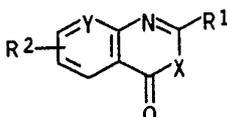


**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 3/39, 3/42	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/08279 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01897 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. November 1990 (13.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 38 526.4 21. November 1989 (21.11.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : DUNG, Bernhard [DE/DE]; Koenigsberger Strasse 4, D-6718 Gruenstadt (DE). TRIESELT, Wolfgang [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 1, D-6700 Ludwigshafen (DE). HAHN, Erwin [DE/DE]; Am Buechsenackerhang 31, D-6900 Heidelberg (DE). PERNER, Johannes [DE/DE]; Ginsterweg 4, D-6730 Neustadt (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Roehrich 49, D-6702 Bad Duerkheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: USE OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS AS BLEACH ACTIVATORS OR OPTICAL LIGHTENERS IN WASHING AND CLEANING AGENTS		
(54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN ALS BLEICHAKTIVATOREN ODER OPTISCHE AUFHELLER IN WASCHMITTELN		
 <div style="display: inline-block; margin-left: 200px;">(I)</div>		
(57) Abstract Heterocyclic compounds of formula (I), where X stands for O, S or the N-R ³ grouping, in which R ³ stands for hydrogen, C ₁ -C ₂₅ alkyl, C ₁ -C ₂₅ acyl or an aryl group with up to 12 carbon atoms, Y stands for CH or N, R ¹ stands for X = S or N-R ³ , hydrogen, a C ₁ -C ₂₅ alkyl or C ₂ -C ₂₅ alkenyl group or a phenyl residue which can be additionally substituted by one or two C ₁ -C ₄ alkyl, C ₁ -C ₄ alkoxy, hydroxyl, carboxyl, sulpho, amino, C ₁ -C ₄ acylamino, nitro or cyano groups or chlorine or bromine atoms, whereby for two substituents these may be the same or different, R ¹ stands for X = O, phenyl, o-, m- or p-tolyl, p-chlorophenyl, m-nitrophenyl, m-methoxyphenyl or m-methylsulphonylphenyl, R ² stands for X = S or NR ³ , hydrogen, a C ₁ -C ₄ alkyl, C ₁ -C ₄ alkoxy, hydroxyl, carboxyl, sulpho, amino or C ₁ -C ₄ acylamino group or a chlorine or bromine atom and R ² stands for X = O or hydrogen, can be used as bleach activators or optical lighteners in washing and cleaning agents.		
(57) Zusammenfassung Verwendung von heterocyclischen Verbindungen (I), in der die Variablen folgende Bedeutung haben: X O, S oder die Gruppierung N-R ³ , wobei R ³ für Wasserstoff, C ₁ -C ₂₅ -Alkyl, C ₁ -C ₂₅ -Acyl oder eine Arylgruppe mit bis zu 12 C-Atomen steht, Y CH oder N, R ¹ für X = S oder N-R ³ Wasserstoff, eine C ₁ -C ₂₅ -Alkyl- oder C ₂ -C ₂₅ -Alkenylgruppe oder ein Phenylrest, der zusätzlich durch eine oder zwei C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo-, Amino-, C ₁ -C ₄ -Acylamino-, Nitro- oder Cyanogruppen oder Chlor- oder Bromatom substituiert sein kann, wobei bei zwei Substituenten diese gleich oder verschieden sein können, R ¹ für X = O Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl, m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl, R ² für X = S oder N-R ³ Wasserstoff, eine C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo-, Amino- oder C ₁ -C ₄ -Acylaminogruppe oder ein Chlor- oder Bromatom und R ² für X = O Wasserstoff als Bleichaktivatoren oder optische Aufheller in Wasch- und Reinigungsmitteln.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

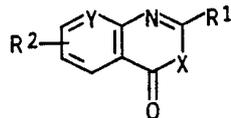
AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verwendung von heterocyclischen Verbindungen als Bleichaktivatoren oder optische Aufheller in Wasch- und Reinigungsmitteln

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von heterocyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben

10

X O, S oder die Gruppierung N-R³, wobei R³ für Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₁-C₂₅-Acyl oder eine Arylgruppe mit bis zu 12 C-Atomen steht,

15 Y

CH oder N,

R¹ für X = S oder N-R³

20

Wasserstoff, eine C₁-C₂₅-Alkyl- oder C₂-C₂₅-Alkengruppe oder ein Phenylrest, der zusätzlich durch eine oder zwei C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo-, Amino-, C₁-C₄-Acylamino-, Nitro- oder Cyanogruppen oder Chlor- oder Bromatome substituiert sein kann, wobei bei zwei Substituenten diese gleich oder verschieden sein können,

25 R¹

für X = O
Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl, m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl,

30

R² für X = S oder N-R³
Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo-, Amino- oder C₁-C₄-Acylaminogruppe oder ein Chlor- oder Bromatom und

35

R² für X = O
Wasserstoff

als Bleichaktivatoren oder optische Aufheller in Wasch- und Reinigungsmitteln.

40

Außerdem betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, die die Verbindungen I enthalten.

In der EP-B 099 197 (1) und der EP-B 240 057 (2) werden als übliche
5 Bleichaktivatoren für Wasch- und Reinigungsmittel unter anderem acylierte
Amine wie Tetraacetylenhendiämin (TAED), acylierte Zucker wie
Pentaacetylglucose, Carbonsäureester wie Natrium-p-acetoxybenzolsulfonat
sowie eine Reihe acylierter heterocyclischer Verbindungen, nämlich
Hydantoine, cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Imidazoline,
10 Glycolurile, Piperazine und cyclische Harnstoffe genannt.

In der US-A 3 822 114 (3) werden als Bleichaktivatoren Aldehyd- und Keton-
verbindungen beschrieben. Als Beispiele für heterocyclische Ketone werden
dort Piperidin-Derivate sowie Tetrahydrothiopyranon- und 4-Oxacyclo-
15 hexanon-Derivate genannt.

In der Literaturstelle J. Org. Chem. Bd. 14, S. 967-981 (1949) (4) wird
die Herstellung von Benz-(4H)1,3-oxazin-4-on und in der 2-Stellung
substituierten Derivaten beschrieben. Als Substituenten werden Methyl,
20 Ethyl, n-Propyl, Phenyl, o- und p-Tolyl, o- und p-Chlorphenyl, o- und
p-Nitrophenyl sowie 3-Pyridyl genannt. Über Anwendungseigenschaften dieser
Verbindungen wird keine Aussage gemacht.

Die EP-A 332 294 (5) betrifft Waschmittelzusammensetzungen, die u.a.
25 Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one der Formel I ($X = O$, $Y = CH$, $R^2 = H$) als
Bleichaktivatoren enthalten, wobei R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl,
Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Amino, Aminoalkyl, Carboxyl oder
eine carboxylhaltige Gruppe steht. In der Beschreibung und den Beispielen
werden ausschließlich nur solche Verbindungen genannt, bei denen R^1 Alkyl,
30 insbesondere Methyl, Amino, Aminoalkyl, Acyl, Alkoxy, Halogenalkyl,
Alkoxyalkylenethergruppen oder Alkylencarboxylatgruppen bezeichnen.

Die Bleichaktivatoren des Standes der Technik haben sich als noch ver-
besserungsbedürftig erwiesen. Insbesondere ist oftmals die Einsatzmenge
35 dieser Mittel, die notwendig ist, um eine ausreichende Wirksamkeit zu
erzielen, in den Wasch- und Reinigungsmittel zu hoch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Bleichaktivatoren be-
reitzustellen, die bei geringerer Einsatzmenge die gleiche Wirkung wie die
40 Mittel des Standes der Technik entfalten.

Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs genannten heterocyclischen Ver-
bindungen I für diesen Zweck gefunden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen I gehören für den Fall $Y = CH$ zu den Substanzklassen der Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one ($X = O$), Benz-(4H)1,3-thiazin-4-one ($X = S$) und (4H)1,3-Chinazolin-4-one ($X = N-R^3$) oder zu den entsprechenden pyridoanellierten Verbindungen ($Y = N$).

5

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Benz-(4H)1,3-oxazin-4-on-Derivate ($Y = CH$) eingesetzt, bei denen R^1 die für den Fall $X = O$ angegebene Bedeutung hat. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von 2-(p-Tolyl)-, 2-(p-Chlorphenyl)-, 2-(m-Nitrophenyl)-, 2-(p-Methylsulfonyl-10 phenyl)- und vor allem 2-Phenyl-benz-(4H)1,3-oxazin-4-on.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Benz-(4H)1,3-thiazin-4-on ($Y = CH$) und (4H)1,3-Chinazolin-4-on ($Y = CH$) sowie ihre Derivate, bei denen R^1 und R^2 die für den Fall $X = S$ oder $N-R^3$ angegebenen

15 Bedeutungen haben, eingesetzt.

Als Reste R^3 kommen C_1 - C_{25} -Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylgruppen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Ethylhexyl oder Isononyl, C_1 - C_{25} -Acylgruppen, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Acylgruppen, beispielsweise 20 Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl oder Octanoyl, oder eine Arylgruppe mit bis zu 12 C-Atomen wie Naphthyl, Biphenyl, Tolyl, Xyllyl oder insbesondere Phenyl in Betracht.

Als Reste R^1 sind für den Fall $X = S$ oder $N-R^3$ neben Wasserstoff zu 25 nennen:

- C_1 - C_{25} -Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylgruppen, welche geradkettig oder verzweigt sein können, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 1-Ethyl-30 pentyl, n-Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Tridecyl, n-Pentadecyl und n-Heptadecyl
- C_2 - C_{25} -Alkenylgruppen, vorzugsweise C_2 - C_6 - und C_{15} - C_{21} -Alkenylgruppen, beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8,11-dienyl und Heptadeca-8,11,14-trienyl 35
- ein Phenylrest, der zusätzlich einen oder zwei, vorzugsweise einen Substituenten tragen kann, beispielsweise Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, o-, m- oder 40 p-Ethylphenyl, m- oder p-tert.-Butylphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethoxyphenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, 3-Hydroxy-4-methoxyphenyl, o-, m- oder

p-Carboxyphenyl, o-, m- oder p-Sulfophenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-Acetaminophenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-Cyanophenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl und o-, m- oder p-Bromphenyl.

- 5 Als Reste R² kommen für den Fall X = S oder N-R³ neben Wasserstoff eine C₁-C₄-Alkylgruppe, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Butoxy oder tert.-Butoxy, eine Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo-, Amino- oder C₁-C₄-Acylaminogruppe, z.B. Acetamino, Propionylamino oder Butyrylamino, sowie ein
- 10 Chlor- oder Bromatom in Betracht. Diese Substituenten können in der 5-, 6-, 7- oder 8-Positionen stehen.

Bevorzugte Reste R² sind hierbei Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy- oder eine Hydroxylgruppe.

- 15 Die Verbindungen I eignen sich in hervorragender Weise als Bleichaktivatoren oder als optische Aufheller für Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere bei der Wäsche von Haushaltstextilien bei Temperaturen von 30 bis 60°C. Man benötigt zumeist nur noch ein Drittel der Menge an I als
- 20 Bleichaktivator, verglichen mit den üblichen Bleichaktivatoren, um mit den Verbindungen I die gleiche Wirkung wie mit diesen zu erzielen.

- Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen
- 25 auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer heterocyclischer Verbindungen I enthalten.

- Zur Verbesserung der Bleichaktivatorwirkung können die Wasch- und Reinigungsmittel noch weitere übliche Bleichaktivatoren in den hierfür
- 30 üblichen Mengen enthalten.

Als zusätzliche Bleichaktivatoren kommen vor allem in Betracht:

- polyacylierte Zucker, z.B. Pentaacetylglucose;
- 35
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-p-isononaoxyloxy-benzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxy-benzolsulfonat;
- 40
- N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin und -ethylendiamin, N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;

Daneben kommen aber auch noch als zusätzliche Bleichaktivatoren in Frage:

- N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z.B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mesyl-benzamid;
- 5 - N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z.B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin oder O,N,N-Triacetyl-hydroxylamin;
- 10 - N,N'-Diacyl-sulfurylamide, z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;
- 15 - Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Carbonsäureanhydride, z.B. Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 20 - 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z.B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- 25 - diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylen-diharnstoff, z.B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- 30 - α -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z.B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z.B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin.
- 35

Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen mit den Verbindungen I und gegebenenfalls weiteren üblichen Bleichaktivatoren enthalten in der Regel als zusätzliche Bestandteile, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, 6 bis 25 Gew.-% Tenside, 15 bis 50 Gew.-% Builder und gegebenenfalls Co-Builders, 10 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und 5 bis 30 Gew.-% Hilfsstoffe wie Enzyme, Schaumregulatoren, Korrosions-

inhibitoren, weitere optische Aufheller, Duftstoffe, Farbstoffe oder Formulierungshilfsmittel wie z.B. Natriumsulfat in den hierfür üblichen Mengen. Die genaue Spezifikation dieser Bestandteile ist dem Fachmann bekannt und braucht deshalb hier nicht näher ausgeführt zu werden.

5

Beispiele

Anwendung von Benz-(4H)1,3-oxazin-4-onen I als Bleichaktivatoren in Haushaltswaschmitteln

10

Waschmittelzubereitungen der Zusammensetzung

6,25 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat

4,7 Gew.-% ethoxylierter C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 mol Ethylenoxid

15 2,8 Gew.-% Talgfettseife

1,0 Gew.-% Carboxymethylcellulose

2,0 Gew.-% Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure (Gewichtsverhältnis 30 : 70, mittlere Molmasse 70.000)

4,5 Gew.-% Natriumdisilicat

20 1,0 Gew.-% Magnesiumsilicat

25,0 Gew.-% Zeolith A

10,0 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat

x Gew.-% Bleichaktivator

(30,75-x) Gew.-% Natriumsulfat

25

wurden auf ihre Eignung für die Textilwäsche untersucht.

Die Menge x und die Art des Bleichaktivators sind in der Tabelle angegeben.

30 Von diesem Testwaschmittel wurden jeweils 8 g/l Waschflotte eingesetzt.

Folgende Waschbedingungen wurden angewendet:

Als Waschgerät wurde das Launder-O-meter der Firma Atlas verwendet.

35

Die Wasserhärte des Waschwassers betrug $16,8^{\circ}\text{d} \approx 3 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{l}$
($\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 3 : 1$).

Die Waschzeit einschließlich Aufheizzeit betrug jeweils 30 Minuten und das

40 Flottenverhältnis 1 : 12,5.

Es wurden folgende Testgewebe verwendet:

A: Baumwoll-Gewebe mit Immedialschwarz als Test-Anschmutzung (Testgewebe EMPA 115)

5

B: Polyester-Gewebe mit Carotin/Speiseöl-Anschmutzung

Ermittelt wurde jeweils der Bleichgrad aufgrund photometrischer Messung der Remissiongrade der Gewebe vor und nach der Wäsche im Elrepho (Data-color) der Firma Zeiss bei einer Wellenlänge von 460 nm (Bariumweißstandard nach DIN 5033).

Für die Berechnung des Bleichgrades BG gilt folgende Beziehung:

$$BG = \frac{F_v - F_n}{F_v - F_o} \times 100$$

wobei für die Farbstärke F (= Schmutzigkeit des Gewebes) die Kubelka-Munk-Beziehung gilt:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

15 dabei bedeuten

R: Remissionsgrad (Meßgröße)

v: vor dem Waschen des angeschmutzten Testgewebes

n: nach dem Waschen des angeschmutzten Testgewebes

20 o: vor dem Anschmutzen des Gewebes.

Die Tabelle zeigt die errechneten Bleichgrade der Testgewebe jeweils nach einer einmaligen Wäsche bei 20°C, 38°C oder 60°C.

25

30

Tabelle

Bleichgrade für Testgewebe A und B

Bleichaktivator

Menge x
[Gew.-%]

Bleichgrad BG bei
Testgewebe A

20°C 38°C 60°C

Testgewebe B
20°C 38°C 60°C

erfindungsgemäß:

2-Phenyl-benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	24	42	58	61	78	77
2-(o-Tolyl)benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	19	32	48	63	77	79
2-(m-Tolyl)benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	19	29	43	62	76	77
2-(p-Tolyl)benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	25	44	62	65	78	78
2-(p-Chlorphenyl)benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	31	48	60	73	83	86
2-(m-Nitrophenyl)benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	23	42	63	61	76	77
2-(m-Methoxyphenyl)benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	22	34	45	60	72	74
2-(m-Methylsulfonylphenyl)benz-(4H)1,3-oxazin-4-on	6	42	53	57	59	72	76

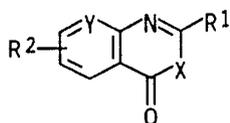
zum Vergleich:

2-Methyl-benz-(4H)1,3-oxazin-4-on*	6	15	25	43	58	70	73
Tetraacetylethylendiamin (TAED)	6	14	20	24	60	65	69
ohne Bleichaktivator	0	8	13	19	61	62	69

* gemäß EP-A 332 294 (5)

Patentansprüche

1. Verwendung von heterocyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

- 5 in der die Variablen folgende Bedeutung haben

- X O, S oder die Gruppierung N-R³, wobei R³ für Wasserstoff,
C₁-C₂₅-Alkyl, C₁-C₂₅-Acyl oder eine Arylgruppe mit bis zu
12 C-Atomen steht,
- 10 Y CH oder N,
- R¹ für X = S oder N-R³
Wasserstoff, eine C₁-C₂₅-Alkyl- oder C₂-C₂₅-Alkenylgruppe oder
15 ein Phenylrest, der zusätzlich durch eine oder zwei C₁-C₄-Alkyl-,
C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo-, Amino-, C₁-C₄-Acyl-
amino-, Nitro- oder Cyanogruppen oder Chlor- oder Bromatome
substituiert sein kann, wobei bei zwei Substituenten diese gleich
oder verschieden sein können,
- 20 R¹ für X = O
Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl,
m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl,
- 25 R² für X = S oder N-R³
Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl-,
Carboxyl-, Sulfo-, Amino- oder C₁-C₄-Acylaminogruppe oder ein
Chlor- oder Bromatom und
- 30 R² für X = O
Wasserstoff

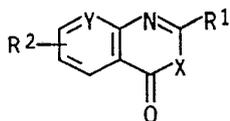
als Bleichaktivatoren oder optische Aufheller in Wasch- und
Reinigungsmitteln.

35

2. Verwendung von heterocyclischen Verbindungen I nach Anspruch 1, bei
denen X ein Sauerstoffatom bezeichnet, R¹ die für den Fall X = O
angegebene Bedeutung hat und R² für Wasserstoff steht.

40

3. Verwendung von heterocyclischen Verbindungen I nach Anspruch 1, bei denen X Schwefel oder die Gruppierung N-R³ bezeichnet und R¹ und R² die für den Fall X = S oder N-R³ angegebenen Bedeutungen haben.
- 5 4. Verwendung von heterocyclischen Verbindungen I nach Anspruch 3, bei denen R¹ für Wasserstoff, für C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder für einen Phenylrest steht, der zusätzlich durch eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl- oder Nitrogruppe substituiert sein kann.
- 10 5. Verwendung von heterocyclischen Verbindungen I nach Anspruch 3 oder 4, bei denen R² Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy- oder Hydroxylgruppe bedeutet.
6. Verfahren zum Waschen und Reinigen, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 dabei heterocyclische Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben

- 20 X O, S oder die Gruppierung N-R³, wobei R³ für Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₁-C₂₅-Acyl oder eine Arylgruppe mit bis zu 12 C-Atomen steht,
- Y CH oder N,
- 25 R¹ für X = S oder N-R³
Wasserstoff, eine C₁-C₂₅-Alkyl- oder C₂-C₂₅-Alkenylgruppe oder ein Phenylrest, der zusätzlich durch eine oder zwei C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfo-, Amino-, C₁-C₄-Acylamino-, Nitro- oder Cyanogruppen oder Chlor- oder Bromatome
30 substituiert sein kann, wobei bei zwei Substituenten diese gleich oder verschieden sein können,
- R¹ für X = O
Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl,
35 m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl,

R² für X = S oder N-R³
Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl-,
Carboxyl-, Sulfo-, Amino- oder C₁-C₄-Acylaminogruppe oder ein
Chlor- oder Bromatom und

5

R² für X = O
Wasserstoff

als Bleichaktivatoren oder optische Aufheller verwendet.

10

7. Verfahren zum Waschen und Reinigen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei Verbindungen I verwendet, bei denen X ein Sauerstoffatom bezeichnet, R¹ die für den Fall X = O angegebene Bedeutung hat und R² für Wasserstoff steht.

15

8. Verfahren zum Waschen und Reinigen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei Verbindungen I verwendet, bei denen X Schwefel oder die Gruppierung N-R³ bezeichnet und R¹ und R² die für den Fall X = S oder N-R³ angegebenen Bedeutungen haben.

20

9. Verfahren zum Waschen und Reinigen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei Verbindungen I verwendet, bei denen R¹ für Wasserstoff, für C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder für einen Phenylrest steht, der zusätzlich durch eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Hydroxyl- oder Nitrogruppe substituiert sein kann.

25

10. Verfahren zum Waschen und Reinigen nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei Verbindungen I verwendet, bei denen R² Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy- oder Hydroxylgruppe bedeutet.

30

11. Verfahren zum Waschen und Reinigen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei Verbindungen I verwendet, bei denen R² Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy- oder Hydroxylgruppe bedeutet.

35

12. Verfahren zum Waschen und Reinigen nach den Ansprüchen 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu Zubereitungen verwendet, die 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer heterocyclischer Verbindungen I enthalten.

40

13. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer heterocyclischer Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

5 14. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer heterocyclischer Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 6.

10

15

20

25

30

35

40