



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 25 574 T2** 2005.08.04

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 971 905 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 25 574.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/01495**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 913 720.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/042685**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 251/68**
D06L 3/12

(30) Unionspriorität:

9706110	25.03.1997	GB
9709980	17.05.1997	GB

(73) Patentinhaber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LI, NL,
PT, SE

(72) Erfinder:

ROHRINGER, Peter, CH-4124 Schönenbuch, CH;
METZGER, Georges, F-68480 Moernach, FR;
REINEHR, Dieter, D-79400 Kandern, DE

(54) Bezeichnung: **OPTISCHE AUFHELLER**

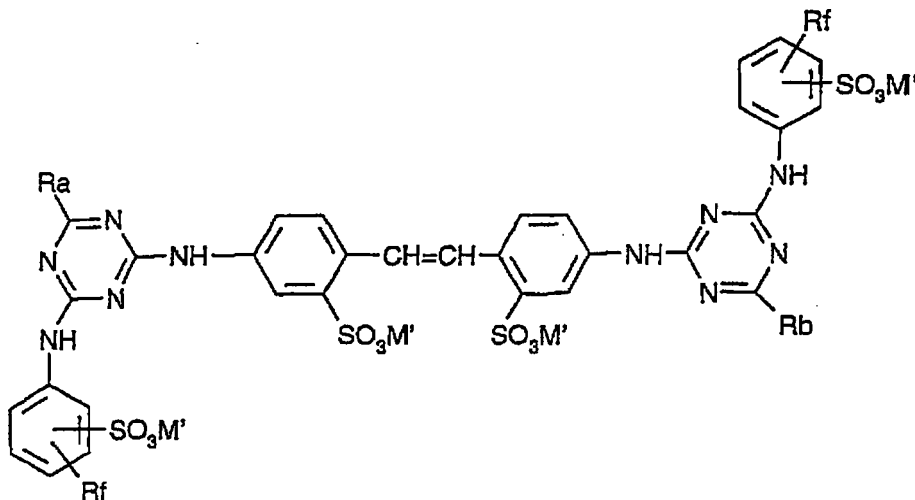
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen, insbesondere neue 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-Verbindungen, welche als fluoreszierende Weißmacher auf Substraten und zum Verbessern des Sonnenschutzfaktors (SPF) von Textilfasermaterialien geeignet sind.

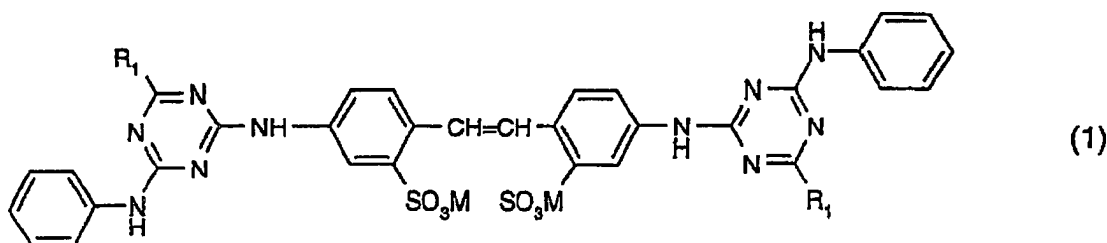
[0002] In der WO 96/00221 werden optische Aufheller für Textilien, Papier etc. beschrieben. Die offenbarten Verbindungen weisen die Formel auf:



worin R_a und R_b dieselben oder unterschiedlich sind und jeweils die Formel $-NR_cR_d$ aufweisen, worin R_c Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, welches wahlweise substituiert ist durch mindestens eines aus Mercapto, C_1 - C_6 -Thioalkyl, OH und SO_3M' , worin M' Wasserstoff, ein nichtfarbiges Kation oder ein aminabgeleitetes Kation darstellt; oder $-R_e(CO_2M')_x$ darstellt, worin R_e eine aliphatische Einheit mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist, wobei jene Valenzen, welche nicht an CO_2M' gebunden sind, mit mindestens einem aus Wasserstoff, Mercapto, C_1 - C_6 -Thioalkyl, OH und SO_3M' , worin M' dessen vorstehende Bedeutung aufweist, gebunden sind, und x eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, unter der Voraussetzung, dass, wenn R_c C_1 - C_6 -Alkyl darstellt, welches wahlweise substituiert ist mit mindestens einem aus Mercapto, C_1 - C_6 -Thioalkyl, OH und SO_3M' , R_c mit mindestens beiden von OH und SO_3M' substituiert ist; R_d R_c , Wasserstoff oder C_3 - C_6 -Alkyl ist, unter der Voraussetzung, dass R_c und R_d nicht beide Wasserstoff sein können und dass, wenn eines von R_c und R_d Wasserstoff ist, das andere nicht $-(NHCH_2CO_2H)$ sein kann; oder R_c und R_d zusammen mit dem Stickstoffatom einen Ring mit nur 5-6 Ringatomen bilden, wobei eines heterocyclisch ist, wobei der Ring durch $-COOM'$ oder $-SO_3M'$ einfach substituiert ist; und jedes R_f unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen darstellt.

[0003] Eine neue Klasse von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-Verbindungen wurde nun gefunden, welche als fluoreszierende Weißmacher nützlich sind und welche überragende Eigenschaften gegenüber den Verbindungen, welche in der WO 96/00221 beschrieben sind, aufweisen.

[0004] Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung neue Verbindungen mit der Formel zur Verfügung:



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein Kation, gebildet aus einem Amin, darstellt; jedes R_1 unabhängig voneinander ein Aminosäure-Rest ist, von dem ein Wasserstoffatom entfernt wurde und welcher abgeleitet ist von Alanin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diiodtyrosin, Tryptophan (β -Indolylalanin), Histidin (β -Imidazolylalanin), α -Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α -Aminoisovaleriansäure), Norvalin, Leucin (α -Aminoisocaproinsäure), Isoleucin (α -Amino- β -methylvaleriansäure), Norleucin (α -Amino- n -caproinsäure), Arginin, Ornithin (α,δ -Diaminovaleriansäure), Lysin (α,ϵ -Diaminocaproinsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α -Aminoglutarinsäure), Threonin, Hydroxygluta-

minsäure und Taurin, sowie Mischungen und optische Isomere davon.

[0005] Ein weiter bevorzugtes Beispiel einer Aminosäure, von der ein Aminosäurerest R_1 abgeleitet sein kann, ist Iminodiessigsäure.

[0006] Bevorzugt sind beide R_1 -Gruppen dieselben.

[0007] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind jene, worin R_1 einen Rest darstellt, abgeleitet von Glutaminsäure und Asparginsäure.

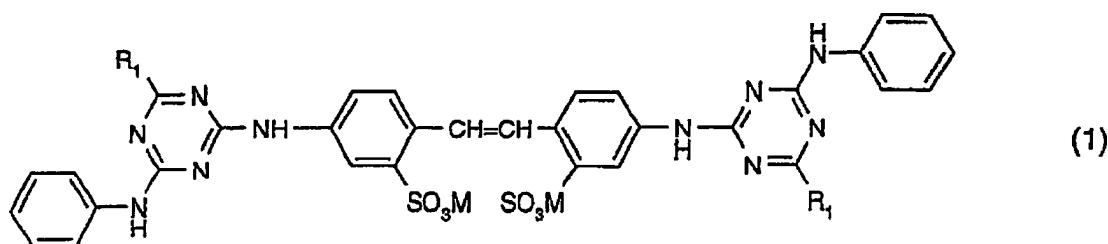
[0008] Bevorzugt ist M Wasserstoff, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- C_1 - C_4 -alkylammonium, Mono-, Di- oder Tri- C_1 - C_4 -Hydroxyalkylammonium oder Ammonium, welches di- oder trisubstituiert ist mit einer Mischung von C_1 - C_4 -Alkyl- und C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen. Besonders bevorzugt ist M Na.

[0009] Die Verbindungen der Formel (1) können durch Umsetzen unter bekannten Reaktionsbedingungen von Cyanurchlorid sukzessiv in jeder gewünschten Reihenfolge mit jeweils 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure, Anilin und einer Verbindung, welche zum Einführen einer Gruppe R_1 , worin R_1 dessen vorstehende Bedeutung aufweist, in der Lage ist, hergestellt werden.

[0010] Die Ausgangsmaterialien sind bekannte Verbindungen, welche leicht erhältlich sind.

[0011] Die Verbindungen der Formel (1) sind ausgezeichnete fluoreszierende Weißmacher für Substrate, wie Textilien und insbesondere Papier.

[0012] Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum fluoreszierenden Weißen von einem Substrat zur Verfügung, umfassend das Inkontaktbringen des Substrats mit einer Verbindung mit der Formel (1):



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein Kation, gebildet aus einem Amin, darstellt; jedes R_1 unabhängig voneinander ein Aminosäure-Rest ist, von dem ein Wasserstoffatom entfernt wurde und welcher abgeleitet ist von Alanin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diodotyrosin, Tryptophan (β -Indolylalanin), Histidin (β -Imidazolylalanin), α -Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α -Aminoisovaleriansäure), Norvalin, Leucin (α -Aminoisocaproinsäure), Isoleucin (α -Amino- β -methylvaleriansäure), Norleucin (α -Amino-n-caproinsäure), Arginin, Ornithin (α,δ -Diaminovaleriansäure), Lysin (α,ϵ -Diaminocaproinsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α -Aminoglutarinsäure), Threonin, Hydroxyglutaminsäure und Taurin, sowie Mischungen und optischen Isomeren davon.

[0013] Ein weiterhin bevorzugtes Beispiel einer Aminosäure, von der ein Aminosäurerest R_1 abgeleitet sein kann, ist Iminodiessigsäure.

[0014] Wenn sie zum fluoreszierenden Weißen von Papier verwendet wird, kann die Verbindung der Formel (1) gemäß der vorliegenden Erfindung auf das Papiersubstrat in der Form einer Papierbeschichtungszusammensetzung oder direkt in der Leimpresse aufgetragen werden.

[0015] Im einem bevorzugten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum fluoreszierenden Weißen einer Papieroberfläche zur Verfügung, umfassend das Inkontaktbringen der Papieroberfläche mit einer Beschichtungszusammensetzung, welche ein Weißpigment; eine Bindemitteldispersion; wahlweise ein wasserlösliches Co-Bindemittel; und ausreichend fluoreszierenden Weißmacher mit der Formel (1) gemäß der vorliegenden Erfindung, um sicher zu stellen, dass das behandelte Papier auf der Basis des Weißpigments 0,01 bis 1 Gew.-% eines fluoreszierenden Weißmachers mit der Formel (1) enthält, umfasst.

[0016] Als Weißpigment-Komponente der Papierbeschichtungszusammensetzung, welche gemäß dem Ver-

fahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind anorganische Pigmente, z. B. Aluminium- oder Magnesiumsilicate, wie Porzellanerde (Chinaton) und Kaolin, und weiterhin Bariumsulfat, Satinweiß, Titandioxid, Calciumcarbonat (Kalk) oder Talkum; sowie weiße organische Pigmente bevorzugt.

[0017] Die Papierbeschichtungszusammensetzungen, welche gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können als Bindemittel unter anderem Kunststoffdispersionen auf der Basis von Copolymeren von Butadien/Styrol, Acrylnitril/Butadien/Styrol, Acrylsäureestern, Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril, Ethylen/Vinylchlorid und Ethylen/Vinylacetat; oder Homopolymeren, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyethylen und Polyvinylacetat oder Polyurethanen, enthalten. Ein bevorzugtes Bindemittel besteht aus Styrol/Butylacrylat oder Styrol/Butadien/Acrylsäure-Copolymeren oder Styrol/Butadienkauschuk. Andere Polymerlatizes werden beispielsweise in den US-Patentspezifikationen 3,265,654; 3,657,174; 3,547,899 und 3,240,740 beschrieben.

[0018] Das wahlweise wasserlösliche Schutzkolloid kann z. B. Sojaprotein, Casein, Carboxymethylcellulose, natürliche oder modifizierte Stärke, Chitosan oder ein Derivat davon oder insbesondere Polyvinylalkohol sein. Die bevorzugte Polyvinylalkoholschutzkolloidkomponente kann einen breiten Bereich an Verseifungsniveaus und Molekulargewichten aufweisen; z. B. ein Verseifungsniveau im Bereich von 40 bis 100; und ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000.

[0019] Rezepte für Beschichtungszusammensetzungen für Papier werden beispielsweise in J. P. Casey "Pulp and Paper"; Chemistry and Chemical Technology, 2. Auflage, Vol. III, Seiten 1684–1649 und "Pulp and Paper Manufacture", 2. und 5. Auflage, Vol. II, Seite 497 (McGraw-Hill) beschrieben.

[0020] Die Papierbeschichtungszusammensetzungen, welche gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, enthalten bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% eines Weißpigments. Das Bindemittel wird bevorzugt in einer Menge verwendet, welche ausreicht, um den Trockengehalt der polymeren Verbindung auf 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% des Weißpigments einzustellen. Die Menge an fluoreszierender Aufhellerezubereitung, welche gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird derartig berechnet, dass der fluoreszierende Aufheller bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, und insbesondere von 0,05 bis 0,6 Gew.-% auf der Basis des Weißpigments vorliegt.

[0021] Die Papierbeschichtungszusammensetzung, welche in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann durch Mischen der Komponenten in jeder gewünschten Reihenfolge bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, bevorzugt bei 20 bis 80°C hergestellt werden. Die Komponenten hierin umfassen ebenso die gängigen Hilfsmittel, welche zum Regulieren der rheologischen Eigenschaften, wie der Viskosität oder der Wasserretentionsfähigkeit, der Beschichtungszusammensetzungen zugesetzt werden können. Solche Hilfsmittel sind beispielsweise natürliche Bindemittel, wie Stärke, Casein, Protein oder Gelatine, Celluloseether, wie Carboxyalkylcellulose oder Hydroxyalkylcellulose, Alginsäure, Alginate, Polyethylenoxid oder Polyethylenoxidalkylether, Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyvinylalkohol, wasserlösliche Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff oder Melamin, Polyphosphate oder Polyacrylsäuresalze.

[0022] Die Beschichtungszusammensetzung, welche gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird bevorzugt zur Herstellung von beschichteten Prospekten bzw. Druckpapier oder Schreibpapier oder von Spezialpapieren, wie Pappe/Karton oder Photopapier verwendet.

[0023] Die gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Beschichtungszusammensetzung kann auf das Substrat durch irgendein konventionelles Verfahren aufgetragen werden, beispielsweise mit einem Luftmesser, einem Beschichtungsmesser, einer Walze/Gleitrolle, einem Abstreifmesser oder einem Stab, oder in der Leimpresse, wobei die Beschichtungen anschließend bei Paperoberflächentemperaturen im Bereich von 70 bis 200°C, bevorzugt von 90 bis 130°C, bis zu einem Restwassergehalt von 3–8%, beispielsweise mit Infrarottrocknern und/oder Heißlufttrocknern, getrocknet werden. Auf diese Weise werden vergleichsweise hohe Weißheitsgrade sogar bei widrigen Trocknungstemperaturen erreicht.

[0024] Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens unterscheiden sich die erhaltenen Beschichtungen durch eine optimale Verteilung der Dispersion des fluoreszierenden Aufhellers über die Gesamtoberfläche und durch einen Anstieg des dadurch erreichten Weißheitsgrads, durch eine hohe Lichtbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen (z. B. Stabilität innerhalb von 24 Stunden bei 60–100°C) sowie eine ausgezeichnete Auslaufbeständigkeit gegenüber Wasser.

[0025] In einem zweiten bevorzugten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum fluoreszieren-

den Weißen einer Papieroberfläche zur Verfügung, umfassend das Inkontaktbringen des Papiers in der Leimpresse mit einer wässrigen Lösung, enthaltend eine Schlichte, wahlweise ein anorganisches oder organisches Pigment und 0,1 bis 20 g/l eines fluoreszierenden Weißmachers mit der Formel (1). Bevorzugt ist die Schlichte Stärke, ein Stärkederivat oder ein synthetisches Schlichtemittel, insbesondere ein wasserlösliches Copolymer.

[0026] Die vorliegende Erfindung stellt ebenso, als einen dritten Aspekt, ein Verfahren zum fluoreszierenden Weißen von Papier zur Verfügung, umfassend die Zugabe des fluoreszierenden Weißmachers mit der Formel (1) zu einer wässrigen Papierpulpe in der Nasspartie.

[0027] Als einen vierten Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zum Erhöhen des SPF-Wertes eines Textilfasermaterials zu Verfügung, umfassend die Behandlung des Textilfasermaterials mit 0,05 bis 3,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts des Textilfasermaterials, einer oder mehrerer Verbindungen mit der Formel (1), wie vorstehend definiert.

[0028] Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelte Textilfasern können natürliche oder synthetische Fasern oder Mischungen davon sein. Beispiele für natürliche Fasern umfassend Pflanzenfasern, wie Baumwolle, Viskose, Flachs, Rayon oder Leinen, bevorzugt Baumwolle, und Tierfasern, wie Wolle, Mohair, Cashmere, Angora und Seide, bevorzugt Wolle. Synthetische Fasern umfassen Polyester, Polyamid und Polyacrylnitrilfasern. Bevorzugte Textilfasern sind Baumwoll-, Polyamid und Wollfasern.

[0029] Bevorzugt weisen gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelten Textilfasern eine Dichte von weniger als 200 g/m² auf und wurden vorher nicht in dunklen Farbnuancen gefärbt.

[0030] Einige der Verbindungen der Formel (1), welche in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können nur geringfügig in Wasser löslich sein. Es besteht daher ein Bedarf an einer Auftragung in dispergierter Form. Zu diesem Zweck können sie mit einem geeigneten Dispergierungsmittel, geeigneterweise unter Verwendung von Quarzkügelchen und einem Impeller, bis herunter auf eine Teilchengröße von 1 bis 2 µm gemahlen werden.

[0031] Als Dispergierungsmittel für solche geringfügig löslichen Verbindungen der Formel (1) können erwähnt werden:

- Säureester oder deren Salze von Alkylenoxid-Addukten, z. B. Säureester oder deren Salze eines Polyaddukts von 4 bis 40 Molen Ethylenoxid mit 1 Mol eines Phenols, oder Phosphorsäureester des Addukts von 6 bis 30 Molen Ethylenoxid mit 1 Mol 4-Nonylphenol, 1 Mol Dinonylphenol oder insbesondere mit 1 Mol Verbindungen, welche durch die Zugabe von 1 bis 3 Molen Styrolen zu 1 Mol Phenol hergestellt wurden;
- Polystyrolsulfonate;
- Fettsäuretauride;
- alkylierte Diphenyloxid-mono- oder -di-sulfonate;
- Sulfonate von Polycarbonsäureestern;
- Additionsprodukte von 1 bis 60, bevorzugt 2 bis 30 Molen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Fettaminen, Fettamiden, Fettsäuren oder Fettalkoholen, jeweils mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder mit tri- bis hexavalenten C₃-C₆-Alkanolen, wobei die Additionsprodukte in einen Säureester mit einer organischen Dicarbonsäure oder mit einer anorganischen polybasischen Säure umgewandelt wurden;
- Ligninsulfonate und, insbesondere,
- Formaldehyd-Kondensationsprodukte, z. B. Kombinationsprodukte von Ligninsulfonaten und/oder Phenol und Formaldehyd; Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Kondensationsprodukte von Ditolylethersulfonaten und Formaldehyd; Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und/oder Naphthylaminsulfonsäuren und Formaldehyd; Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren und/oder sulfoniertem Dihydroxydiphenylsulfon und Phenolen und Cresolen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff; oder Kondensationsprodukte von Diphenyloxiddisulfonsäure-Derivaten mit Formaldehyd.

[0032] In Abhängigkeit des Typs der verwendeten Verbindung der Formel (1) kann es von Vorteil sein, die Behandlung in einem neutralen, alkalischen oder sauren Bad durchzuführen. Das Verfahren wird gewöhnlich in dem Temperaturbereich von 20 bis 140°C, beispielsweise bei dem Siedepunkt und in dessen Nähe des wässrigen Bads, z. B. bei ungefähr 90°C, durchgeführt.

[0033] Lösungen der Verbindung der Formel (1) oder deren Emulsionen in organischen Lösungsmitteln können ebenso in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Beispielsweise können die sogenannten Lösungsmittelfarbgebungsverfahren (Padthermofix-Auftragung) oder Exhaust-Farbgebungsverfahren

fahren in Färbemaschinen verwendet werden.

[0034] Wenn das Verfahren der vorliegenden Erfindung mit einer Textilbehandlung oder einem Appreturverfahren kombiniert wird, kann eine solche kombinierte Behandlung vorteilhafterweise unter Verwendung geeigneter stabiler Zubereitungen durchgeführt werden, welche die Verbindung der Formel (1) in einer Konzentration enthalten, sodass die gewünschte SPF-Verbesserung erreicht wird.

[0035] In bestimmten Fällen wird die volle Wirksamkeit der Verbindung der Formel (1) durch eine Nachbehandlung erreicht. Dieses kann eine chemische Behandlung, wie eine Behandlung mit einer Säure, eine thermische Behandlung oder eine kombinierte thermische/chemische Behandlung umfassen.

[0036] Es ist oftmals von Vorteil, die Verbindung der Formel (1) in Mischung mit einem Hilfsmittel oder einem Streckungsmittel, wie Natriumsulfat, Natriumsulfatdecahydrat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, einem Alkalimetallphosphat, Dinatrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat oder Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat, oder einem Alkalimetallsilicat, wie Natriumsilicat, zu verwenden.

[0037] Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (1) kann ebenso ein geringerer Anteil eines oder mehrerer Hilfsmittel in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Beispiele für Hilfsmittel umfassend Emulgatoren, Duftstoffe, Bleichmittel, Enzyme, Farbstoffe, Trübungsmittel, weitere optische Weißmacher, Bakterizide, nichtionische Tenside, gewebepflegende Bestandteile, Antigelierungsmittel, wie Nitrite oder Nitrate, insbesondere Natriumnitrat, und Korrosionsinhibitoren, wie Natriumsilicat.

[0038] Die Menge eines jeden dieser wahlweisen Hilfsmittel sollte 1 Gew.-% nicht überschreiten und sollte bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-% auf der behandelten Faser liegen.

[0039] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhöht ebenso zusätzlich zur Bereitstellung eines Hautschutzes die Verwendungsdauer eines gemäß der vorliegenden Erfindung behandelten Textilartikels. Insbesondere kann die Reißfestigkeit und/oder Lichtbeständigkeit des behandelten Textilfasermaterials verbessert werden.

[0040] Die vorliegende Erfindung stellt ebenso ein Textilgewebe, hergestellt aus einer gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelten Faser, sowie einen Kleidungsartikel, hergestellt aus einer solchen Faser, zur Verfügung.

[0041] Solche Textilgewebe und Kleidungsartikel, welche aus diesen Fasern hergestellt sind, weisen typischerweise einen SPF-Wert von 20 oder mehr auf, wohingegen unbehandelte Baumwolle beispielsweise im Allgemeinen einen SPF-Wert von 2 bis 4 besitzt.

[0042] Das Behandlungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann ebenso durch Waschen des Textilfasermaterials mit einem Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), durchgeführt werden, wobei dem auf diese Weise gewaschenen Fasermaterial ein ausgezeichneter Sonnenschutzfaktor verliehen wird.

[0043] Die Reinigungsbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt durch Waschen des Textilfasermaterials mindestens einmal mit der Reinigungsmittelzusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100°C, insbesondere von 15 bis 60°C bewirkt.

[0044] Die verwendete Reinigungsmittelzusammensetzung umfasst bevorzugt:

- i) 5 bis 90%, bevorzugt 5 bis 70% eines anionischen Tensids und/oder eines nichtionischen Tensids;
- ii) 5 bis 70%, bevorzugt 5 bis 40% eines Builders;
- iii) 0 bis 30%, bevorzugt 1 bis 12% eines Peroxids;
- iv) 0 bis 10%, bevorzugt 1 bis 6% eines Peroxidaktivators und/oder 0,1%, bevorzugt 0,1 bis 0,3% eines Bleichkatalysators;
- v) 0,005 bis 2%, bevorzugt 0,01 bis 1% mindestens einer Verbindung der Formel (1) und
- vi) 0,005 bis 10%, bevorzugt 0,1 bis 5% eines oder mehrerer Hilfsmittel, jeweils bezogen auf das Gewicht auf der Basis des Gesamtgewichts des Reinigungsmittels.

[0045] Die genannten Reinigungsmittelzusammensetzungen sind ebenso neu und bilden als solche einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung.

[0046] Das Reinigungsmittel kann als Feststoff, als eine wässrige Flüssigkeit, umfassend 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 35% Wasser, oder als ein nichtwässriges flüssiges Reinigungsmittel, enthaltend nicht mehr als 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% Wasser, und auf der Basis einer Suspension eines Builders in einem nichtionischen Tensid, wie beispielsweise in der GB-A-2158454 beschrieben, formuliert werden.

[0047] Die anionische Tensidkomponente kann beispielsweise ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylattensid oder eine Mischung davon darstellen.

[0048] Bevorzugte Sulfate sind Alkylsulfate mit 12–22 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest, wahlweise in Kombination mit Alkylethoxysulfaten mit 10–20 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest.

[0049] Bevorzugte Sulfonate umfassen Alkylbenzolsulfonate mit 9–15 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest.

[0050] In jedem Fall ist das Kation bevorzugt ein Alkalimetall, insbesondere Natrium.

[0051] Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$, worin R Alkyl oder Alkenyl mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in dem Alkyl- oder Alkenylrest darstellt, R^1 C_1 - C_4 -Alkyl ist und M^1 ein Alkalimetall darstellt.

[0052] Die nichtionische Tensidkomponente kann beispielsweise ein Kondensat von Ethylenoxid mit einem primären C_9 - C_{15} -Alkohol mit 3 bis 8 Molen Ethylenoxid pro Mol sein.

[0053] Die Builderkomponente kann ein Alkalimetallphosphat, insbesondere ein Tripolyphosphat; ein Carbonat oder Bicarbonat, insbesondere die Natriumsalze davon; ein Silicat oder Disilicat; ein Aluminosilicat; ein Polycarboxylat; eine Polycarbonsäure; ein organisches Phosphonat; oder ein Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonat); oder eine Mischung davon sein.

[0054] Bevorzugte Silicate sind kristalline Schichtsilicate der Formel $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ oder $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$, worin m eine Zahl von 1,9 bis 4 darstellt und p von 0 bis 20 reicht.

[0055] Bevorzugte Aluminosilicate sind die kommerziell erhältlichen synthetischen Materialien, welche als Zeolith A, B, X oder HS bezeichnet werden, oder Mischungen von diesen, wobei Zeolith A bevorzugt ist.

[0056] Bevorzugte Polycarboxylate umfassen Hydroxypolycarboxylate, insbesondere Zitate, Polyacrylate und deren Copolymere mit Maleinsäureanhydrid.

[0057] Bevorzugte Polycarbonsäuren umfassen Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure.

[0058] Bevorzugte organische Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetall-ethan-1-hydroxydiphosphonate, Nitrilotrimethylenphosphonate, Ethylendiamintetramethylenphosphonate und Diethylentriaminpentamethylenphosphonate.

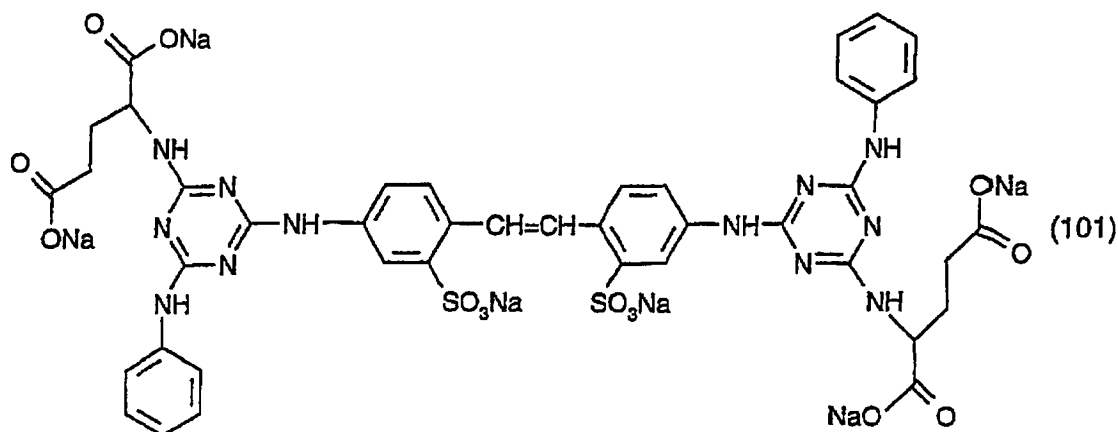
[0059] Die Peroxidkomponente kann irgendeine organische oder anorganische Peroxidverbindung darstellen, wie sie in der Literatur beschrieben ist oder auf dem Markt erhältlich ist, welche Textilien bei herkömmlichen Waschttemperaturen, z. B. bei Temperaturen in dem Bereich von 5 bis 90°C, bleicht. Insbesondere sind die organischen Peroxide, beispielsweise Monoperoxide oder Polyperoxide mit Alkylketten mit mindestens 3, bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatomen; insbesondere Diperoxydicarboxylate mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Diperoxyperazolate, Diperoxypersebacate, Diperoxyphthalate und/oder Diperoxydodecandioate, insbesondere deren korrespondierende freie Säuren, von Interesse. Es ist jedoch bevorzugt, sehr aktive anorganische Peroxide, wie Persulfat, Perborat und/oder Percarbonat, einzusetzen. Es ist natürlich ebenso möglich, Mischungen von organischen und/oder anorganischen Peroxiden zu verwenden. Die Peroxide, insbesondere die anorganischen Peroxide, werden bevorzugt durch den Einschluss eines Aktivators, wie Tetraacetylen-diamin oder Nonoyloxybenzolsulfonat, aktiviert. Bleichkatalysatoren, welche zugesetzt werden können, umfassend beispielsweise enzymatische Peroxidvorstufen und/oder Metallkomplexe. Bevorzugte Metallkomplexe sind Mangan- oder Eisenkomplexe, wie Mangan- oder Eisenphthalocyanine, oder die in der EP-A-0 509 787 beschriebenen Komplexe.

[0060] Die verwendeten Reinigungsmittel enthalten gewöhnlich ein oder mehrere Hilfsmittel, wie schmutzsuspendierende Mittel, beispielsweise Natriumcarboxymethylcellulose; Salze zum Einstellen des pHs, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallsilicate; Schaumregulatoren, beispielsweise Seife; Salze zum Einstellen der

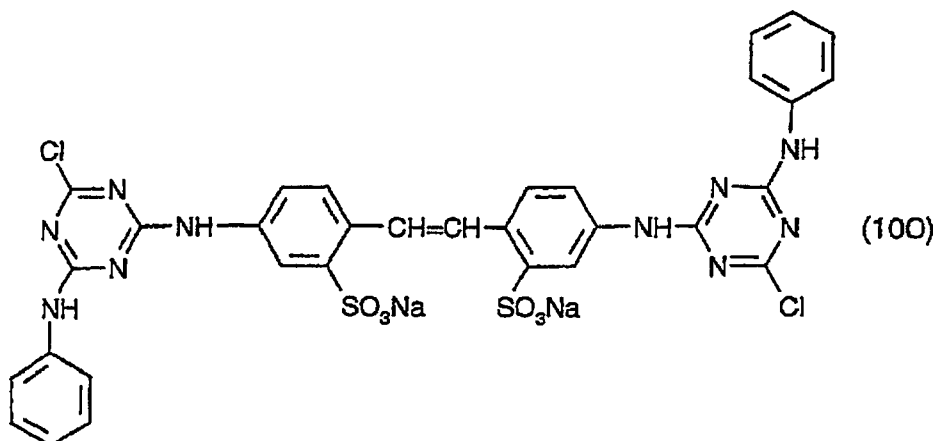
Sprühtrocknungs- und Granulierungseigenschaften, beispielsweise Natriumsulfat; Duftstoffe; und ebenso, wenn dies geeignet ist, antistatische und weichmachende Mittel, wie Smektitone; Enzyme, wie Amylasen und Proteasen; photobleichende Mittel; Pigmente; und/oder Farbnuancierungsmittel. Diese Bestandteile sollten natürlich gegenüber einem jeden eingesetzten Bleichsystem stabil sein.

[0061] Die folgenden Beispiele verdeutlichen die vorliegende Erfindung weiter. Teile und Prozentangaben, welche hierin angegeben sind, beziehen sich auf das Gewicht, solange nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1



[0062] Es werden 10 g der Verbindung der Formel:



in einer Mischung von 70 ml Methylcellosolve und 40 ml Wasser gelöst, während die Mischung in einem Ölbad bei einer Badtemperatur von 120°C erwärmt wird. Es werden 7,61 g D,L-Glutaminsäure zugesetzt, und die Mischung wird bei dieser Temperatur 8 Stunden lang gerührt, wobei der pH-Wert der Mischung bei 8 bis 9 während dieser Zeit durch die Zugabe von Natriumcarbonat aufrechterhalten wird. Die Reaktion wird nach 8 Stunden beendet. Die freie Säure wird durch Behandlung der Reaktionsmischung mit 200 ml Aceton und 13 ml konzentrierter HCl ausgefällt. Das Präzipitat wird unter Vakuum abfiltriert und mit Aceton und Wasser gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wird in 200 ml Wasser suspendiert, durch Zugabe von ausreichend 30%iger wässriger Natriumhydroxidlösung bei pH 8 in Lösung gebracht und anschließend durch Evaporieren aufkonzentriert. Nach dem Trocknen verbleiben 10,0 g (64% der Theorie) der Verbindung der Formel (101).

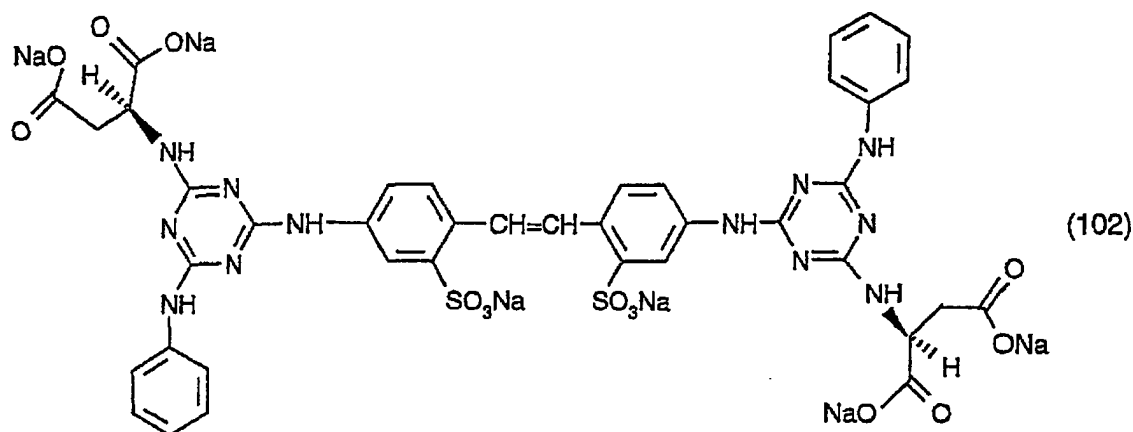
[0063] Die Elementaranalyse der Verbindung mit der Formel (101) und mit der empirischen Formel $C_{42}H_{34}N_{12}O_{14}S_2Na_6 \cdot 8H_2O \cdot 0,25NaCl \cdot 0,7Na_2CO_3$ ergibt:

Ber.% C 37,55; H 3,69; N 12,31; S 4,69; H_2O 10,54; Cl^- 0,65.

Gef.% C 37,13; H 3,55; N 12,57; S 4,34; H_2O 10,65; Cl^- 0,66.

[0064] Die Ausgangsverbindung der Formel (100) wird in bekannter Weise durch zuerst Umsetzen von Cyanurchlorid mit 4,4'-Diamino-2,2'-stilbensulfonsäure und anschließendes Umsetzen des so erhaltenen Reaktionsprodukts mit 1 Mol Anilin erhalten.

Beispiel 2

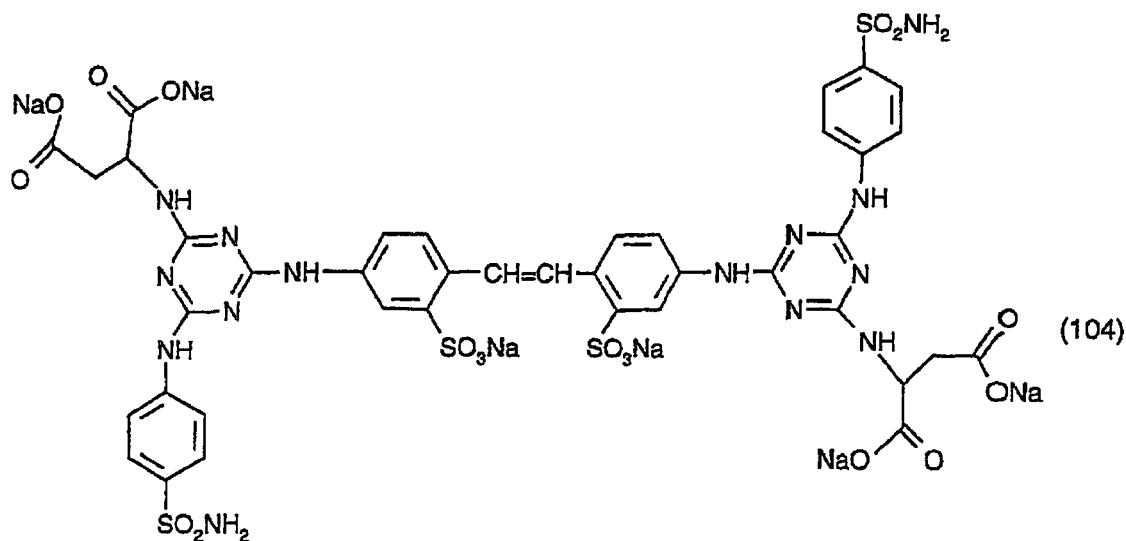


[0065] Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens werden 10 g der Verbindung der Formel (100) mit 6,92 g D-Asparaginsäure 8 Stunden lang bei einer Ölbadtemperatur von 120°C gerührt. Nach 8 Stunden wird durch HPLC-Analyse der Reaktionsmischung bestätigt, dass die Reaktion vollständig war.

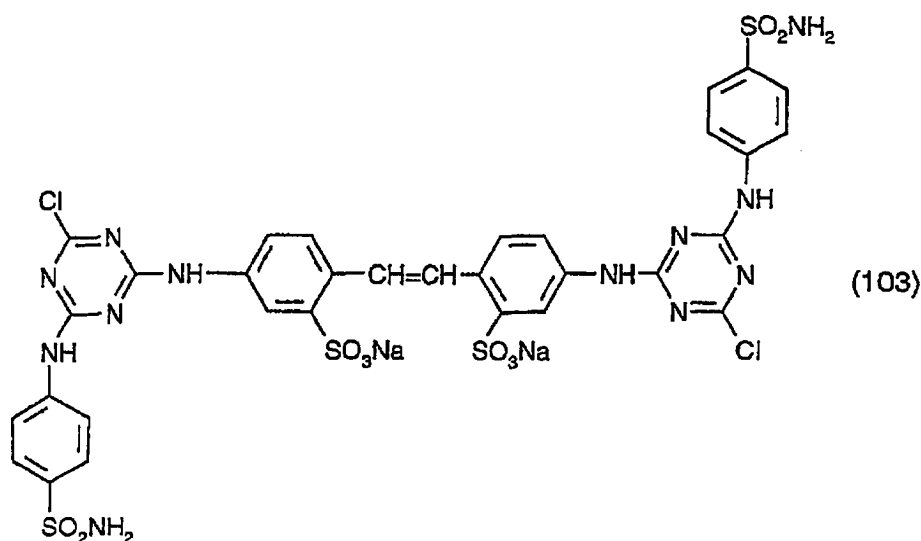
[0066] Nach dem Aufarbeiten der Reaktionsmischung in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise werden 10,0 g (71% der Theorie) der Verbindung der Formel (102) erhalten.

[0067] Die Elementaranalyse der Verbindung mit der Formel (102) mit der empirischen Formel $C_{40}H_{30}N_{12}O_{14}S_2Na_6 \cdot 8H_2O \cdot 1,3NaCl$ ergibt:
 Ber.% C 36,28; H 3,50; N 12,69; S 4,84; Cl^- 3,48.
 Gef.% C 36,25; H 3,59; N 12,54; S 4,76; Cl^- 3,48.

Referenzbeispiel 3



[0068] Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens werden 10 g der Verbindung mit der Formel:



mit 5,38 g D,L-Asparaginsäure umgesetzt, und das Reaktionsprodukt wird in einer analogen Weise aufgearbeitet. Nach dem Trocknen werden 4 g (36% der Theorie) der Verbindung der Formel (104) als weißes Pulver erhalten.

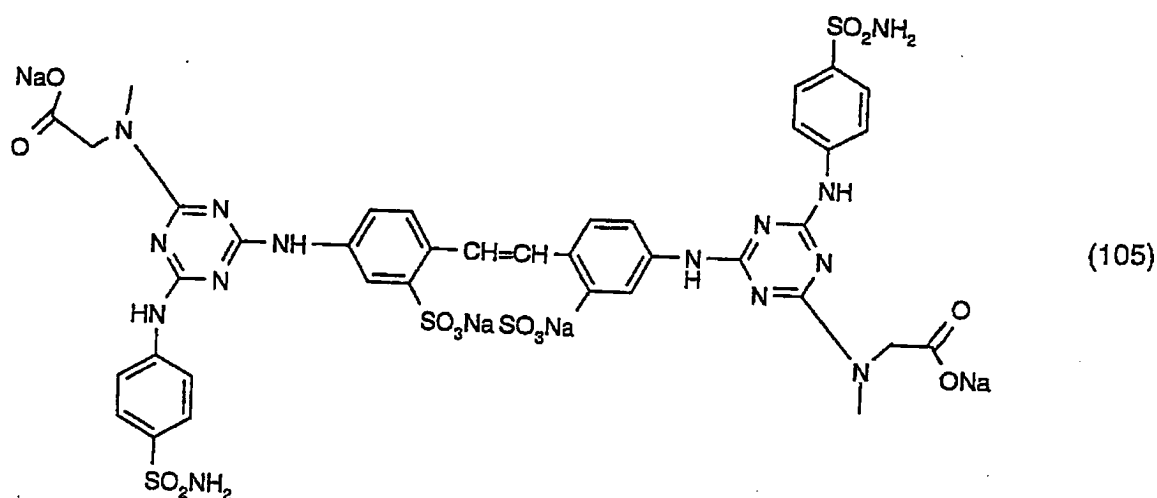
[0069] Die Elementaranalyse der Verbindung mit der Formel (104) und mit der empirischen Formel $C_{40}H_{32}N_{14}Na_6O_{18}S_4 \cdot 12H_2O$ ergibt:

Ber.% C 32,48; H 3,81; N 13,25; S 8,67.

Gef.% C 32,30; H 3,67; N 13,07; S 8,10.

[0070] Die Ausgangsverbindung der Formel (103) wird in bekannter Weise durch zuerst Umsetzen von Cyanurchlorid mit 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure und anschließendes Umsetzen des so erhaltenen Produkts mit 1 Mol 4-Aminosulfonylanilin erhalten.

Referenzbeispiel 4



[0071] Unter Verwendung des in Beispiel 3 beschriebenen Verfahrens, allerdings unter Einsatz von 5 g Ausgangsverbindung der Formel (103) und Umsetzen von dieser mit 1,8 g einer 40%igen Lösung von Sarcosin, werden 1,9 g der Verbindung der Formel (105) erhalten.

[0072] Die Elementaranalyse der Verbindung mit der Formel (105) und mit der empirischen Formel $C_{38}H_{34}N_{14}Na_4O_{14}S_4$ ergibt:

Ber.% C 33,8; H 4,18; N 14,52; S 9,49.

Gef.% C 33,8; H 4,13; N 14,33; S 9,1.

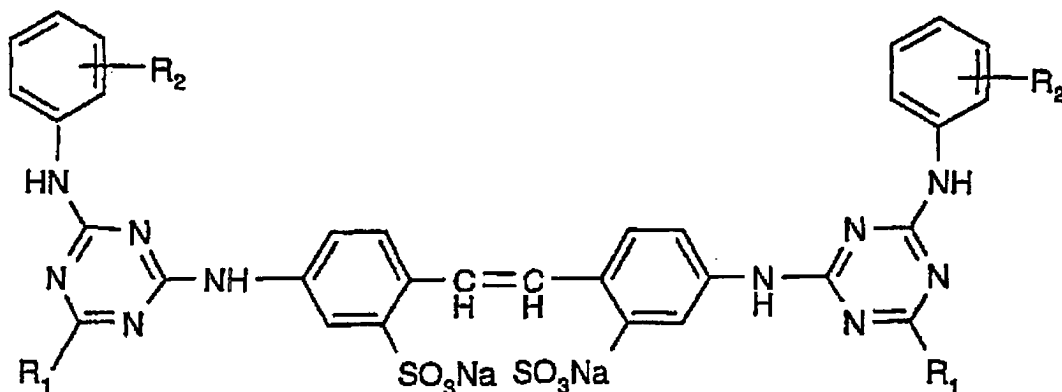
[0073] Eine Beschichtungszusammensetzung wird hergestellt mit der folgenden Zusammensetzung:

40 Teile Porzellanerde (Chinaton)
 60 Teile Calciumcarbonat
 9 Teile Styrol/Butylkautschuklatex
 0,2 Teile Polyvinylalkohol und
 0,25 Teile Poly(acrylsäure).

[0074] Der pH-Wert der Beschichtungszusammensetzung wird auf 9,5 durch Zugabe der notwendigen Menge NaOH eingestellt.

[0075] Zum Trennen von Teilen der Beschichtungszusammensetzung werden 0,2% oder 0,4% (auf der Basis des Gesamtgewichts von Chinaton und Calciumcarbonat) des fluoreszierenden Weißmachers (aktive Substanz) zum Testen zugesetzt. Der Gehalt an Trockensubstanz in der Beschichtungszusammensetzung wird auf 60 Gew.-% eingestellt, und das Ganze wird 10 Minuten lang gerührt. Ein Basispapier, welches frei von Holz und fluoreszierendem Weißmacher ist, wird anschließend mit der Beschichtungszusammensetzung unter Verwendung eines Labormesserbeschichters mit einem Beschichtungsgewicht von 11 g/m² beschichtet. Nach dem Trocknen unter Verwendung von IR-Strahlung und heißer Luft werden die Weißheit (CIE-Weißheit gemessen durch SCAN-P 66;93) und die Helligkeit (ISO-Helligkeit gemessen durch ISO 2470) einer jeden beschichteten Papierprobe unter Verwendung eines Spektrophotometers bestimmt. Die Fluoreszenz einer jeden beschichteten Papierprobe wird aus der Differenz zwischen den jeweiligen Weißheits- und Helligkeitswerten, welche mit und ohne UV in der Lichtquelle gemessen wurden, bestimmt.

[0076] Die fluoreszierenden Testweißmacherverbindungen weisen die Formel auf:



[0077] Die unter Verwendung von Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten R erhaltenen Testergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Beispiel	R ₁	R ₂	Weißheit		Helligkeit		Fluoreszenz	
			0,2%	0,4%	0,2%	0,4%	0,2%	0,4%
Kontrolle	-	-	70	70	84,4	84,4	0	0
5	Glutaminsäure	H	90	91	90,4	91,2	6,1	6,9
6	D-Asparaginsäure	H	91	93	90,9	91,8	6,4	7,3
7 (Ref.)	D,L-Asparaginsäure	4-SO ₂ NH ₂	88	87	90,3	90,4	5,9	6,1

[0078] Die in Beispiel 5 verwendete Verbindung ist die Verbindung des Beispiels 1; die in Beispiel 6 verwendete Verbindung ist die Verbindung des Beispiels 2, und die in Beispiel 7 verwendete Verbindung ist die Verbindung des Beispiels 3.

[0079] Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, dass die beschichteten Papierproben, welche gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, gute Weißheits-, Helligkeits- und Fluoreszenzeigenschaften aufweisen.

Beispiele 8 und 9

[0080] Ein Standard- (ECE) Waschpulver wird aus den folgenden Komponenten in den angegebenen Anteilen (Gew.-%) hergestellt:

8,0%	Natrium(C _{11,5})alkylbenzolsulfonat
2,9%	Talgalkoholtetradecanethylenglykolether (14 Mole EO)
3,5%	Natriumseife
43,8%	Natriumtripolyphosphat
7,5%	Natriumsilicat
1,9%	Magnesiumsilicat
1,2%	Carboxymethylcellulose
0,2%	EDTA
21,2%	Natriumsulfat
0 oder 0,2%	Verbindung (104) oder (105) und
auf 100%	Wasser.

[0081] Eine Waschlauge wird durch Auflösen von 0,8 g des oben angeführten Waschpulvers in 200 ml Leitungswasser hergestellt. Es werden 5 g Baumwollverstärkung (cotton reinforce) zu dem Bad zugesetzt und bei 40°C 15 Minuten lang gewaschen, anschließend ausgespült, geschleudert und bei 160°C gebügelt. Dieses Waschverfahren wird 3 oder 10 mal wiederholt.

[0082] Nach dem dritten und zehnten Waschgang wird die Weißheit der gewaschenen Proben mit einem DCI/SF 500 Spektrophotometer gemäß dem Verfahren von Ganz gemessen. Das Ganz-Verfahren wird detailliert in den Ciba-Geigy Review, 1973/1, und ebenso in dem Artikel "Whiteness Measurement", ISCC Conference on Fluorescence and the Colorimetry of Fluorescent Materials, Williamsburg, Februar 1972, veröffentlicht in Journal of Color and Appearance, 1, Nr. 5 (1972), beschrieben.

[0083] Der Sonnenschutzfaktor (SPF) wird durch Messen des durch die Probe hindurch gelassenen UV-Lichts unter Verwendung eines doppelbrechenden Spektrophotometers, ausgestattet mit einer Ulbricht Schüssel, bestimmt. Die Berechnung des SPF erfolgt wie von B. L. Diffey und J. Robson in J. Soc. Cosm. Chem., 40, (1989), Seiten 130–131 beschrieben.

[0084] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben:

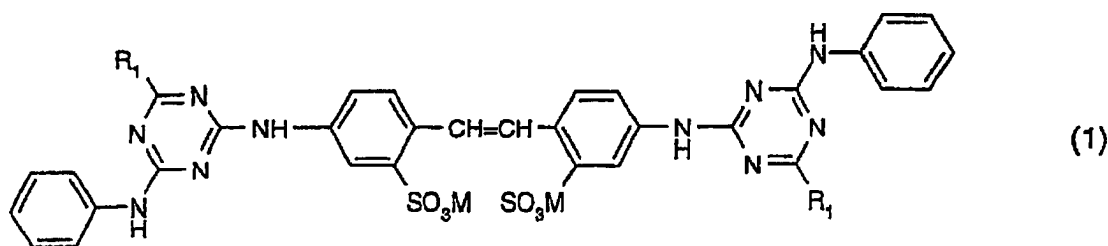
Tabelle 2

Beispiel Nr.	Test- verbindung	Anzahl der Wäschen	Ganz- Weißheit	SPF
	Keine	3	70	3
		10	70	
8 (Ref.)	(104)	3	190	8
		10	209	
9 (Ref.)	(105)	3	215	14
		10	233	

[0085] Die Ergebnisse der Tabelle zeigen deutlich die ausgezeichneten Weißeffekte und Verbesserungen in den SPF-Werten, welche durch die Verbindungen der vorliegenden Erfindung bewirkt werden.

Patentansprüche

1. Verbindung mit der Formel:



worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein Kation, welches aus einem Amin gebildet ist, darstellt;

jedes R₁ unabhängig voneinander ein Aminosäurerest ist, von dem ein Wasserstoffatom an der Aminogruppe entfernt wurde und welcher abgeleitet ist von Alanin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diodotyrosin, Tryptophan (β-Indolylalanin), Histidin (β-Imidazolylalanin), α-Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α-Aminoisovaleriansäure), Norvalin, Leucin (α-Aminoisocaproinsäure), Isoleucin (α-Amino-β-methylvaleriansäure), Norleucin (α-Amino-n-Caproinsäure), Arginin, Ornithin (α,δ-Diaminovaleriansäure), Lysin (α,ε-Diaminocaproinsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α-Aminoglutarsäure), Threonin und Hydroxyglutaminsäure sowie Mischungen und optische Isomere davon oder von Iminodiessigsäure.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin beide R₁-Gruppen dieselben sind.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, worin M Wasserstoff, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C₁-C₄-alkylammonium, Mono-, Di- oder Tri-C₁-C₄-hydroxyalkylammonium oder Ammonium darstellt, welches di- oder trisubstituiert ist mit einer Mischung von C₁-C₄-Alkyl- oder C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppen.

4. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R₁ ein Rest ist, welcher von Glutaminsäure oder Asparaginsäure abgeleitet ist.

5. Verfahren zum fluoreszierenden Weißen eines Substrats, welches das Inkontaktbringen des Substrats mit einer Verbindung mit der Formel (1), wie sie in Anspruch 1 definiert ist, umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5 zum fluoreszierenden Weißen einer Papieroberfläche, umfassend das Inkontaktbringen der Papieroberfläche mit einer Beschichtungszusammensetzung, umfassend ein Weißpigment; eine Bindemitteldispersion; wahlweise ein wasserlösliches Co-Bindemittel; und eine ausreichende Menge eines fluoreszierenden Weißmachers mit der Formel (1), sodass sichergestellt wird, dass das behandelte Papier auf der Basis des Weißpigments 0,01 bis 1 Gew.-% fluoreszierendem Weißmacher mit der Formel (1) enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 5 zum fluoreszierenden Weißen einer Papieroberfläche, umfassend das Inkontaktbringen des Papiers in der Leimpresse mit einer wässrigen Lösung, enthaltend eine Schlichte, wahlweise ein anorganisches oder organisches Pigment und 0,1 bis 20 g/l eines fluoreszierenden Weißmachers mit der Formel (1).

8. Verfahren nach Anspruch 5 zum fluoreszierenden Weißen von Papier, umfassend die Zugabe des fluoreszierenden Weißmachers mit der Formel (1) zu einer wässrigen Papierpulpe in der Nasspartie.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen