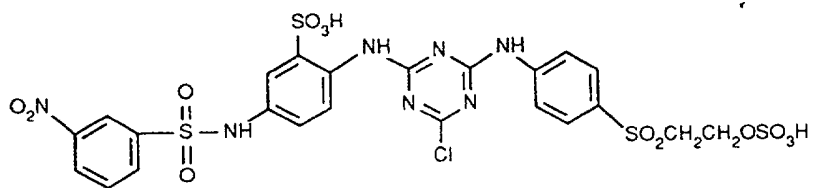
8



65

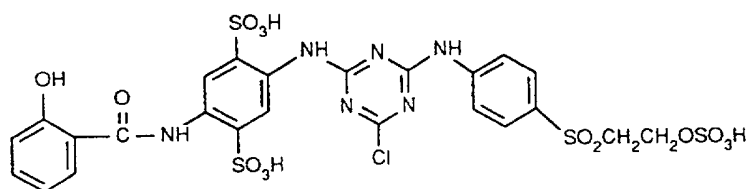
5

9



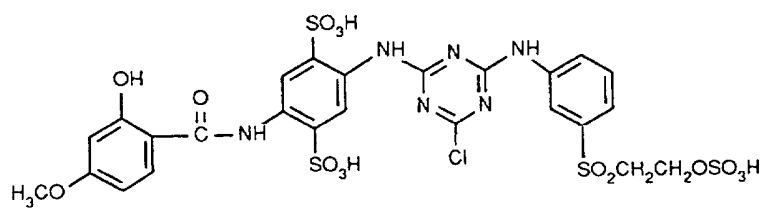
10

10)



20

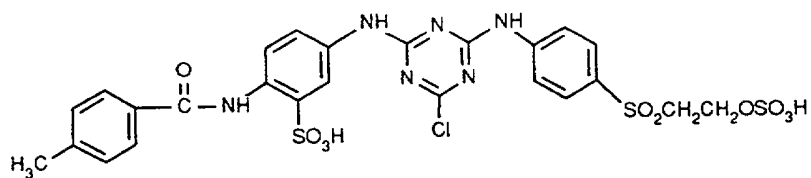
11



25

30

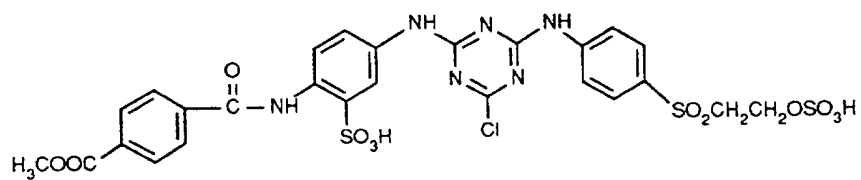
12



35

40

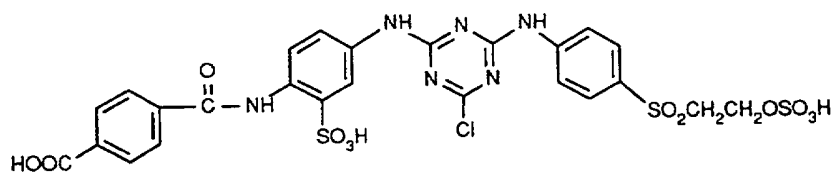
13



45

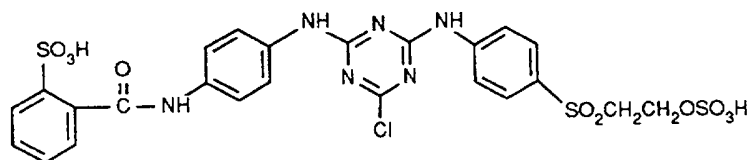
50

14



55

15

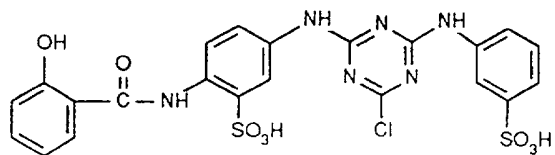


60

65

16

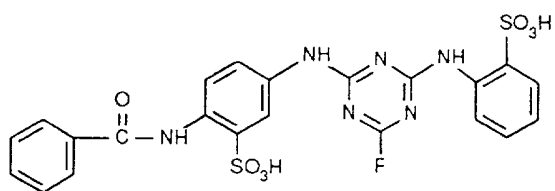
5



10

17

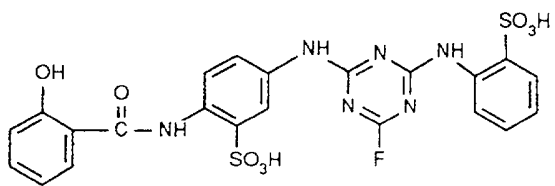
15



20

18

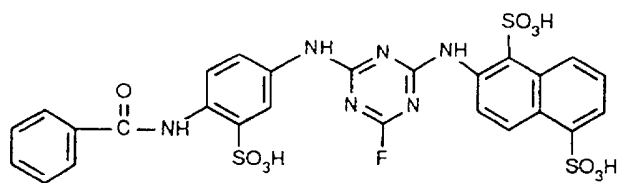
25



30

19

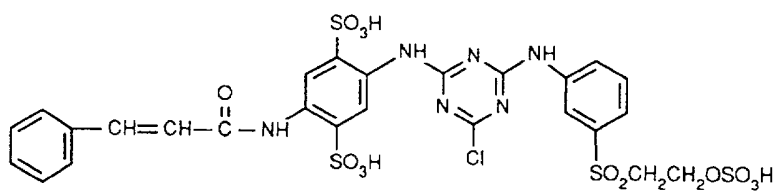
35



40

20

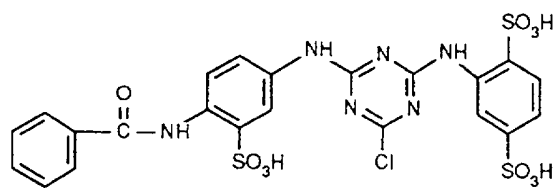
45



50

21

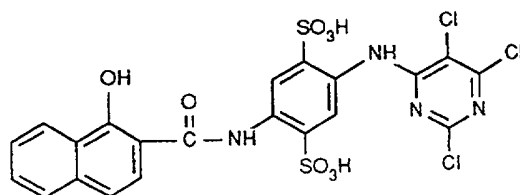
55



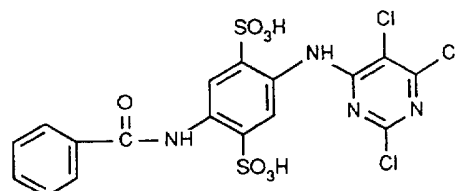
60

65

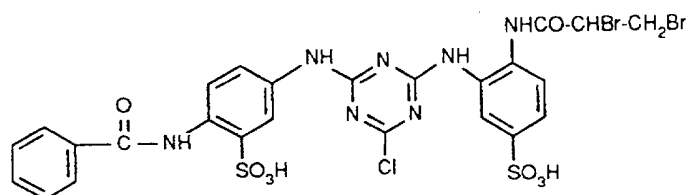
22



23

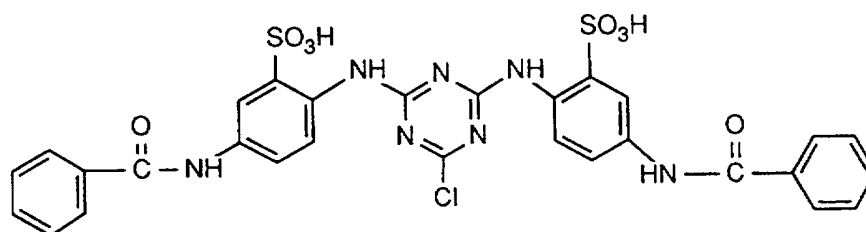


24



Beispiel 25:

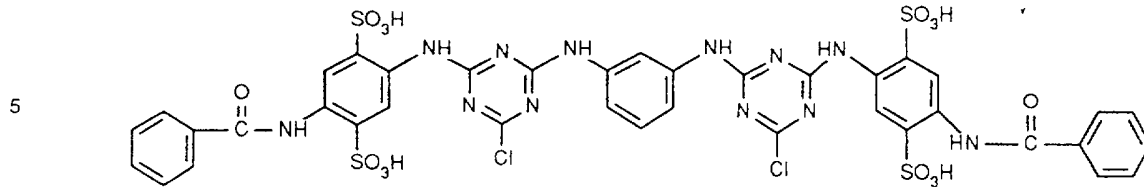
Zu einer fein gemahlenen Suspension von 2,77 g Cyanurchlorid in Eiswasser lässt man unter raschem Rühren eine wässrige Lösung von 9,43 g 5 N-Benzoylamino-2-aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz innerhalb von 30 Minuten zulaufen. Gleichzeitig hält man den pH-Wert des Gemisches durch Eintropfen von 15%iger Sodalösung bei 4. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden erhöht man den pH-Wert des Gemisches auf 7 und erwärmt auf 40°C. Nach beendeter Kondensation wird der Feststoff abfiltriert, mit 5%iger Kochsalzlösung gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält die Verbindung der Formel



welche nach einem üblichen Verfahren der Reaktivfärberei auf ein Baumwolltrikot aufgebracht einen gegenüber dem unbehandelten Trikot erhöhten Sonnenschutzfaktor ergibt.

Beispiel 26:

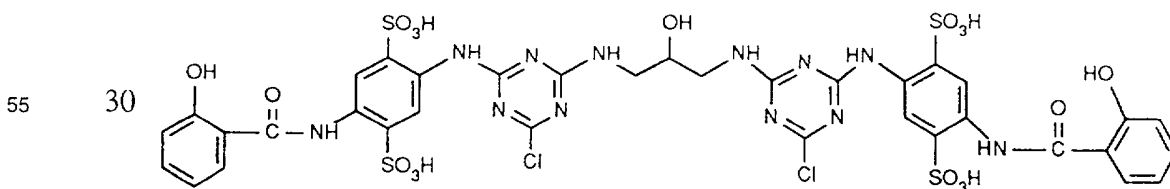
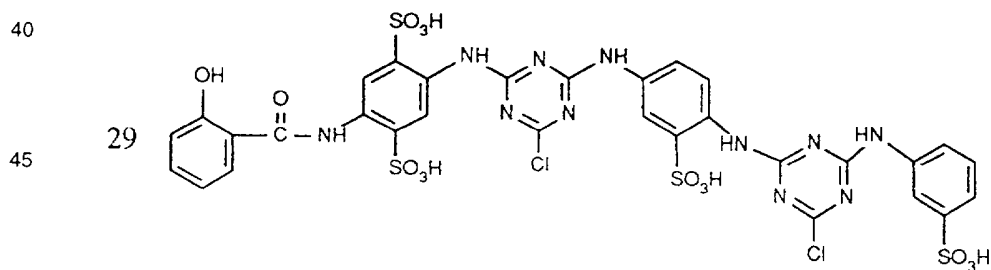
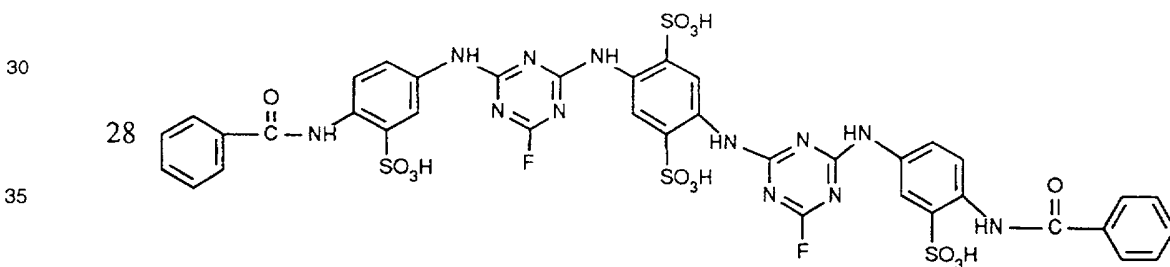
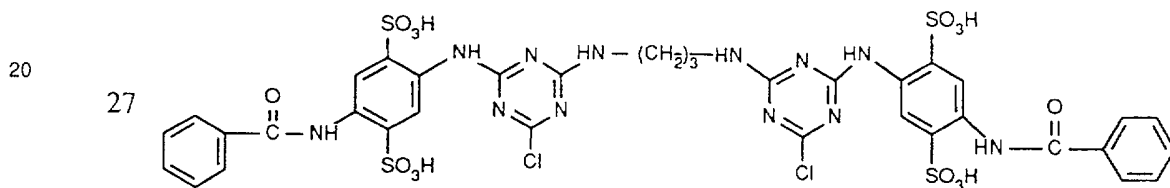
Zu einer eiskalten, fein gemahlenen Suspension von 5,53 g Cyanurchlorid tropft man unter raschem Rühren eine wässrige Lösung von 11,16 g 5 N-Benzoylamino-2-aminobenzol-1,4-disulfonsäure innerhalb von 1 Stunde zu. Durch gleichzeitiges Zudosieren von 2N Natriumhydroxidlösung hält man den pH-Wert des Gemisches bei 4. Nach beendeter Kondensation erhöht man den pH-Wert auf 7 und tropft eine wässrige Lösung von 1,62 g 1,3-Phenylendiamin zu. Anschliessend erwärmt man auf 35°C und rührt noch 1,5 Stunden nach. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und salzt mit Kochsalz aus. Der erhaltene weisse Niederschlag wird abfiltriert, mit 5%iger Kochsalzlösung gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält die Verbindung der Formel



10 welche nach einem üblichen Verfahren der Reaktivfärberei auf ein Baumwolltrikot aufgebracht einen gegenüber dem unbehandelten Trikot erhöhten Sonnenschutzfaktor ergibt.

Beispiele 27–30:

15 Analog wie im Beispiel 26 beschrieben lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen, die jeweils auf Baumwolle aufgebracht einen gegenüber dem unbehandelten Material erhöhten Sonnenschutzfaktor aufweisen.



60 Applikationsbeispiel:

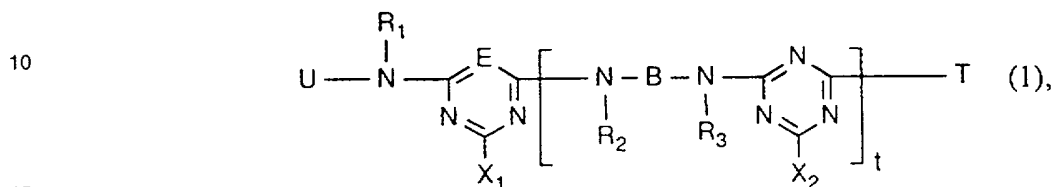
In einem Jet-Färbeapparat werden 100 g eines gebleichten Baumwolltrikots 20 Minuten bei 60°C mit einer Flotte enthaltend 1 g der Verbindung gemäss Beispiel 1 und 75 g Natriumsulfat bei einem Flottenverhältnis von 1:15 behandelt. Nach Zugabe von 30 g Natriumcarbonat wird das Baumwolltrikot weitere

65

60 Minuten bei 60°C behandelt. Dann wird das Fasermaterial der Flotte entnommen, mehrmals mit kaltem, warmen und heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält ein Baumwolltrikot mit einem ausgezeichneten Sonnenschutzfaktor.

5 Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



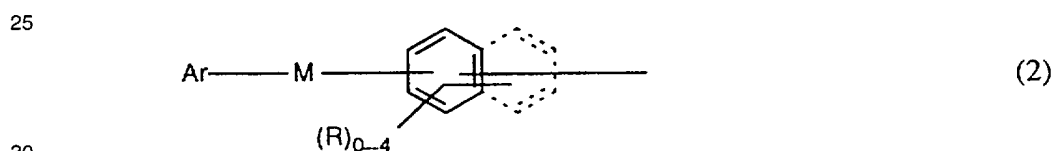
worin

B ein aliphatisches, cycloaliphatisches, aromatisches oder aromatisch-aliphatisches Brückenglied ist oder zusammen mit $\text{-NR}_2\text{-}$ und -NR- einen heterocyclischen Ring bildet,

20 R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

=E- für eine Gruppe =N- oder =C(T₁)- steht und T₁ Halogen, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Formyl, C₂-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Cyano bedeutet.

U der Rest eines UV-Absorbers der Formel



ist.

M eine Gruppe $-NR'-CO-$, $-CO-NR'-$, $-NR'-CO-NR'-$, $-NR'-SO_2-$ oder $-SO_2-NR'$ bedeutet,

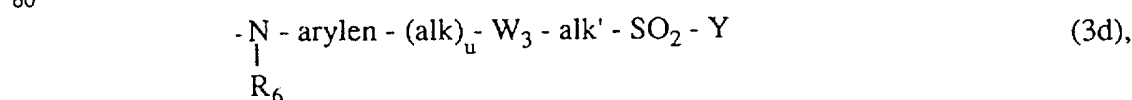
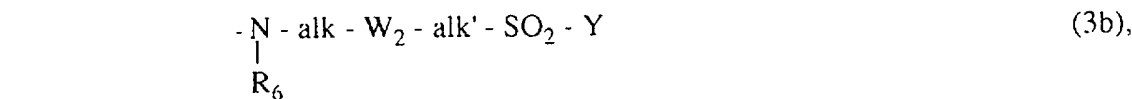
R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

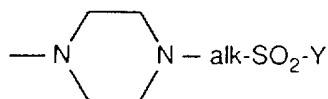
35 (R)₀₋₄ für 0 bis 4 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Hydroxy und Halogen steht,

Ar ein gegebenenfalls weitersubstituierter Phenyl-, Naphthyl- oder Styrylrest ist,

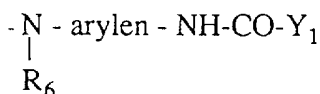
X₁ und X₂ unabhängig voneinander je Halogen, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, 3-Carboxypyrrolidin-1-yl oder 3-Carbamoylpyrrolidin-1-yl bedeuten,

40 T unabhängig eine der für X_1 angegebenen Bedeutungen hat oder ein Rest $U'-NR'_1$ -, worin U' und R'_1 jeweils unabhängig die oben für U und R_1 angegebene Bedeutung haben, ist, oder für einen gegebenenfalls weitersubstituierten Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio- oder Arylthio- oder für einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest oder für einen Reaktivrest der Formel





(3e) oder



(3f) steht,

R₄ Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-



Alkyl oder einen Rest - alk - SO₂ - Y bedeutet,

R₅ Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen,

C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe -SO₂-Y ist,

R₆ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

alk und alk' unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkylen sind,

arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet,

Y Vinyl oder ein Rest -CH₂-CH₂-G und G eine Abgangsgruppe ist,

Y₁ für den Rest -CHBr-CH₂Br oder CBr=CH₂ steht,

W₂ den Rest -O- oder -NR₆- bedeutet,

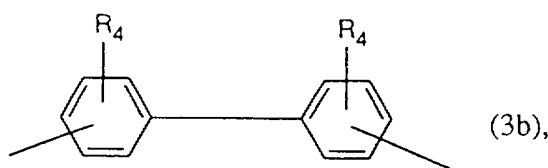
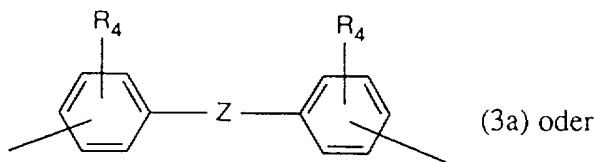
W₃ für eine Gruppe -SO₂-NR₄-, -CONR₄- oder -NR₄CO- steht, worin R₄ die oben angegebene Bedeutung hat, und

t und u unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

mit der Massgabe, dass die Verbindungen der Formel (1) mindestens eine Sulfo- oder Sulfatogruppe und mindestens eine alkalisch abspaltbare Gruppe aufweisen.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass =E- für die Gruppe =N- steht.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass B unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes C₂-C₆-Alkylen, unsubstituiertes oder durch Sulfo, Carboxy, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes 1,3- oder 1,4-Phenylen, durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiertes Naphthylen oder einen Rest der Formel



worin Z -NHCONH-, -O-, -NH-, -CH=CH- oder -CH₂- und R₄ Wasserstoff oder Sulfo sind, bedeutet.

4. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass B für 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4-Sulfophenylen-1,3, 3-Sulfophenylen-1,4, 3,6-Disulfophenylen-1,4 oder 4,6-Disulfophenylen-1,3 steht.

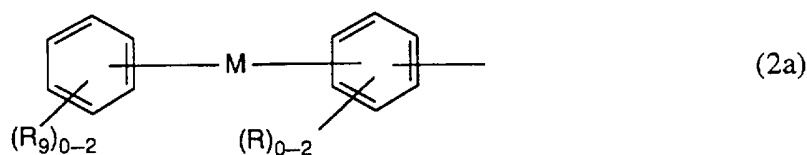
5. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X₁ und X₂ je für Chlor oder Fluor stehen.

6. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R₁, R₂ und R₃ je Wasserstoff bedeuten.

7. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass U ein Rest der im Anspruch 1 angegebenen Formel (2) ist, worin Ar einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenoxy; Sulfo; Carboxy; Hydroxy; Halogen; Nitro; Cyano; Trifluormethyl; C₁-C₄-Alkoxycarbonyl; Formyl, C₂-C₄-Alkanoyl; Benzoyl, C₂-C₄-Alkylcarbonyloxy; Sulfamoyl; C₂-C₄-Alkanoylamino; Benzoylamino; n-

Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl; N-Phenylsulfamoyl; C₁-C₄-Alkylthio; Phenylthio; -C₁-C₄-Alkylsulfonylamino; oder Phenylsulfonylamino substituierten Phenyl-, Naphthyl- oder Styrylrest, M eine Gruppe -CONR', -NR'-CO-NR' oder -SO₂-NR', R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, und (R)₀₋₄ 0 bis 4 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy bedeuten.

8. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass U einen Rest der Formel



bedeutet, worin (R₉)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R₉ aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und (R)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe -CONR', -NR'-CO-NR' oder -SO₂-NR' und R' Wasserstoff sind.

9. Verbindungen gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass U einen Rest der im Anspruch 8 angegebenen Formel (2a) bedeutet, worin (R₉)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R₉ aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Sulfo, Hydroxy, Carboxy oder Methoxycarbonyl und (R)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe -CONH- bedeutet.

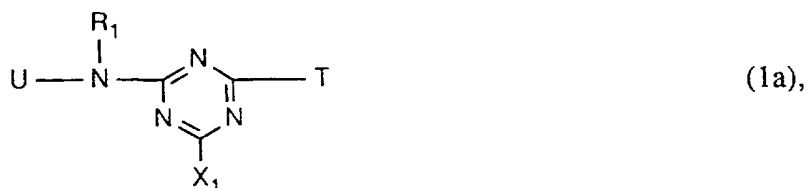
10. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass T Amino, Methylamino, Ethylamino, Carboxymethylamino, β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, Cyclohexylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, 2,4- oder 2,5-Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Mono-, Di- oder Trisulfonaphthylamino, Morpholino oder ein Rest -NR₁-U, worin R₁ und U jeweils die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, oder ein Rest der im Anspruch 1 angegebenen Formel (3a) bis (3f), worin W₃ eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, R₄, R₅ und R₆ je Wasserstoff, W₂ der Rest -O- oder -NH-, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthylen, Y Vinyl oder β-Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten, ist.

11. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass T ein Rest -NR₁-U oder ein Rest der Formel



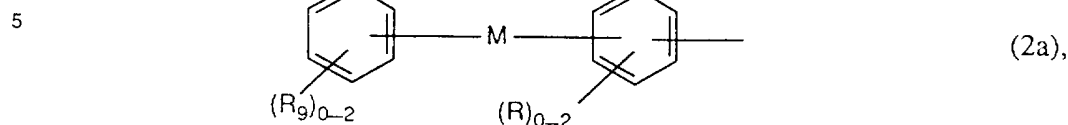
ist, worin R₁ und U die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Y Vinyl oder β-Sulfatoethyl ist.

12. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 Verbindungen der Formel



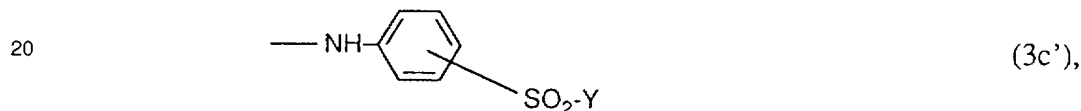
dadurch gekennzeichnet, dass X₁ Chlor oder Fluor, T Amino, Methylamino, Ethylamino, Carboxymethylamino, β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, Cyclohexylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, 2,4- oder 2,5-Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Mono-, Di- oder Trisulfonaphthylamino, Morpholino oder ein Rest -NR₁-U oder ein Rest der im Anspruch 1 angegebenen Formel (3a) bis (3f), worin W₃ eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, R₄, R₅ und R₆ je Wasserstoff, W₂ der Rest -O- oder -NH-, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes

Phenylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthylen, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten, R Wasserstoff und U ein Rest der Formel



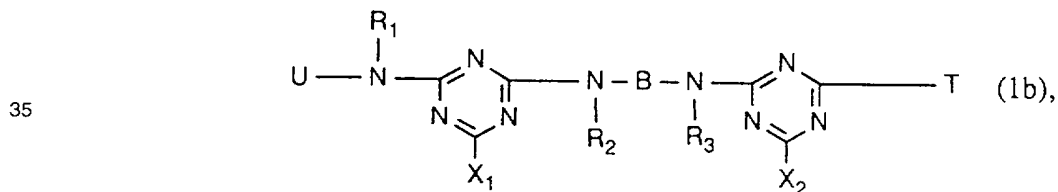
10 worin $(R_9)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R_9 aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und $(R)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe $-\text{CONR}'-$, $-\text{NR}'-\text{CO}-\text{NR}'-$ oder $-\text{SO}_2-\text{NR}'$, worin R' Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, bedeutet, sind.

15 13. Verbindungen gemäss Anspruch 12 der Formel (1a), worin R_1 Wasserstoff, X_1 Chlor, T einen Rest $-\text{NH}-\text{U}$ oder einen Rest der Formel



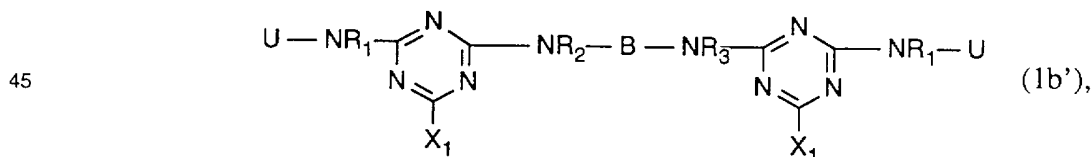
25 worin Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist, und U ein Rest der im Anspruch 12 angegebenen Formel (2a) ist, worin $(R_9)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R_9 aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Sulfo, Hydroxy, Carboxy und Methoxycarbonyl und $(R)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe $-\text{CONH}-$ bedeutet.

30 14. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel

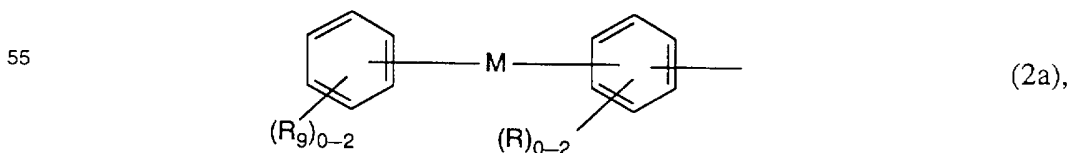


40 worin für B, R_1 , R_2 , R_3 , T, U, X_1 und X_2 jeweils die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung gilt.

15. Verbindungen gemäss Formel (1) nach Anspruch 1 der Formel



50 worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, B 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4-Sulfophenylen-1,3, 3-Sulfophenylen-1,4, 3,6-Disulfophenylen-1,4 oder 4,6-Disulfophenylen-1,3, X_1 Chlor oder Fluor und U ein Rest der Formel



60 worin $(R_9)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R_9 aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Sulfo, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und $(R)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reste R aus der Gruppe Sulfo, Methyl, Methoxy, Carboxy und Hydroxy stehen und M eine Gruppe $-\text{CONR}'-$, $-\text{NR}'-\text{CO}-\text{NR}'-$ oder $-\text{SO}_2-\text{NR}'$ und R' Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, sind.

16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

$$\text{U-NR}_1\text{-H} \quad (7),$$

eine Verbindung der Formel



eine Verbindung der Formel

$$T^*-H \quad (9),$$

und, wenn $t = 1$ ist, zusätzlich eine Verbindung der Formel

$$\text{H-R}_2\text{N-B-NR}_3\text{-H} \quad (10) \text{ und}$$

eine Verbindung der Formel



worin U, B, R₁, R₂, R₃, X₁ und X₂ jeweils die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Hal Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, bedeutet und T* die im Anspruch 1 für T angegebene Bedeutung ausgenommen Halogen hat, miteinander umsetzt, wobei die Reihenfolge der Teilreaktionen unter Berücksichtigung der miteinander umzusetzenden Ausgangsverbindungen frei gewählt werden kann.

17. Verfahren zur Erhöhung des Sonnenschutzfaktors von textilen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man textiles Fasermaterial mit Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 ausrüstet.

18. Verwendung von Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbten, gefärbten oder bedruckten Fasermaterialien.

19. Verwendung nach Anspruch 18 von Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zur Verbesserung des Schutzes gegen fotochemischen Faserabbau und Vergilbungserscheinungen von hydroxylgruppenhaltigen Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind.