



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 27 588 T2 2005.11.24

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 922 699 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 27 588.8

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 811 200.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 04.12.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.06.1999

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 17.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.11.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07D 251/68

D06M 13/358

(30) Unionspriorität:  
**9726365 13.12.1997 GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL**

(73) Patentinhaber:  
**Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(72) Erfinder:  
**Metzger, Georges, 68480 Moernach, FR; Reinehr,  
Dieter, 79400 Kandern, DE; Eckhardt, Claude,  
68400 Riedisheim, FR; Cuesta, Fabienne, 68480  
Roppentzwiller, FR**

(74) Vertreter:  
**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **Asymmetrische Stilbenverbindungen verwendbar als Sonnenschutzmittel**

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 eingelebt, 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 asymmetrische Stilben-UV-Absorber-Verbindungen, welche als Sonnenschutzmittel nützlich sind; und ein Verfahren zur Verbesserung des Sonnenschutzfaktors (SPF) von Textilfasermaterialien, insbesondere Baumwolle, Polyamid und Wolle, welches die Behandlung von diesen mit den neuen Verbindungen umfasst.

**[0002]** Es ist bekannt, dass Lichtstrahlung der Wellenlängen 280–400 nm das Bräunen der Epidermis erlaubt. Es ist ebenso bekannt, dass Strahlen der Wellenlängen 280–320 nm (UV-B-Strahlung genannt) Erythemas und Hautverbrennungen verursachen, was die Hautbräunung verhindern kann.

**[0003]** Strahlung der Wellenlängen 320–400 nm (UV-A-Strahlung genannt) ist bekannt, dass sie Hautbräunung induziert, allerdings kann sie ebenso Hautschäden hervorrufen, insbesondere auf empfindlicher Haut, welche Sonnenlicht innerhalb langer Zeitspannen ausgesetzt wird. Beispiele solcher Schäden umschließen den Verlust von Hautelastizität und das Auftreten von Falten, die Förderung des Beginns der erythemalen Reaktion und die Induzierung von phototoxischen oder photoallergischen Reaktionen.

**[0004]** Ein jeder wirksamer Schutz der Haut vor schädlichen Wirkungen unangemessener Aussetzung gegenüber Sonnenlicht sollte sicherlich Mittel zum Absorbieren sowohl von UV-A- als auch UV-B-Komponenten des Sonnenlichts einschließen, bevor diese die Hautoberfläche erreichen.

**[0005]** Traditionell wurde der Schutz von ausgesetzter/bestrahlter menschlicher Haut gegenüber potentieller Schädigung durch die UV-Komponenten in dem Sonnenlicht durch direktes Auftragen einer Formulierung, welche einen UV-Absorber enthielt, auf die Haut bewirkt. In Gebieten der Welt, z. B. Australien und Amerika, welche sich an besonders sonnigen Klimata erfreuen, war ein großer Anstieg in dem Bewusstsein vor potentiellen Gefahren unangemessener Aussetzung gegenüber Sonnenlicht in Verbindung mit Ängsten der Folgen der angeblichen Zerstörung der Ozonschicht zu verzeichnen. Einige der Besorgnis erregenderen Ausführungsformen der Hautschäden, welche durch exzessive, ungeschützte Aussetzung gegenüber Sonnenlicht hervorgerufen werden, sind die Entwicklung von Melanomen oder Karzinomen auf der Haut.

**[0006]** Ein gewünschter Aspekt zur Erhöhung des Niveaus des Hautschutzes gegenüber Sonnenlicht lag in der Überlegung zusätzlicher Maßnahmen über und oberhalb des direkten Schutzes der Haut. Beispielsweise wurde das Augenmerk auf das Vorsehen eines Schutzes der Haut gelegt, welche durch Kleidung bedeckt ist und auf diese Weise dem Sonnenlicht nicht direkt ausgesetzt ist.

**[0007]** Die meisten natürlichen und synthetischen Textilmaterialien sind mindestens teilweise gegenüber UV-Komponenten des Sonnenlichts durchlässig. Dementsprechend liefert das bloße Tragen von Kleidung nicht notwendigerweise der Haut unterhalb der Kleidung einen adäquaten Schutz gegenüber Schäden durch UV-Strahlung. Obwohl die Kleidung, welche einen dunkel gefärbten Farbstoff enthält und/oder eine dicht gewebte Textur aufweist, ein vernünftiges Niveau an Schutz der darunter liegenden Haut zur Verfügung stellt, ist solche Kleidung in heißen sonnigen Klimata aus der Sicht des persönlichen Komforts des Trägers nicht praktisch.

**[0008]** Daher besteht weiterhin ein Bedarf an der Bereitstellung von Schutz gegenüber UV-Strahlung für die Haut, welche unter der Kleidung liegt, einschließlich leichtgewichtiger Sommerkleidung, welche ungefärbt oder nur in schwachen Tönen gefärbt ist. In Abhängigkeit der Natur des Farbstoffs kann sogar die unter der Kleidung liegende Haut, welche in dunkleren Tönen gefärbt ist, ebenso Schutz gegenüber UV-Strahlung erfordern.

**[0009]** Solche leichtgewichtige Sommerkleidung hat normalerweise eine Dichte von weniger als 200 g/m<sup>2</sup> und weist einen Sonnenschutzfaktor im Bereich zwischen 1,5 und 20 auf, in Abhängigkeit des Typs der Faser, aus welcher die Kleidung hergestellt ist.

**[0010]** Die SPF-Einstufung eines Sonnenschutzmittels (Sonnencreme oder Kleidung) kann definiert werden als das Vielfache der Zeit, welche sich für eine durchschnittliche Person, die den Sonnenschutz trägt, bis zum Erleiden von Sonnenbrand bei durchschnittlicher Aussetzung gegenüber der Sonne ergibt. Wenn beispielsweise eine durchschnittliche Person normalerweise Sonnenbrand nach 30 Minuten unter Standardaussetzungsbedingungen erleiden würde, würde ein Sonnenschutzmittel mit einer SPF-Einstufung von 5 die Zeitspanne des Schutzes von 30 Minuten auf 2 Stunden und 30 Minuten verlängern. Für Leute, welche in besonders sonnigen Klimata leben, wo die mittleren Sonnenbrandzeiten minimal sind, z. B. nur 15 Minuten für eine durchschnittliche hellhäutige Person zur heißesten Zeit des Tages, sind SPF-Einstufungen von mindestens 20 für leichtgewich-

tige Kleidung erwünscht.

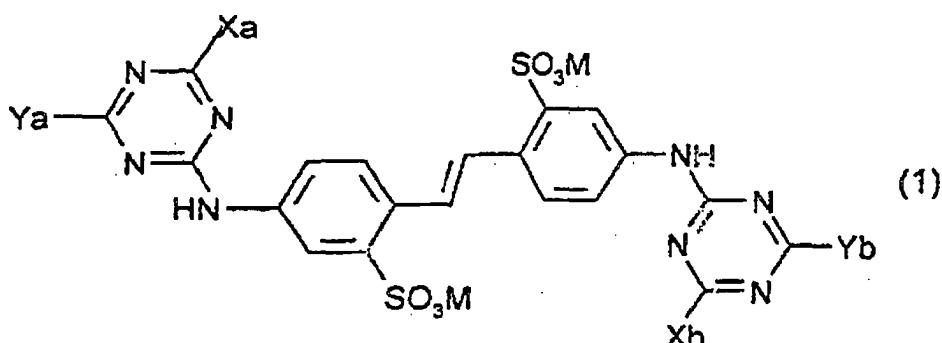
**[0011]** Es ist bereits bekannt, z. B. aus der WO-A-944515, dass die Anwendung von spezifischen Typen von UVA auf leichtgewichtigen Textilmaterialien im allgemeinen einen Anstieg in dem SPF-Wert der so behandelten Textilie hervorrufen kann. Der Anstieg in dem SPF-Wert, welcher dadurch erreicht wird, ist jedoch relativ bescheiden.

**[0012]** Die Verwendung von fluoreszierenden Weißmachern (FWAs) zur Bewirkung eines Anstiegs in dem SPF-Wert von Textilien wurde ebenso vorgeschlagen. Die meisten FWAs sind jedoch nur im Absorbieren von Strahlung in dem UV-A-Bereich wirksam. Bestimmte symmetrische FWAs wurden in der EP-A-728,749 offenbart, welche Strahlung sowohl in den UV-A als auch UV-B-Bereichen absorbieren und den damit behandelten Textilfasermaterialien stark verbesserte SPF-Faktoren verleihen.

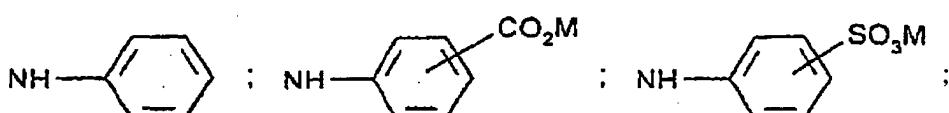
**[0013]** In den Chem. Abstracts, 1962, 12913a (Japan 14,728) werden bestimmte FWAs beschrieben. Allerdings weisen diese bekannten Verbindungen keine UV-B-absorbierenden Eigenschaften auf, sodass sie nicht zum Verleihen von nützlichen SPF-Faktoren bei mit ihnen behandelten Textilmaterialien in der Lage sind.

**[0014]** Bestimmte neue asymmetrische Stilben-UV-Absorber-Verbindungen wurden nun gefunden, welche im Vergleich zu bekannten symmetrischen Stilben-UV-Absorber-Verbindungen leicht zu formulieren sind und welche den mit ihnen behandelten Textilmaterialien ausgezeichnete Weißheitsgrade als auch SPF-Faktoren verleihen.

**[0015]** Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt eine asymmetrische Verbindung mit der Formel zur Verfügung:



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein aus einem Amin gebildetes Kation ist; Xa und Xb dieselben oder unterschiedlich sind und jeweils  $\text{NH}_2$ ;  $\text{NH}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})$ ;  $\text{N}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})_2$ ;  $\text{NH}(\text{C}_2\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxyalkyl})$ ;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ; eine Gruppe  $\text{NH-Z-NR}_1\text{R}_2$ , worin Z  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{14}\text{-Alkylen}$  oder wahlweise substituiertes Arylen ist und  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  dieselben oder unterschiedlich sind und jeweils  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$  darstellen oder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie jeweils gebunden sind, einen Morphin-, Piperidin- oder Piperazin-Ring bilden; einen Aminosäurerest;  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ ; hydroxysubstituiertes  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ ;

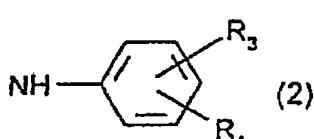


oder



darstellen; und

Ya und Yb dieselben oder unterschiedlich sind und jeweils eine substituierte Aminogruppe mit sowohl UVA- als auch UVB-absorbierenden Eigenschaften darstellen, vorzugsweise eine Gruppe mit der Formel:



worin  $R_3$  CN;  $\text{SO}_2R_5$ , worin  $R_5$   $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl,  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkoxy,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})$ ,  $N(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})_2$ ,  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy oder hydroxysubstituiertes  $C_2\text{-}C_4$ -Alkoxy darstellt;  $\text{COR}_5$ , worin  $R_5$  dessen vorstehende Bedeutung aufweist; COOM, worin M dessen vorstehende Bedeutung aufweist, oder  $\text{NHCOR}_5$ , worin  $R_5$  dessen vorstehende Bedeutung aufweist, ist und

$R_4$  dieselbe Bedeutung wie  $R_3$  aufweist oder H, OH,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl oder  $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy darstellt;

und eines von Xa und Xb zu einem von Ya und Yb identisch sein kann, unter der Voraussetzung, dass eines von Xa und Xb von dem anderen unterschiedlich ist und/oder eines von Ya und Yb von dem anderen unterschiedlich ist, unter der weiteren Voraussetzung, dass eines oder mehrere von Xa, Xb und  $R_5 \text{ NH}(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})$ ,  $\text{NH}(C_2\text{-}C_4\text{-Alkoxyalkyl})$  sind oder eines oder mehrere von Xa, Xb und  $R_5 N(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})_2$ -Gruppen sind.

**[0016]** Vorzugsweise ist M Wasserstoff, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- $C_1\text{-}C_4$ -alkylammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- $C_1\text{-}C_4$ -Hydroxyalkylammonium oder Ammonium, welches mit einer Mischung von  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl- und  $C_1\text{-}C_4$ -Hydroxyalkylgruppen di- oder trisubstituiert ist. Vorzugsweise ist M jeweils Natrium.

**[0017]** Wenn eines oder mehrere von Xa, Xb und  $R_5 \text{ NH}(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})$  sind, stellen Beispiele solcher Gruppen NH-Ethyl-, NH-n-Propyl-, NH-Isopropyl-, NH-n-Butyl- und insbesondere NH-Methyl-Gruppen dar.

**[0018]** Wenn eines oder mehrere von Xa und Xb  $\text{NH}(C_2\text{-}C_4\text{-Alkoxyalkyl})$  sind, stellen Beispiele solcher Gruppen Ethoxyethyl, Methoxypropyl und insbesondere Methoxyethyl dar.

**[0019]** Wenn eines oder mehrere von Xa, Xb und  $R_5 N(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})_2$  sind, stellen Beispiele solcher Gruppen  $N(\text{Ethyl})_2$ -,  $N(\text{n-Propyl})_2$ -,  $N(\text{Isopropyl})_2$ -,  $N(\text{n-Butyl})_2$ - und insbesondere  $N(\text{Methyl})_2$ -Gruppen dar.

**[0020]** Wenn eines oder beide von Xa und Xb eine Gruppe  $\text{NH-Z-NR}_1R_2$  ist/sind, umfassen  $C_2\text{-}C_{14}$ -Alkylengruppen Z beispielsweise Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen-, 1,6-Hexylen-, 1,8-Octylen-, 1,10-Decylen-, 1,12-Dodecyl- und 1,14-Tetradecylengruppen. Bevorzugt sind  $C_2\text{-}C_6$ -Alkylengruppen Z, am meisten bevorzugt ist die 1,3-Propylengruppe. Wahlweise substituiertes Arylen Z umfasst die Naphthylen- und vorzugsweise die Phenylengruppe. Das wahlweise substituierte Arylen Z kann mit ein oder mehreren  $C_1\text{-}C_4$ -Alkylgruppen,  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkylgruppen substituiert sein.  $R_1$  und  $R_2$  können beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Octyl- und n-Dodecylgruppen, vorzugsweise Methyl- oder Ethylgruppen, sein.

**[0021]** Ein Aminosäurerest Xa und/oder Xb weist die Formel  $-\text{NH-CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{R}_5$  auf, worin  $R_5$  Wasserstoff oder eine Gruppe mit der Formel  $-\text{CHR}_7\text{R}_8$  ist, worin  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl, wahlweise substituiert durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus Hydroxy, Thio, Methylthio, Amino, Carboxy, Sulfo, Phenyl, 4-Hydroxyphenyl, 3,5-Diod-4-hydroxyphenyl,  $\beta$ -Indolyl,  $\beta$ -Imidazolyl und  $\text{NH=C}(\text{NH}_2)\text{NH}-$ , sind.

**[0022]** Spezifische Beispiele für Aminosäuren, von denen solche bevorzugten Aminosäurereste Xa und/oder Xb abgeleitet sind, umfassen Glycin, Alanin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diiodtyrosin, Tryptophan ( $\beta$ -Indolylalanin), Histidin ( $\beta$ -Imidazolylalanin),  $\alpha$ -Aminobuttersäure, Methionin, Valin ( $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure), Norvalin, Leucin ( $\alpha$ -Aminoisocapronsäure), Isoleucin ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methylvaleriansäure), Norleucin ( $\alpha$ -Amino-n-capronsäure), Arginin, Ornithin ( $\alpha,\delta$ -Diaminovaleriansäure), Lysin ( $\alpha,\varepsilon$ -Diamino-capronsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure ( $\alpha$ -Aminoglutsäure), Threonin, Hydroxyglutaminsäure und Taurin, oder eine Mischung oder ein optisches Isomer davon. Unter diesen Aminosäuren, von denen solche bevorzugten Aminosäurereste Xa und/oder Xb abgeleitet sind, sind Sarcosin, Taurin, Glutaminsäure und Asparaginsäure besonders bevorzugt.

**[0023]** Ein weiterhin bevorzugtes Beispiel einer Aminosäure, von der ein Aminosäurerest Xa und/oder Xb abgeleitet sein kann, ist Iminodiessigsäure.

**[0024]** Andere weniger bevorzugte Beispiele für Aminosäuren, von denen Aminosäurereste Xa und/oder Xb abgeleitet sein können, umfassend Cystin, Lanthionin, Prolin und Hydroxyprolin.

**[0025]** Ein  $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxyrest Xa und/oder Xb,  $R_4$  oder  $R_5$  können beispielsweise der Ethoxy-, n-Propoxy-, Iso-propoxy-, n-Butoxy- oder insbesondere der Methoxy-Rest sein.

**[0026]** Eine hydroxysubstituierte  $C_2\text{-}C_4$ -Alkoxygruppe Xa und/oder Xb oder  $R_5$  können beispielsweise die 2-Hydroxyethoxy-, 3-Hydroxypropoxy- oder 4-Hydroxybutoxygruppe sein.

**[0027]** Eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe R<sub>4</sub> kann beispielsweise die Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- oder insbesondere die Methylgruppe sein.

**[0028]** Bevorzugte asymmetrische Verbindungen der Formel (1) sind jene, worin X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub> dieselben sind und Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> unterschiedlich sind; und jene, worin Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> dieselben sind und X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub> unterschiedlich sind.

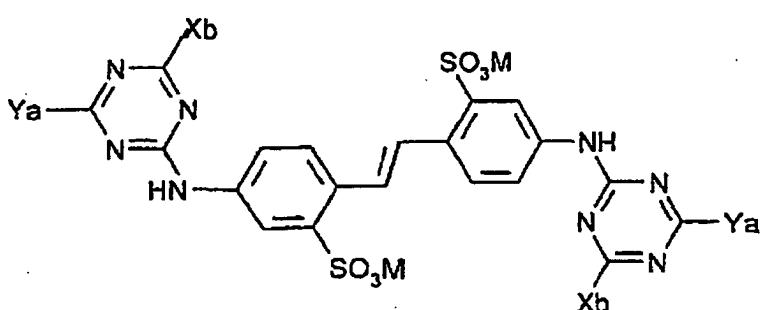
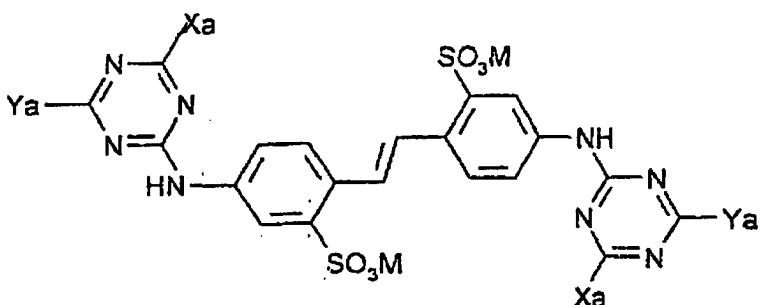
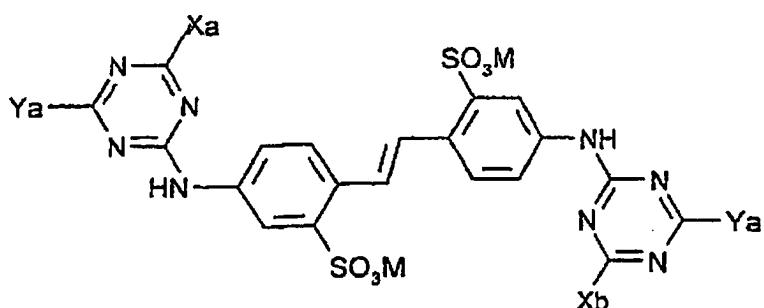
**[0029]** In den Gruppen Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> der Formel (2) befinden sich die Substituenten R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in den 2- und 4-Positionen relativ zu dem NH-Substituenten.

**[0030]** Vorzugsweise ist in den Gruppen Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> der Formel (2) R<sub>3</sub> CN; SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, worin R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder hydroxysubstituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist; COR<sub>5</sub>, worin R<sub>5</sub> dessen vorstehende Bedeutung aufweist; COOM, worin M dessen vorstehende Bedeutung aufweist, oder NHCOR<sub>5</sub>, worin R<sub>5</sub> dessen vorstehende Bedeutung aufweist, und R<sub>4</sub> ist Wasserstoff.

**[0031]** Die asymmetrischen Verbindungen der Formel (1) können durch Umsetzen unter bekannten Reaktionsbedingungen von Cyanurchlorid nacheinander in jeder gewünschten Reihenfolge mit einer jeden einer Aminostilbensulfonsäure, einer zur Einführung einer Gruppe X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub>, worin X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub> deren vorstehende Bedeutung aufweisen, fähigen Aminoverbindung und einer zur Einführung einer Gruppe Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub>, worin Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> deren vorstehende Bedeutung aufweisen, fähigen Verbindung hergestellt werden, unter der Voraussetzung, dass eines von X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub> sich von dem anderen unterscheidet und/oder eines von Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> sich von dem anderen unterscheidet. Alternativ können die asymmetrischen Verbindungen der Formel (1) als eine Mischung mit den analogen symmetrischen Verbindungen durch Umsetzung in einer Eintopfreaktion von Cyanurchlorid, einer Aminostilbensulfonsäure und den jeweiligen stöchiometrischen Mengen einer zur Einführung einer Gruppe X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub>, worin X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub> deren vorstehende Bedeutung aufweisen, fähigen Aminoverbindung und einer zur Einführung einer Gruppe Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub>, worin Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> deren vorstehende Bedeutung aufweisen, fähigen Verbindung erhalten werden.

**[0032]** Die Ausgangsmaterialien sind bekannte Verbindungen, welche leicht verfügbar sind.

**[0033]** Besonders bevorzugte asymmetrische Verbindungen der Formel (1) sind jene, welche in der Form einer Mischung mit den analogen symmetrischen Verbindungen durch Umsetzung in einer Eintopfreaktion der entsprechenden stöchiometrischen Mengen von Cyanurchlorid, einer jeden einer Aminostilbensulfonsäure, einer zur Einführung einer Gruppe X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub>, worin X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub> deren vorstehende Bedeutung aufweisen, fähigen Aminoverbindung und einer zur Einführung einer Gruppe Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub>, worin Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> deren vorstehende Bedeutung aufweisen, fähigen Verbindung erhalten werden. Wenn beispielsweise Y<sub>a</sub> und Y<sub>b</sub> dieselben sind und X<sub>a</sub> und X<sub>b</sub> sich unterscheiden, wird auf diese Weise eine Mischung der folgenden Verbindungen erhalten:



**[0034]** Die vorliegende Erfindung stellt ebenso in einem zweiten Aspekt ein Verfahren zur Verbesserung des SPF eines Textilfasermaterials zur 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).

**[0035]** Die Textilfasern, welche gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelt sind, können natürliche oder synthetische Fasern sowie Mischungen davon sein. Beispiele natürlicher Fasern umschließen pflanzliche Fasern, wie Baumwolle, Viskose, Flachs, Viskose bzw. Rayon oder Leinen, bevorzugt Baumwolle, und tierische Fasern, wie Wolle, Mohair, Kaschmir, Angora und Seide, bevorzugt Wolle. Synthetische Fasern umschließen Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern. Bevorzugte Textilfasern sind Baumwoll-, Polyamid- und Wollfasern.

**[0036]** Bevorzugt weisen die Textilfasern, welche gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelt werden, eine Dichte von weniger als 200 g/m<sup>2</sup> auf und sind vorher nicht in dunklen Schattierungen gefärbt worden.

**[0037]** Einige der Verbindungen der Formel (1), welche in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können nur geringfügig in Wasser löslich sein und können das Auftragen in dispergierter Form erfordern. Zu diesem Zweck können sie mit einem geeigneten Dispergierungsmittel, bequemerweise unter Verwendung von Quarzkügelchen und einem Impeller, bis auf eine Teilchengröße von 1 bis 2 µm gemahlen werden.

**[0038]** 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 Polyad-

dukts von 4 bis 40 Molen Ethylenoxid mit 1 Mol Phenol, oder Phosphorsäureester des Addukts von 6 bis 30 Molen Ethylenoxid mit 1 Mol 4-Nonylphenol, 1 Mol Dinonylphenol oder insbesondere mit 1 Mol an Verbindungen, welche durch die Zugabe von 1 bis 3 Molen Styrol zu 1 Mol Phenol hergestellt worden sind;

- Polystyrolsulfonate;
- Fettsäuretauride;
- Alkylierte Diphenyloxidmono- oder -disulfonate;
- Sulfonate von Polycarbonsäureestern;
- Additionsprodukte von 1 bis 60, bevorzugt 2 bis 30 Molen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid auf Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole, welche jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen, oder auf tri- bis hexavalente C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanole, wobei die Additionsprodukte in einen Säureester mit einer organischen Dicarbonsäure oder mit einer anorganischen mehrbasigen Säure umgewandelt worden sind;
- Ligninsulfonate; und insbesondere
- Formaldehydkondensationsprodukte, z. B. Kondensationsprodukte von Ligninsulfonaten und/oder Phenol und Formaldehyd; Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Kondensationsprodukte von Ditolyethersulfonaten und Formaldehyd; Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und/oder Naphthol- oder Naphthylaminsulfonsäuren und Formaldehyd; Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren und/oder sulfonierte Dihydroxydiphenylsulfon und Phenolen oder Cresolen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff; oder Kondensationsprodukte von Diphenyloxid-Disulfonsäure-Derivaten mit Formaldehyd.

**[0039]** In Abhängigkeit des Typs der Verbindung der Formel (1), welche verwendet wird, kann es von Vorteil sein, die Behandlung in einem neutralen, alkalischen oder sauren Bad durchzuführen. Das Verfahren wird normalerweise im Temperaturbereich von 20 bis 140°C durchgeführt, beispielsweise beim oder in der Nähe des Siedepunkts des wässrigen Bades, z. B. bei ungefähr 90°C.

**[0040]** Lösungen der Verbindungen der Formel (1) oder deren Emulsionen in organischen Lösungsmitteln können ebenso verwendet werden in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung. Beispielsweise können die so genannten Lösungsmittelfarbgebungs- (Klotzthermofixauftragung) oder Ausziehfarbgebungsverfahren (exhaust dyeing methods) in Farbgebungsmaschinen verwendet werden.

**[0041]** Wenn das Verfahren der vorliegenden Erfindung mit einem Textilbehandlungs- oder Ausrüstungs- bzw. Appretur-Verfahren kombiniert ist, kann eine solche kombinierte Behandlung vorteilhafterweise unter Verwendung geeigneter stabiler Zubereitungen durchgeführt werden, welche die Verbindung der Formel (1) in einer Konzentration derart enthalten, dass die gewünschte SPF-Verbesserung erreicht wird.

**[0042]** In bestimmten Fällen kann die Verbindung der Formel (1) durch eine Nachbehandlung vollständig wirksam gemacht werden. Dieses kann eine chemische Behandlung, wie eine Behandlung mit einer Säure, eine thermische Behandlung oder eine kombinierte thermische/chemische Behandlung umfassen.

**[0043]** Es ist oftmals von Vorteil, die Verbindung der Formel (1) in Mischung mit einem Hilfsmittel oder Streckungsmittel, wie wasserfreiem Natriumsulfat, Natriumsulfatdecahydrat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, einem Alkalimetallphosphat, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat oder Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat, oder einem Alkalimetallsilikat, wie Natriumsilikat, zu verwenden.

**[0044]** Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (1) kann ein geringer Anteil einer oder mehrerer Hilfsstoffe ebenso in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Beispiele solcher Hilfsstoffe umschließen Emulgatoren, Duftstoffe, farbgebende Farbstoffe, Trübungsmittel, weitere fluoreszierende Weißmacher, Bakterizide, nichtionische Tenside, gewebepflegende Bestandteile, insbesondere Gewebeweichmacher, schmutzablösende oder schmutzabweisende Bestandteile oder wasserfest machende Mittel, Antigelierungsmittel, wie Nitrite oder Nitrate von Alkalimetallen, insbesondere Natriumnitrat, und Korrosionsinhibitoren, wie Natriumsilikat.

**[0045]** Die Menge einer jeden dieser wahlweisen Hilfsmittel sollte 1% nicht übersteigen und sollte bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 1% bezogen auf das Gewicht der behandelten Faser liegen.

**[0046]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhöht zusätzlich zur Bereitstellung eines Hautschutzes ebenso die Nutzungsdauer eines wahlweise gefärbten Textilartikels, welcher gemäß der vorliegenden Erfindung behandelt ist. Insbesondere kann die Reißfestigkeit und/oder die Lichtbeständigkeit des behandelten Textilfasermaterials verbessert werden.

**[0047]** Die vorliegende Erfindung stellt ebenso ein Textilgewebe zur Verfügung, welches aus einer gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelten Faser hergestellt ist, sowie einen Kleidungsartikel, welcher aus diesem Gewebe gebildet ist.

**[0048]** Solche Textilgewebe und Kleidungsartikel, welche aus diesen Geweben 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 hat.

**[0049]** Das Behandlungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann ebenso durch Waschen des Textilfasermaterials mit einem Waschmittel durchgeführt werden, welches mindestens eine Verbindung der Formel (1) enthält, wodurch dem Fasermaterial, welches auf diese Art und Weise gewaschen ist, ein ausgezeichneter Sonnenschutzfaktor verliehen wird.

**[0050]** Die Waschmittelbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt durch Waschen des Textilfasermaterials mindestens einmal mit einer Waschmittelzusammensetzung bzw. Detergenszusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100°C, insbesondere von 15 bis 60°C, bewirkt.

**[0051]** Die verwendete Waschmittelzusammensetzung/Detergenszusammensetzung umfasst bevorzugt:

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

**[0052]** Die Waschmittelzusammensetzungen/Detergenszusammensetzungen sind ebenso neu und bilden als solche einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung.

**[0053]** Das Waschmittel kann als ein Feststoff, als eine wässrige Flüssigkeit, umfassend 5–50%, bevorzugt 10–35%, Wasser, oder als ein nichtwässriges flüssiges Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5%, bevorzugt 0–1 Gew.-%, Wasser, auf der Basis einer Suspension eines Builders in einem nichtionischen Tensid, wie z. B. in der GB-A-2158454 beschrieben, formuliert sein.

**[0054]** Die anionische Tensidkomponente kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylattensid oder eine Mischung dieser sein.

**[0055]** Bevorzugte Sulfate sind Alkylsulfate mit 12–22 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest, wahlweise in Kombination mit Alkylethoxysulfaten mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest.

**[0056]** Bevorzugte Sulfonate umschließen Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest.

**[0057]** In jedem Fall ist das Kation bevorzugt ein Alkalimetall, insbesondere Natrium.

**[0058]** Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel R-CO(R<sup>1</sup>)CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>, worin R ein Alkyl oder Alkenyl mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in dem Alkyl- oder Alkenylrest ist, R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt und M<sup>1</sup> ein Alkalimetall ist.

**[0059]** Die nichtionische Tensidkomponente kann z. B. ein Kondensat von Ethylenoxid mit einem primären C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohol mit 3 bis 8 Molen Ethylenoxid pro Mol sein.

**[0060]** Die Builderkomponente kann ein Alkalimetallphosphat, insbesondere ein Tripolyphosphat; ein Carbonat oder Bicarbonat, insbesondere die Natriumsalze davon; ein Silikat oder Disilikat; ein Aluminosilikat; ein Polycarboxylat; eine Polycarbonsäure; ein organisches Phosphonat; oder ein Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonat); oder eine Mischung dieser darstellen.

**[0061]** Bevorzugte Silikate sind kristalline Natriumschichtsilikate der Formel NaHSi<sub>m</sub>O<sub>2m+1</sub>·pH<sub>2</sub>O oder Na<sub>2</sub>Si<sub>m</sub>O<sub>2m+1</sub>·pH<sub>2</sub>O, worin m eine Zahl von 1,9 bis 4 darstellt und p 0 bis 20 ist.

**[0062]** Bevorzugte Aluminosilikate sind die kommerziell erhältlichen synthetischen Materialien, welche als Zeolithe A, B, X und HS bezeichnet werden, sowie Mischungen von diesen. Zeolith A ist bevorzugt.

**[0063]** Bevorzugte Polycarboxylate umschließen Hydroxypolycarboxylate, insbesondere Citrate, Polyacrylate und deren Copolymeren mit Maleinsäureanhydrid.

**[0064]** Bevorzugte Polycarbonsäuren umschließen Nitrilotriessigsäure und Ethyldiamintetraessigsäure.

**[0065]** Bevorzugte organische Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallethan-1-hydroxydiphosphonate, Nitrilotrimethylenphosphonate, Ethyldiamintetramethylenphosphonate und Diethylentriaminpentamethylenphosphonate.

**[0066]** Die Peroxidkomponente kann eine jede organische oder anorganische Peroxidverbindung sein, wie sie in der Literatur beschrieben ist oder auf dem Markt erhältlich ist, welche Textilien bei konventionellen Waschtemperaturen bleicht, z. B. bei Temperaturen in dem Bereich von 5°C bis 90°C. Insbesondere sind die organischen Peroxide, beispielsweise Monoperoxide oder Polyperoxyde mit Alkylketten von mindestens 3, bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatomen; insbesondere Diperoxydicarboxylate mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Diperoxyperazelate, Diperoxypersebacate, Diperoxyphthalate und/oder Diperoxydodecanoate, insbesondere deren korrespondierende freie Säuren, von Interesse. Es ist jedoch bevorzugt, sehr aktive anorganische Peroxide, wie Persulfate, Perborate und/oder Percarbonate, 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 Tetraacetylethyldiamin oder Nonoyloxybenzolsulfonat, aktiviert. Bleichkatalysatoren, welche zugesetzt werden können, umschließen z. B. enzymatische Peroxidvorstufen und/oder Metallkomplexe. Bevorzugte Metallkomplexe sind Mangan- oder Eisenkomplexe, wie Mangan- oder Eisenphthalocyanine, oder die Komplexe, welche in der EP-A-0 509 787 beschrieben sind.

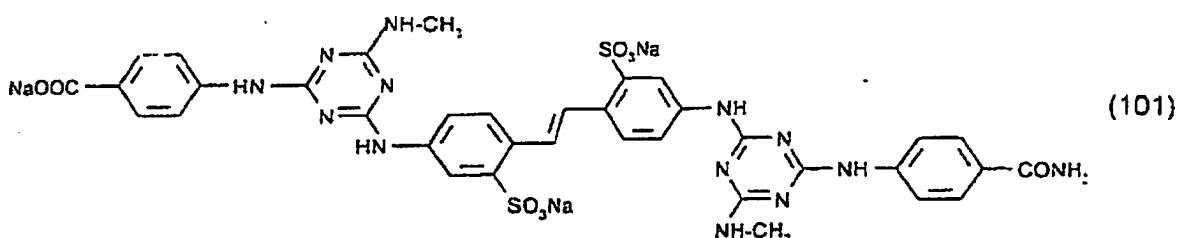
**[0067]** Die verwendeten Waschmittel/Detergenzien enthalten gewöhnlicherweise ein oder mehrere Hilfsmittel, wie schmutzsuspendierende Mittel, beispielsweise Natriumcarboxymethylcellulose; Salze zum Einstellen des pH, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallsilikate; Schaumregulatoren, beispielsweise Seife; Salze zum Einstellen der Sprühwäschereigenschaften, beispielsweise Natriumsulfat; Duftstoffe; und ebenso, wenn geeignet, antistatische sowie weichmachende Mittel, wie Smektit-Tone; Enzyme, wie Amylasen und Proteasen; Photobleichmittel; Pigmente; und/oder Farbtönungsmittel. Diese Bestandteile sollten natürlich gegenüber jedem Bleichsystem, welches eingesetzt wird, stabil sein.

**[0068]** Es wurde ebenso herausgefunden, dass die Verbindungen der Formel (I) nützlich sind zum fluoreszierenden Weißmachen von Textilmaterialien, in welchem Zusammenhang Polyamide, Wolle und Baumwolle besonders herausgehoben werden sollten, und von Papier.

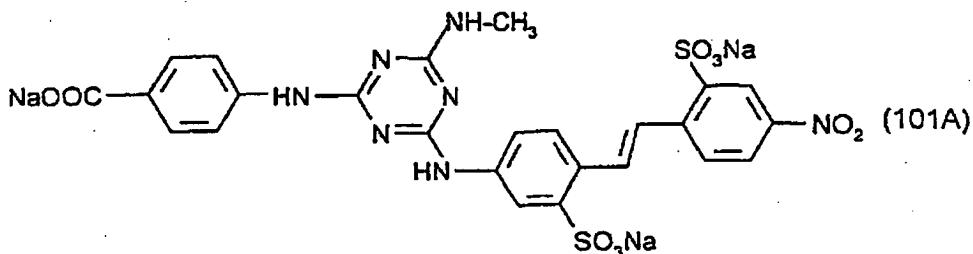
**[0069]** Die asymmetrischen Verbindungen der Formel (1) bieten verschiedene Vorteile im Vergleich zu ihren symmetrischen Analoga: da mehr Substituenten in dem Molekül vorliegen, können die Auftragungs- bzw. Anwendungseigenschaften der korrespondierenden symmetrischen Analoga kombiniert oder sogar verbessert werden; die asymmetrischen Verbindungen der Formel (1) lösen sich leichter und zu einem größeren Ausmaß als die korrespondierenden symmetrischen Analoga in Wasser; und da der Farbton und die Affinität von dem Substituententyp abhängen, verleiht die Tatsache, dass asymmetrische Verbindungen der Formel (1) drei unterschiedliche Substituenten enthalten, der Modifizierung einer jeder dieser wichtigen Eigenschaften einen größeren Spielraum.

**[0070]** Die folgenden Beispiele verdeutlichen die vorliegende Erfindung weiter.

#### Beispiel 1



- A) Es werden 8 g (20 mmol) 4-Amino-4'-nitro-2,2'-stilbendisulfonsäure in 90 ml Wasser und 20 ml einer 1 M wässrigen Sodalösung bei 0°C unter Bildung der Lösung A gelöst.
- B) Es werden 3,7 g (20 mmol) Cyanurchlorid in 20 ml Aceton gelöst und in 20 ml Eiswasser geschüttet. Zu dieser Mischung wird anschließend bei 0°C innerhalb von 15 Minuten die Lösung A gegeben. Der pH der so erhaltenen Mischung wird anschließend auf 7 durch Zugabe von 10 ml einer 1 M wässrigen Sodalösung eingestellt.
- C) Es werden 2,88 g (21 mmol) 4-Aminobenzoësäure in 10 ml Wasser und 10,5 ml 1 M wässriger Sodalösung gelöst. Diese Lösung wird anschließend zu der in Schritt B) erhaltenen Mischung bei 55°C zugesetzt, während der pH-Wert der Reaktion bei 8 bis 9 durch Zugabe von 10 ml 1 M wässriger Sodalösung gehalten wird. Nach zwei Stunden ist die 4-Aminobenzoësäure vollständig umgesetzt.
- D) Die Reaktionsmischung des Schritts C) wird mit 1,97 g (25 mmol) 40%iger Methylamin-Lösung im Wasser behandelt, und die so erhaltene Mischung wird gekocht, und nach der Zugabe von 10 ml 1 M wässriger Sodalösung wird die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden lang bei 55°C erwärmt. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird durch Ausfällen mit Isopropanol isoliert, wobei ein ziegelrotes Pulver mit der Formel erhalten wird:



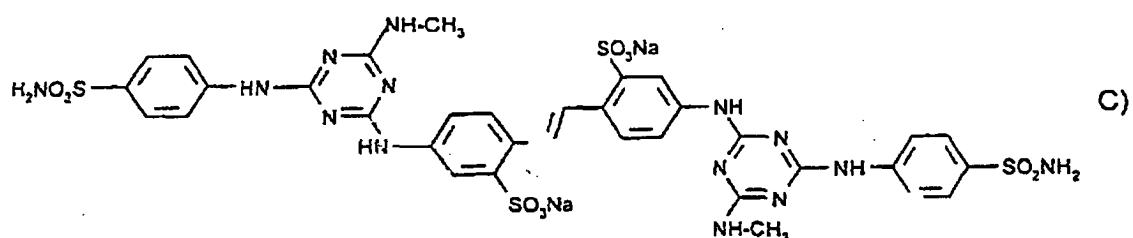
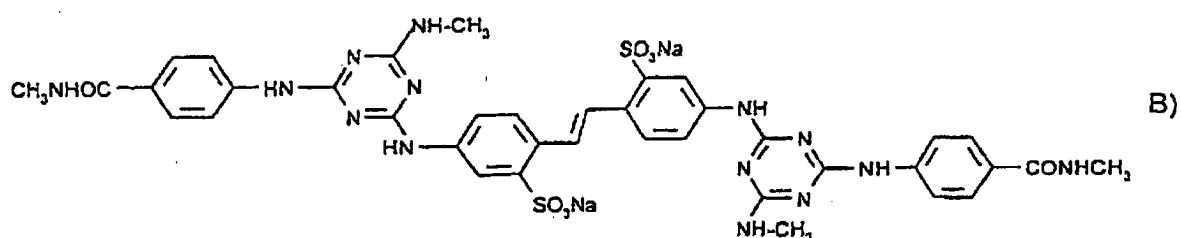
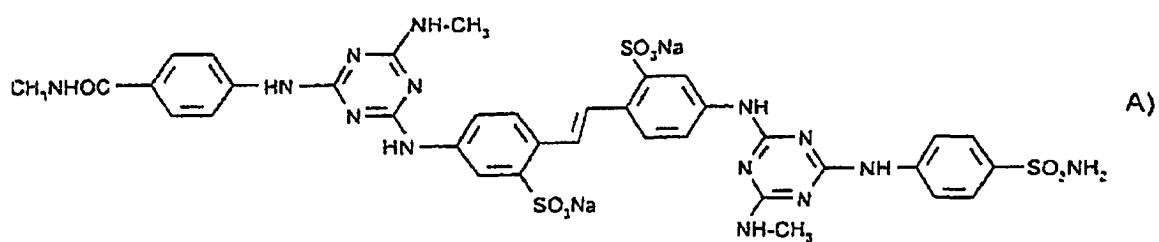
**[0071]** Um die Nitrogruppe in der Verbindung der Formel (101A) zu der entsprechenden Aminogruppe zu reduzieren, werden 23 g (max. 20 mmol) der feuchten Verbindung der Formel (101A) mit 9 g (150 mmol) Essigsäure und 21 g (376 mmol) Eisen umgesetzt. Die auf diese Weise erhaltene Aminoverbindung wird anschließend nacheinander mit weiterem Cyanurchlorid, wie in Schritt B) beschrieben; mit 4-Aminobenzamid, wie in Schritt C) beschrieben, allerdings unter Ersatz der darin verwendeten 4-Aminobenzoësäure durch 4-Aminobenzamid; und mit Methylamin, wie in Schritt D) beschrieben, umgesetzt. Das so erhaltene Produkt wird durch Aussalzen und Waschen mit wenig Wasser isoliert. Auf diese Weise wird die Verbindung der Formel (101) erhalten.

**[0072]** Die Elementaranalyse der Verbindung mit der Formel (101) und mit der empirischen Formel  $C_{36}H_{30}N_{13}O_9S_2Na_3 \cdot 7H_2O$  ergibt:

Ber.% C 41,26; H 4,23; N 17,38; S 6,11;  $H_2O$  12  
Gef.% C 41,34; H 4,32; N 17,18; S 5,91;  $H_2O$  11,1

## Beispiel 2

**[0073]** Es werden 19,3 g (100 mmol) Cyanurchlorid in einer Aceton-Wasser-Mischung gelöst, und diese Lösung wird mit 18,42 g (50 mmol) 2,2-Diaminostilben-4,4'-disulfonsäure bei einem pH von 5 bis 5,5 umgesetzt. Es werden 9,7 g (56 mmol) Sulfanilamid und 7,84 g (56 mmol) 4-Aminomethylbenzamid zugesetzt, und die Reaktionstemperatur wird auf 55°C erhöht. Der pH der Mischung wird anschließend auf 8 durch Zugabe von 1 M wässriger Sodalösung eingestellt, und die Mischung wird drei Stunden lang bei dieser Temperatur und diesem pH gerührt. Die Untersuchung des Reaktionsprodukts mittels HPLC zeigte, dass es aus drei Produkten besteht. Das Reaktionsprodukt wird mit 15 g (220 mmol) 40%iger wässriger Methylaminlösung behandelt, anschließend werden 50 ml 1 M wässrige Sodalösung zugesetzt, und die Mischung wird unter Rückfluss-Bedingungen drei Stunden lang erwärmt, bis die Reaktion vollständig ist. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird auf 100 ml aufkonzentriert und unter Rühren zu einer Chlorwasserstoffsäure-Aceton-Lösung gegeben. Es wird eine Mischung der freien Säuren erhalten, welche unter Vakuum filtriert und mit Aceton gewaschen wird. Der Filterkuchen wird in Ethanol-Wasser dispergiert, und der pH wird auf 8,5 eingestellt. Die Mischung wird anschließend zur Trockne eingedampft. Nach dem Trocknen werden 53 g (88% der Theorie) eines gemischten Produkts (102) erhalten, welches gemäß der HPLC-Analyse die folgende Zusammensetzung aufweist:



**[0074]** Die entsprechenden Prozentanteile von A : B : C betragen gemäß HPLC 50 : 25 : 25. Folglich entspricht die Elementaranalyse der Formel A).

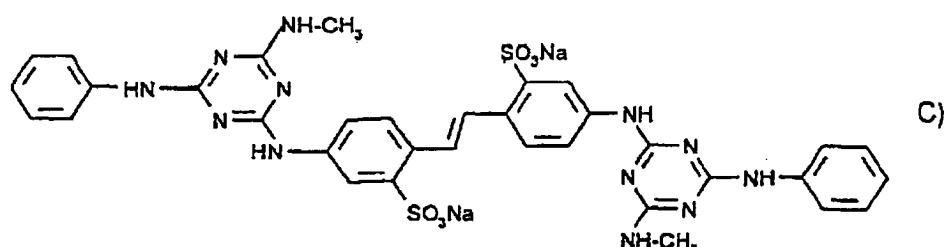
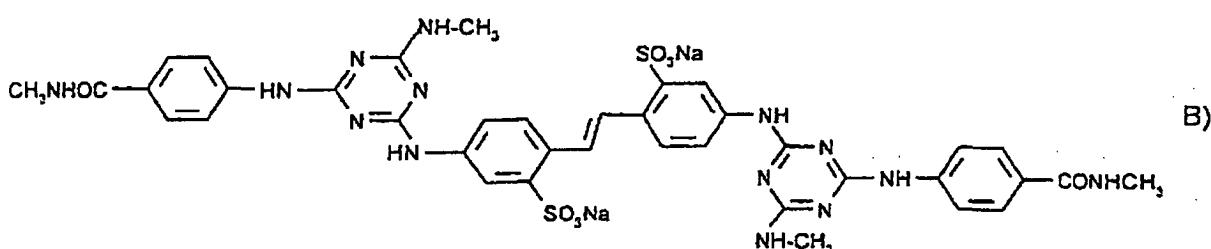
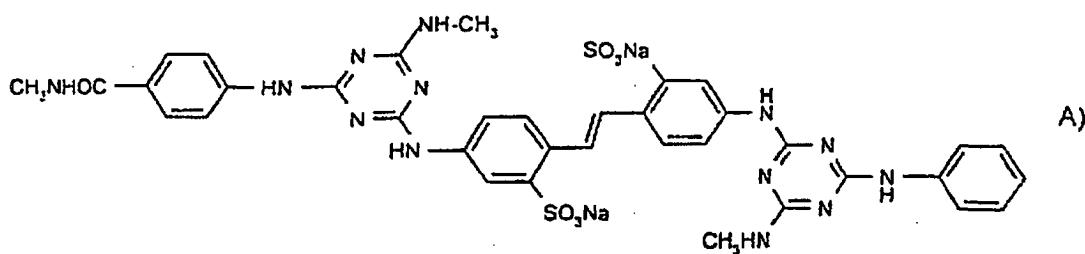
**[0075]** Die Elementaranalyse der Mischung (102) der Verbindung mit der entsprechenden Formel A), B) oder C) und mit der empirischen Formel  $C_{36}H_{34}N_{14}O_9S_3Na_2 \cdot 1NaCl \cdot 11H_2O$  ergibt:

Ber.% C 36,14; H 4,64; N 16,2; S 7,97; Cl 2,93  
Gef.% C 35,93; H 4,77; N 16,12; S 7,99; Cl 2,90

### Beispiel 3

**[0076]** Das bei Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt, außer dass das darin verwendete Sulfanilamid durch die äquivalente Menge Anilin ersetzt wird.

**[0077]** Es wird ein gemischtes Produkt (103) erhalten, welches gemäß der HPLC-Analyse die folgende Zusammensetzung aufweist:

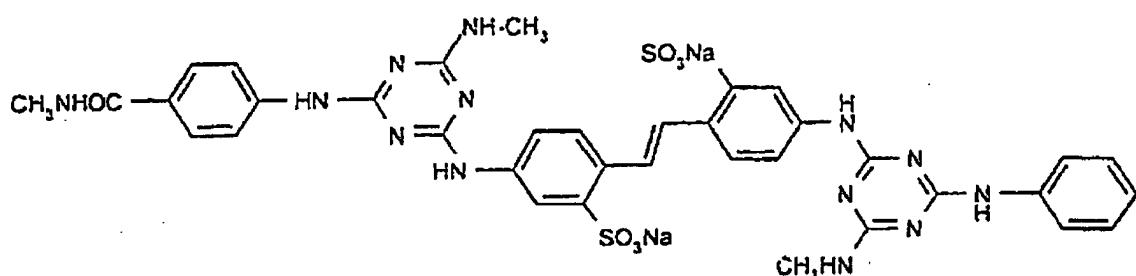


[0078] Die entsprechenden Prozentanteile von A : B : C betragen gemäß HPLC 50 : 25 : 25. Folglich entspricht die Elementaranalyse der Formel A).

[0079] Die Elementaranalyse der Mischung (103) der Verbindung mit der entsprechenden Formel A), B) oder C) und mit der empirischen Formel  $C_{36}H_{33}N_{13}O_7S_2Na_2 \cdot 10H_2O$  ergibt:

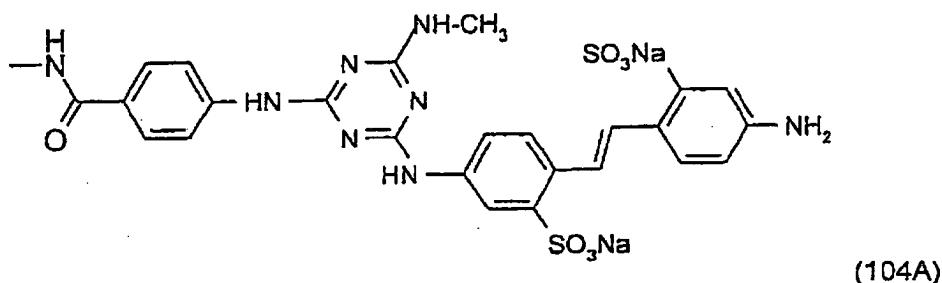
Ber.% C 41,62; H 5,10; N 17,49; S 5,88  
Gef.% C 41,62; H 5,14; N 17,52; S 6,17

#### Beispiel 4



(104)

[0080] Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden 3,8 g Cyanurchlorid in einer Aceton/Wasser-Mischung mit 8 g 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure gefolgt von 12 g 40%iger wässriger Methylanilin-Lösung umgesetzt. Die Reduktion der resultierenden Nitroverbindung mit 21 g Eisenpulver und 9 g Eisesig in 150 ml ergibt 8,2 g des intermediären Amins der Formel



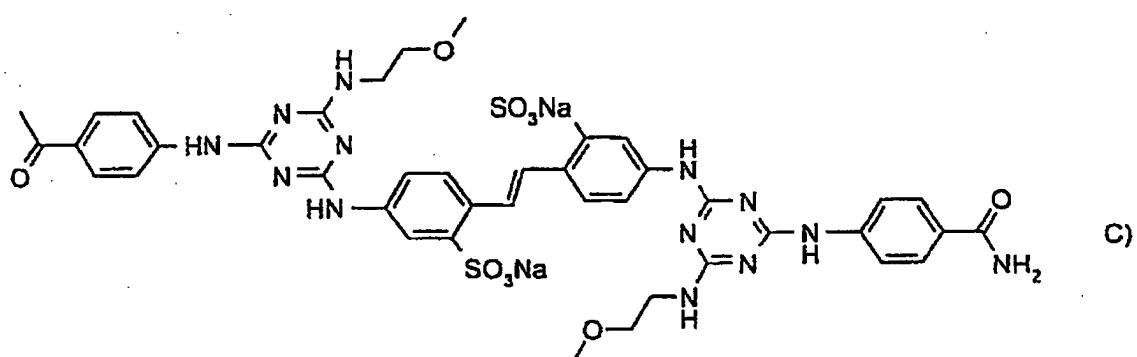
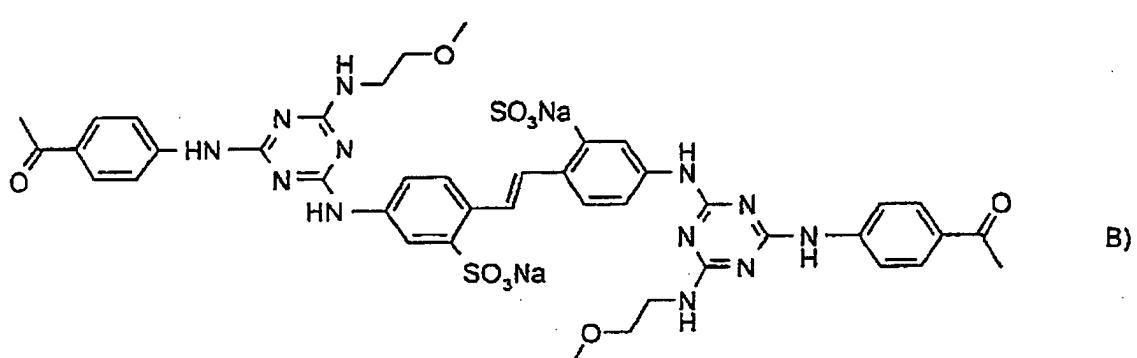
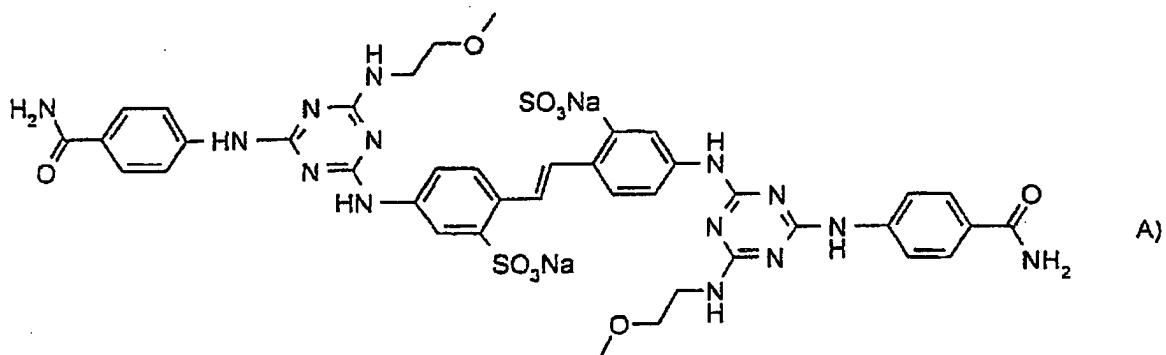
**[0081]** Die sukzessive Umsetzung dieser Verbindung mit Cyanurchlorid, Anilin und Methylamin in Aceton/Wasser gemäß dem in Beispiel 1D beschriebenen Verfahren ergibt die Verbindung (104) mit der folgenden Elementaranalyse:  $C_{36}H_{33}N_{13}O_7S_2Na_2 \cdot 10H_2O$

Ber.% C 41,62; H 5,10; N 17,49; S 5,88  
Gef.% C 41,62; H 5,14; N 17,52; S 6,17

#### Beispiel 5

**[0082]** Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt, außer dass das darin verwendete 4-Aminobenzamid durch die äquivalente Menge 4-Aminoacetophenon, das Sulfanilamid durch 4-Aminobenzamid und das Methylamin durch 2-Methoxyethylamin ersetzt wird.

**[0083]** Es wird ein gemischtes Produkt (105) erhalten, welches gemäß der HPLC-Analyse die folgende Zusammensetzung aufweist:



**[0084]** Die jeweiligen Prozentverhältnisse von A : B : C betragen gemäß HPLC 25 : 25 : 50. Folglich entspricht die Elementaranalyse der Formel A).

**[0085]** Die Elementaranalyse der Mischung (105) der Verbindung mit der jeweiligen Formel A), B) oder C) und mit der empirischen Formel  $C_{41}H_{41}N_{13}Na_2O_{10}S_2 \cdot 0,4NaCl$  und  $9,15H_2O$  ergibt:

Ber.% C 41,95; H 5,09; N 15,51; S 5,46; Cl 1,21; Wasser 14,03

Gef.% C 42,0; H 5,1; N 15,6; S 5,5; Cl 1,1; Wasser 14,05

**[0086]** Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, allerdings unter Substitution der 4-Aminobenzoësäure, Methylamin und 4-Aminobenzamid durch äquimolare Mengen der entsprechenden Amine, können die Verbindungen der Formel (3) in der folgenden Tabelle 1 ebenso erhalten werden.

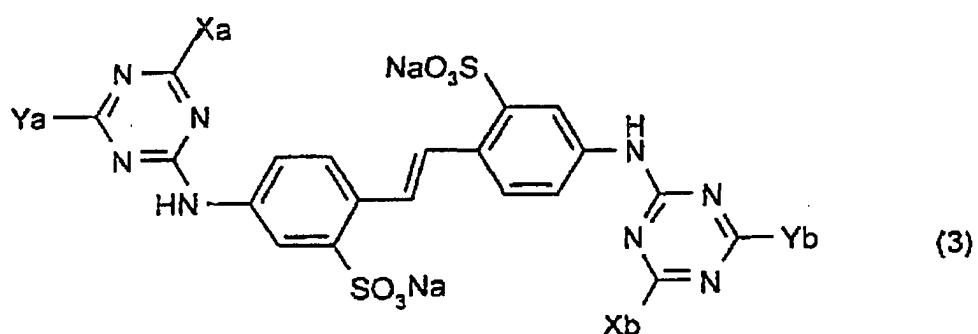


Tabelle 1

Verbindung	Xa	Xb	Ya	Yb
(106)	$\text{CH}_3\text{NH}$	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$		
(107)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$		

(108)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	CH <sub>3</sub> NH		
(109)	HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> NH		
(110)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH		
(111)	CH <sub>3</sub> NH			
(112)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>3</sub> NH		

**[0087]** Durch Wiederholen des in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrens unter Verwendung der entsprechenden Amine können Mischungen der obigen Verbindung (106)–(112) zusammen mit den korrespondierenden symmetrischen Derivaten erhalten werden.

#### Beispiel 6

**[0088]** Ein Standard-(ECE) Waschpulver wird aus den folgenden Komponenten in den angegebenen Verhältnissen (Gew.-%) hergestellt:

8,0%	Natrium(C <sub>11,5</sub> )alkylbenzolsulfonat
2,9%	Talgalkoholtetradecanethylenglykolether (14 Mole EO)
3,5%	Natriumseife
43,8%	Natriumtripolyphosphat
7,5%	Natriumsilikat
1,9%	Magnesiumsilikat
1,2%	Carboxymethylcellulose
0,2%	EDTA
21,2%	Natriumsulfat
0 oder 0,2%	Verbindung (103) und Wasser auf 100%

**[0089]** Es werden 5 g gebleichtes Baumwollgewebe in einer Waschlauge, welche 4 g/l des obigen Waschpulvers und Wasser (Laugenverhältnis 1 : 20) enthält, bei 40°C in einem Linitest-Apparat 15 Minuten lang gewaschen und anschließend gespült, geschleudert und bei 160°C gebügelt. Das Waschverfahren wird jeweils dreimal und zehnmal wiederholt.

**[0090]** Nach dem dritten und zehnten Waschgang wird die Weißheit der gewaschenen Proben unter Verwendung eines DCI/SF 500-Spektrophotometers gemäß der Ganz-Methode bestimmt. Die Ganz-Methode wird definiert in dem Ciba-Geigy-Review, 1973/1 und ebenso in dem Artikel "Whiteness Measurement", ISCC Conference on Fluorescence und den "Colorimetry of Fluorescent Materials", Williamsburg, Februar 1972, veröffentlicht in dem Journal of Color and Appearance, 1, No. 5 (1972), beschrieben. Der Sonnenschutzfaktor (SPF) wird durch Messen des UV-Lichts, welches durch die Probe durchgelassen wird, unter Verwendung eines Doppelgitter-Spektrophotometers, ausgestattet mit einer Ulbrichtschüssel, bestimmt. Die Berechnung des SPF wird wie beschrieben von B. L. Diffey und J. Robson in J. Soc. Cosm. Chem. 40 (1989), Seiten 130–131, durchgeführt.

**[0091]** Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

Beispiel	Test-Verbindung	SPF	W	
		10 Waschgänge	3 Waschgänge	10 Waschgänge
-	keine (Kontrolle)	3	72	75
4	Verbindung (103)	20	218	234

**[0092]** Im Vergleich mit dem Kontrollexperiment sind die SPF-Werte, welche gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden, 6- bis 7-mal höher.

Beispiel 7

**[0093]** Eine wässrige Bleichlauge mit einem Laugenverhältnis von 1 : 40 (entionisiertes Wasser) wird formuliert, welche 0,025, 0,05, 0,1 oder 0,2 Gew.-% eines fluoreszierenden Testweißmachers; 5 ml/l einer 10%igen Lösung von Ultravon EL; 20 ml/l einer 3%igen Lösung von NaOH; 5 ml/l einer 10%igen Lösung von Tinoclarit GS; und 3 ml/l einer 35%igen Wasserstoffperoxidlösung enthält.

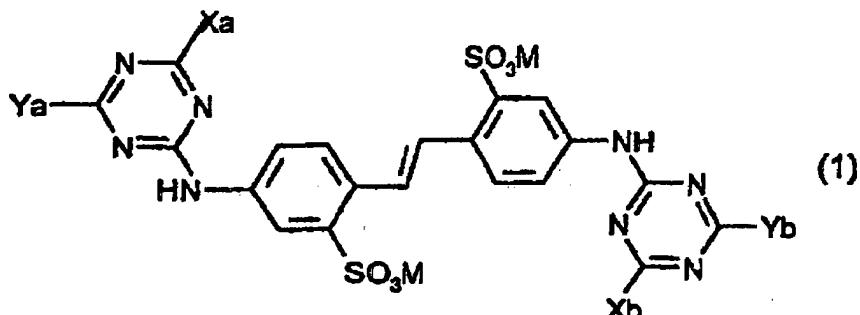
**[0094]** Eine gebleichte Baumwollprobe wird in die Bleichlauge getaucht, und die Lauge wird auf 85°C 30 Minuten lang erwärmt, 60 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten und anschließend von 85°C auf 40°C innerhalb von 20 Minuten abgekühlt. Der Abbaugrad des fluoreszierenden Testweißmachers auf dem Baumwollsubstrat wird anschließend durch Messung der Ganz-Weißheit einer jeder behandelten Baumwollprobe bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

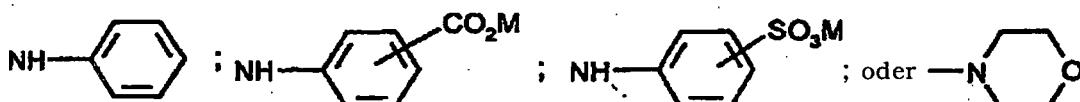
Beispiel	Test FWA	Ganz-Weißheit/Konzentration FWA			
		0,025%	0,05%	0,1%	0,2%
5	Verbindung 102	208	223	239	242

## Patentansprüche

1. Asymmetrische Verbindung mit der Formel:

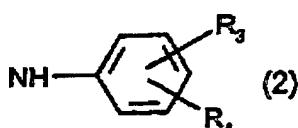


worin M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein aus einem Amin gebildetes Kation ist; Xa und Xb dieselben oder unterschiedlich sind und jeweils  $\text{NH}_2$ ;  $\text{NH}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})$ ;  $\text{N}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})_2$ ;  $\text{NH}(\text{C}_2\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxyalkyl})$ ;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ; eine Gruppe  $\text{NH-Z-NR}_1\text{R}_2$ , worin Z  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{14}\text{-Alkylen}$  oder Arylen, welches mit einer oder mehreren  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkylgruppen}$  substituiert sein kann, ist und  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  dieselben oder unterschiedlich sind und jeweils  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$  darstellen oder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie jeweils gebunden sind, einen Morphin-, Piperidin- oder Piperazinring bilden; einen Aminosäurerest mit der Formel  $-\text{NH-CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{-R}_6$ , worin  $\text{R}_6$  Wasserstoff oder eine Gruppe mit der Formel  $-\text{CHR}_7\text{R}_8$  ist, worin  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$ , wahlweise substituiert durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus Hydroxy, Thio, Methylthio, Amino, Carboxy, Sulfo, Phenyl, 4-Hydroxyphenyl, 3,5-Diod-4-hydroxyphenyl,  $\beta$ -Indolyl,  $\beta$ -Imidazolyl und  $\text{NH=C}(\text{NH}_2)\text{NH-}$  sind;  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ ; hydroxysubstituiertes  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxyl}$ ;



darstellen; und

Ya und Yb dieselben oder unterschiedlich sind und jeweils eine substituierte Aminogruppe mit sowohl WA- als auch UVB-absorbierenden Eigenschaften darstellen, und worin eines von Xa und Xb zu einem von Ya und Yb identisch sein kann, unter der Voraussetzung, dass eines von Xa und Xb von dem anderen unterschiedlich ist und/oder eines von Ya und Yb von dem anderen unterschiedlich ist, wobei Ya und Yb jeweils eine Gruppe mit der Formel ist:



worin  $\text{R}_3$  CN;  $\text{SO}_2\text{R}_5$ , worin  $\text{R}_5$   $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkoxy}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $\text{N}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$  oder hydroxysubstituiertes  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$  darstellt;  $\text{COR}_5$ , worin  $\text{R}_5$  dessen vorstehende Bedeutung aufweist;  $\text{COOM}$ , worin M dessen vorstehende Bedeutung aufweist, oder  $\text{NHCOR}_5$  ist, worin  $\text{R}_5$  dessen vorstehende Bedeutung aufweist, und worin  $\text{R}_4$  dieselbe Bedeutung wie  $\text{R}_3$  aufweist oder H, OH,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$  oder  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$  darstellt; unter der Voraussetzung, dass eines oder mehrere von Xa, Xb und  $\text{R}_5$   $\text{NH}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxyalkyl})$  sind oder eines oder mehrere von Xa, Xb und  $\text{R}_5$   $\text{N}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl})_2$ -Gruppen sind.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin M Wasserstoff, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium,

Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkylammonium oder Ammonium, welches mit einer Mischung von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-Gruppen di- oder tri-substituiert ist, darstellt.

3. Verbindung nach Anspruch 2, worin M jeweils Natrium ist.

4. Verbindung nach Anspruch 1, worin ein oder mehrere von Xa, Xb und R<sub>5</sub> NH-Methyl-Gruppen oder N(Methyl)<sub>2</sub>-Gruppen sind.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin ein oder mehrere von Xa und Xb eine Gruppe NH-Z-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> darstellen, worin die C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylengruppen Z die 1,3-Propylengruppe sind.

6. Verbindung nach Anspruch 1, worin die Aminosäure, von der die Aminosäurereste Xa und/oder Xb abgeleitet sind, Glycin, Alanin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diodtyrosin, Tryptophan (β-Indolylalanin), Histidin (β-Imidazolylalanin), α-Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α-Aminoisovaleriansäure), Norvalin, Leucin (α-Aminoisocapronsäure), Isoleucin (α-Amino-β-methylvaleriansäure), Norleucin (α-Amino-n-capronsäure), Arginin, Ornithin (α,δ-Diaminovaleriansäure), Lysin (α,ε-Diaminocapronsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α-Aminoglutarsäure), Threonin, Hydroxyglutaminsäure und Taurin, oder eine Mischung oder ein optisches Isomer davon ist.

7. Verbindung nach Anspruch 6, worin die Aminosäure, von der die Aminosäurereste Xa und/oder Xb abgeleitet sind, Taurin, Glutaminsäure oder Asparaginsäure ist.

8. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin Xa und/oder Xb, R<sub>4</sub> oder R<sub>5</sub> ein Methoxyrest ist.

9. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin Xa und/oder Xb oder R<sub>5</sub> eine 2-Hydroxyethoxygruppe ist.

10. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin R<sub>4</sub> eine Methylgruppe ist.

11. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin die asymmetrische Verbindung der Formel (1) eine solche ist, worin Xa und Xb dieselben sind und Ya und Yb unterschiedlich sind; oder eine solche darstellt, worin Ya und Yb dieselben sind und Xa und Xb unterschiedlich sind.

12. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin in den Gruppen Ya und Yb der Formel (2) die Substituenten R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in den 2- und 4-Positionen relativ zu dem NH-Substituenten liegen.

13. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin in den Gruppen Ya und Yb der Formel (2) R<sub>3</sub>CN; SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, worin R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder hydroxysubstituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist; COR<sub>5</sub>, worin R<sub>5</sub> dessen vorstehende Bedeutung aufweist; COOM, worin M dessen vorstehende Bedeutung aufweist, oder NHCOR<sub>5</sub>, worin R<sub>5</sub> dessen vorstehende Bedeutung aufweist, ist und worin R<sub>4</sub> Wasserstoff ist.

14. Verbindung der Formel (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, welche in der Form einer Mischung mit den analogen symmetrischen Verbindungen durch eine Eintopfreaktion der jeweiligen stöchiometrischen Mengen an Cyanurchlorid, einer Aminostilbensulfonsäure, einer Aminoverbindung, welche zum Einführen einer Gruppe Xa und Xb in der Lage ist, worin Xa und Xb wie in Anspruch 1 definiert sind, und einer Verbindung, welche zum Einführen einer Gruppe Ya und Yb, worin Ya und Yb wie in Anspruch 1 definiert sind, in der Lage ist, erhalten wird.

15. Verfahren zum Erhöhen des SPF-Faktors eines Textilfasermaterials, welches die Behandlung des Textilfasermaterials mit 0,05 bis 3,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts des Textilfasermaterials, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1), wie sie in Anspruch 1 definiert ist, umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, worin die behandelten Textilfasern Baumwolle-, Viskose-, Flachs-, Rayon-, Leinen-, Wolle-, Mohair-, Kaschmir-, Angora-, Seide-, Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitril-Fasern sind.

17. Verfahren nach Anspruch 15, worin die behandelten Textilfasern Baumwoll-, Polyamid- oder Woll-Fa-

sern sind.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, worin die behandelten Textilfasern eine Dichte von weniger als 200 g/m<sup>2</sup> aufweisen und vorher nicht in dunklen Farbnuancen gefärbt worden sind.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, worin die Verbindung der Formel (1) in Wasser nur wenig löslich ist und in dispergierter Form aufgetragen wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, worin zusätzlich zu der Verbindung der Formel (1) ebenso ein geringerer Anteil einer oder mehrerer Hilfsmittel eingesetzt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, worin die Hilfsmittel Emulgatoren, Duftstoffe, Bleichmittel, Enzyme, Fär-bemittel, Trübungsmittel, optische Weißmacher, Bakterizide, nichtionische Tenside, Textilpflegebestandteile, Antigelierungsmittel und Korrosionsinhibitoren sind.

22. Verfahren nach Anspruch 21, worin die Menge eines jeden Hilfsmittels 1 Gew.-% auf der behandelten Faser nicht überschreitet.

23. Verfahren zur Erhöhung des SPF-Faktors eines Textilfasermaterials nach Anspruch 15, welches das Waschen des Textilfasermaterials mit einem Detergens, das mindestens eine Verbindung der Formel (1) ent-hält, umfasst, wodurch dem auf diese Weise gewaschenen Fasermaterial ein ausgezeichneter Sonnenschutz-faktor verliehen wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, welches das Waschen des Textilfasermaterials mindestens einmal mit der Detergentszammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100°C umfasst.

25. Verfahren nach Anspruch 24, welches das Waschen des Textilfasermaterials mindestens einmal mit der Detergentszammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 60°C umfasst.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, worin die verwendete Detergentszammensetzung umfasst:

- i) 5 bis 90% eines anionischen Tensids und/oder eines nichtionischen Tensids;
- ii) 5 bis 70% eines Builders;
- iii) 0 bis 30% eines Peroxids;
- iv) 0 bis 10% eines Peroxid-Aktivators und/oder 0 bis 1% eines Bleichkatalysators;
- v) 0,005 bis 2% mindestens einer Verbindung der Formel (1); und
- vi) 0,005 bis 10% eines oder mehrerer Hilfsmittel, jeweils bezogen auf das Gewicht, auf der Basis des Gesamt-gewichts des Detergens.

27. Verfahren nach Anspruch 26, worin die verwendete Detergentszammensetzung umfasst:

- i) 5 bis 70% eines anionischen Tensids und/oder eines nichtionischen Tensids;
- ii) 5 bis 40% eines Builders;
- iii) 1 bis 12% eines Peroxids;
- iv) 1 bis 6% eines Peroxid-Aktivators und/oder 0,1 bis 0,3% eines Bleichkatalysators;
- v) 0,01 bis 1% mindestens einer Verbindung der Formel (1); und
- vi) 0,1 bis 5% eines oder mehrerer Hilfsmittel, jeweils bezogen auf das Gewicht, auf der Basis des Gesamtge-wichts des Detergens.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, worin das Detergens als ein Feststoff, als eine wäss-rige Flüssigkeit, umfassend 5 bis 50% Wasser, oder als ein nichtwässriges flüssiges Detergens, enthaltend nicht mehr als 5 Gew.-% Wasser, formuliert ist und auf einer Suspension eines oberflächenaktiven Mittels und eines Builders in einem nichtionischen Tensid basiert.

29. Verfahren nach den Ansprüchen 26 oder 27, worin die anionische Tensidkomponente ein Sulfat-, Sul-fonat- oder Carboxylattensid, oder eine Mischung von diesen ist.

30. Verfahren nach den Ansprüchen 26 oder 27, worin die nichtionische Tensidkomponente ein Kondensat von Ethylenoxid mit einem primären C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohol mit 3 bis 8 Molen Ethylenoxid pro Mol ist.

31. Verfahren nach den Ansprüchen 26 oder 27, worin die Builderkomponente ein Alkalimetallphosphat;

ein Carbonat oder Bicarbonat; ein Silicat oder Disilicat; ein Aluminosilikat; ein Polycarboxylat; eine Polycarbonäure; ein organisches Phosphonat, ein Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonat); oder eine Mischung von diesen ist.

32. Verfahren nach den Ansprüchen 26 oder 27, worin eine jede Peroxidkomponente irgendeine organische oder anorganische Peroxidverbindung darstellt, welche Textilien bei herkömmlichen Waschtemperaturen bleicht.

33. Verfahren nach Anspruch 32, worin die Peroxidkomponente ein Persulfat, Perborat und/oder Percarbonat darstellt.

34. Verfahren nach den Ansprüchen 26 oder 27, worin der Bleichkatalysator eine enzymatische Peroxidvorstufe und/oder ein Metallkomplex ist.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 34, worin das Detergens ein oder mehrere Hilfsmittel, ausgewählt aus Suspendierungsmitteln; Salzen zum Einstellen des pHs; Schaumregulatoren; Salzen zum Einstellen der Sprühtrocknungs- und Granulierungseigenschaften; Duftstoffen; und antistatischen und weichmachenden Mitteln; Enzymen; photobleichenden Mitteln; Pigmenten; und Nuancierungsmitteln, enthält.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 35, worin die Reißfestigkeit und/oder Lichtbeständigkeit des behandelten Textilfasermaterials ebenso verbessert werden.

37. Textilgewebe, welches aus einer Faser hergestellt ist, die gemäß einem in irgendeinem der Ansprüche 15 bis 36 beanspruchten Verfahren behandelt wurde.

38. Kleidungsartikel, welcher aus einem Textilgewebe gemäß Anspruch 37 hergestellt ist.

39. Detergentszusammensetzung, umfassend:

- i) 5 bis 90% eines anionischen Tensids und/oder eines nichtionischen Tensids;
- ii) 5 bis 70% eines Builders;
- iii) 0 bis 30% eines Peroxids;
- iv) 0 bis 10% eines Peroxid-Aktivators und/oder 0 bis 1% eines Bleichkatalysators und/oder 0,001 bis 0,05% eines Photobleichmittels;
- v) 0,005 bis 2% mindestens einer Verbindung der Formel (1), wie sie in Anspruch 1 definiert ist;
- vi) 0,005 bis 10% ein oder mehrerer Hilfsmittel, jeweils bezogen auf das Gewicht, auf der Basis des Gesamtgewichts des Detergents.

40. Detergentszusammensetzung nach Anspruch 39, umfassend:

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

41. Verfahren zum fluoreszierenden Weißmachen von Textilmaterialien oder Papier, welches das Inkontaktbringen der Textilmaterialien oder des Papiers mit mindestens einer Verbindung der Formel (1), wie sie in Anspruch 1 definiert ist, umfasst.

42. Verfahren nach Anspruch 41, worin die Textilmaterialien Polyamide, Wolle oder Baumwolle sind.

43. Textildetergents- oder Weichmacherfarbpflegezusammensetzung, umfassend eine Verbindung der Formel (1).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen