



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105473700 B

(45) 授权公告日 2021.11.02

(21) 申请号 201480045797.5

(22) 申请日 2014.06.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105473700 A

(43) 申请公布日 2016.04.06

(30) 优先权数据
13173074.9 2013.06.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2014/051819 2014.06.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/202954 EN 2014.12.24

(73) 专利权人 切姆森蒂有限公司
地址 英国伦敦

(72) 发明人 罗纳德·哈格
法比安·皮埃尔·盖伊·戈拉尔

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 贺卫国

(51) Int.Cl.
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/16 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 9421777 A1, 1994.09.29
WO 9506711 A1, 1995.03.09
WO 9530733 A1, 1995.11.16
CN 101253292 A, 2008.08.27
CN 1073477 A, 1993.06.23

审查员 陈瑶

权利要求书2页 说明书26页

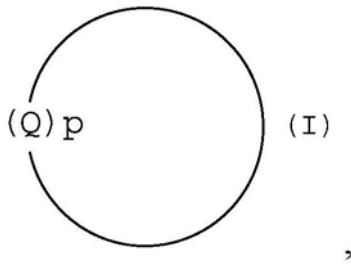
(54) 发明名称

漂白和氧化催化剂

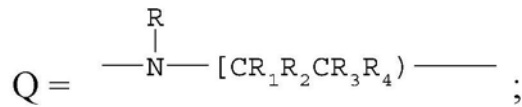
(57) 摘要

本发明涉及制造含有锰离子的催化剂盐类的方法,所述催化剂盐类包括基于环状三胺配体的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物和非配位硅酸盐类抗衡离子。本发明还涉及包含此类盐类的组合物和包含所述盐和过氧化物的漂白制剂。所述盐以及包含其的制剂适合于在催化氧化中使用,例如作为洗衣或洗碟漂白组合物的成分。本发明还涉及用本文描述的漂白制剂氧化的方法。

1. 一种制备含有锰离子的催化剂盐的方法,所述方法包括在液体中使碱土金属硅酸盐与包含式(I)配体的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物的盐接触以将所述碱土金属硅酸盐的阳离子碱土金属离子中的至少一部分交换所述配合物中的锰离子:



其中:



p是3;

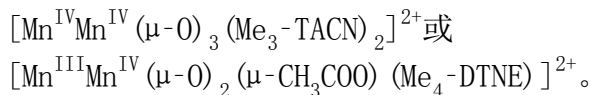
R独立地选自由下列各项组成的组:氢、C₁-C₂₄烷基、CH₂CH₂OH和CH₂COOH;或者一个R经由C₂-C₆亚烷基桥、C₆-C₁₀亚芳基桥或包含一个或两个C₁-C₃亚烷基单元和一个C₆-C₁₀亚芳基单元的桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子,所述桥可以任选地被独立选择的C₁-C₂₄烷基取代一次或多次;并且

R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自H、C₁-C₄烷基和C₁-C₄烷基羟基;和干燥所得组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中R独立地选自由以下各项组成的组:氢、C₁-C₆烷基、CH₂CH₂OH和CH₂COOH;或者一个R经由亚乙基桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中式(I)配体是1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me₃-TACN)或1,2-双(4,7-二甲基-1,4,7-三氮杂环壬-1-基)-乙烷(Me₄-DTNE)。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述配合物是



5. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述盐包含一个或多个除硅酸盐离子以外的非配位抗衡离子。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述一个或多个非配位抗衡离子选自由以下各项组成的组:Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、SO₄²⁻、R⁵SO₃⁻、R⁵SO₄⁻、CF₃SO₃⁻、甲苯磺酸根和R⁵COO⁻,其中R⁵是H、C₁₋₁₂烷基和任选被C₁₋₆烷基取代的C₆H₅。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述一个或多个非配位抗衡离子选自由以下各项组成的组:Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻和乙酸根。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述碱土金属硅酸盐是钙、锶、钡或镁的硅酸盐。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。

10. 根据权利要求5所述的方法,其中所述碱土金属硅酸盐是钙、锶、钡或镁的硅酸盐。

11. 根据权利要求6所述的方法,其中所述碱土金属硅酸盐是钙、锶、钡或镁的硅酸盐。
12. 根据权利要求7所述的方法,其中所述碱土金属硅酸盐是钙、锶、钡或镁的硅酸盐。
13. 根据权利要求5所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。
14. 根据权利要求6所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。
15. 根据权利要求7所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。
16. 根据权利要求8所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。
17. 根据权利要求10所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。
18. 根据权利要求11所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。
19. 根据权利要求12所述的方法,其中使所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。
20. 一种由任一前述权利要求中所限定的方法得到的组合物。
21. 根据权利要求20所述的组合物,所述组合物的固体内容物包含约0.1重量%至约20重量%的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物。
22. 一种漂白制剂,所述漂白制剂包含由权利要求1至19中任一项所述的方法可得的组合物;和任选的过氧化物。
23. 一种方法,所述方法包括使基底与水和在权利要求22中限定的漂白制剂接触。
24. 根据权利要求23所述的方法,其是在机械洗碟机中清洗碟的方法,所述方法包括使碟与水 and 所述漂白制剂接触。
25. 根据权利要求23所述的方法,其是清洁纺织品或非织造织物的方法,所述方法包括使纺织品或非织造织物与水 and 所述漂白制剂接触。

漂白和氧化催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及制造含有锰离子的催化剂盐的方法,所述催化剂盐包含基于环状三胺配体的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物和非配位硅酸盐类抗衡离子。本发明还涉及包含此类盐的组合物和包含所述盐和过氧化物的漂白制剂。所述盐,以及包含它的制剂,适合用于催化氧化中,例如作为洗衣或洗碟漂白组合物的成分。本发明还涉及用本文描述的漂白制剂氧化的方法。

背景技术

[0002] 已知基于三氮杂环壬烷配体的双核锰催化剂是在洗衣洗涤剂产品和餐具洗涤产品的污渍漂白中以及用于处理纤维素基底,例如木浆或原棉中的纤维素基底的有效催化剂(参见例如EP 0 458 397 A2(Unilever NV和Unilever plc)和WO 2006/125517 A1(Unilever plc等)。

[0003] 因为这些催化剂是非常有效的,仅需要少量的它们用于漂白清洁剂或洗碟制剂,通常在清洁剂或洗碟制剂中处于小于0.1重量%的水平。如此低剂量的使用产生的难题是实现催化剂的精确剂量和遍及制剂的均匀分布。当催化剂在制剂中的分布是不均匀的时,此类清洁制剂在洗涤机或手洗中的使用可能导致催化剂的剂量不足(即提供不良的漂白性能)或剂量过量(即造成过度的过氧化氢分解和可能的褐色斑点)。

[0004] 避开该潜在问题的众所周知的方法是固体催化剂存在/包含在漂白制剂中的固体载体上。

[0005] 例如,EP 0 544 440 A2(Unilever plc和Unilever N.V.)中描述了以不易碎复合颗粒的形式提供漂白催化剂组合物,所述不易碎复合颗粒包含:锰配合物催化剂;选自水溶性且不可氧化聚合物、碱金属硅酸盐、脂肪酸/皂混合物及它们的混合物的粘合剂;和任选的惰性盐,例如含氯或碳酸根的盐。描述的优选盐是六氟磷酸(PF_6^-)盐,并且描述了未筛分轻苏打和双核锰催化剂六氟磷酸盐与碱性硅酸钠溶液的混合物的成粒。

[0006] WO 94/21777 A1(Unilever N.V.和Unilever plc)描述了颗粒的形成,所述颗粒包含:双核锰配合物盐(典型地 PF_6^- 盐);选自沸石、碱金属硫酸盐、柠檬酸、琥珀酸和淀粉的载体材料;和选自水溶性不可氧化聚合物、碱金属硅酸盐、饱和脂肪酸脂肪酸皂及其混合物的粘合剂。

[0007] 此外,WO 95/06710 A1和WO 95/06711 A1(都属于Unilever plc和Unilever N.V.)描述了含有以下各项的不易碎颗粒:锰配合物催化剂,以及水溶性粘合剂和惰性固体,或者疏水粘合剂和非潮解性或非吸湿性可溶芯材料。

[0008] WO 95/30733 A1(Unilever N.V.和Unilever plc)描述了一种漂白组合物,所述漂白组合物包含具有活性离子位点的多孔材料和锰配合物催化剂的吸附产物。描述的多孔材料包括:硅石、沸石、天然硅酸盐和粘土。硅胶(特别是水热处理的水凝胶)的使用是推荐的。描述的所谓S-和G-型的那些是特别优选的。

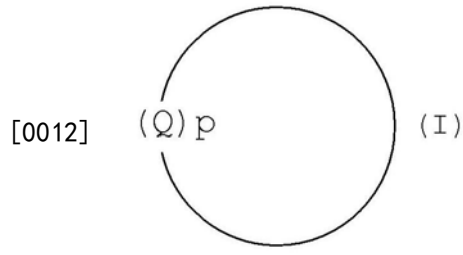
[0009] 在漂白制剂,例如用于洗衣和洗碟应用的漂白制剂领域,仍然有确保高度有效的

锰类漂白活化催化剂的精确剂量,同时允许经过储存的催化剂的可用的稳定性的需求。本发明意在解决这些需求。

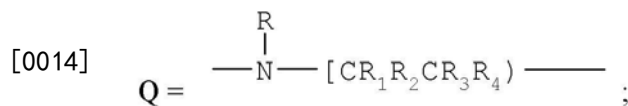
发明内容

[0010] 我们已经惊奇地发现,通过使本文描述的单核或双核锰配合物与碱土金属硅酸盐接触可以有用地稳定锰配合物。此外,我们已发现,以这种方式处理的配合物将对氧化(例如漂白)的催化活性保持可用的储存期。

[0011] 因此,从第一方面来看,本发明提供一种方法,所述方法包括使碱土金属硅酸盐与包含式(I)配体的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物的盐接触:



[0013] 其中.



[0015] p是3;

[0016] R独立地选自由下列各项组成的组:氢、C₁-C₂₄烷基、CH₂CH₂OH和CH₂COOH;或者一个R经由C₂-C₆亚烷基桥、C₆-C₁₀亚芳基桥或包含一个或两个C₁-C₃亚烷基单元和一个C₆-C₁₀亚芳基单元的桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子,所述桥可以任选地被独立选择的C₁-C₂₄烷基取代一次或多次;并且

[0017] R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自H、C₁-C₄烷基和C₁-C₄烷基羟基。

[0018] 从第二方面来看,本发明提供一种由根据本发明第一方面的方法可得组合物。

[0019] 从第三方面来看,本发明提供一种漂白制剂,所述漂白制剂包含根据本发明第二方面的组合物。

[0020] 从第四方面来看,本发明提供一种方法,所述方法包括使基底与水根据本发明第三方面的漂白制剂接触。

[0021] 从以下接下来的讨论,本发明的进一步的方面和实施方案将变得明显。

具体实施方式

[0022] 如上面概述的,本发明基于(部分基于)以下发现:通过将本文描述的式(I)配体的单核或双核锰配合物与碱土金属硅酸盐接触,可以有用地稳定所述单核或双核锰配合物,并且所得组合物将对氧化(漂白)的催化活性保持可用的时间段。

[0023] 本发明第一方面的方法包括锰类配合物与碱土金属硅酸盐的接触。碱土金属的硅酸盐是广泛可商购的,大量硅酸盐矿物质在地球上丰富的。因此,尽管合成(即人造)碱土金属硅酸盐可以由本领域技术人员不经过度负担地制造(例如通过将相关的氧化物与硅石

在高温下煅烧),很多可商购的碱土金属硅酸盐是天然来源的。

[0024] 如其在本领域理解的,本文的硅酸盐表示由一个或多个 SiO_4 四面体或特殊情况下 SiO_6 八面体组成的阴离子。在随后的讨论中,将重点放在由 SiO_4 四面体组成的硅酸盐上。将理解的是,术语“硅酸盐”不包括铝硅酸盐或硅石,例如硅胶或水凝胶。

[0025] 最简单的硅酸盐,被称为原硅酸盐或岛状硅酸盐,包含分离的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体。更复杂的硅酸盐阴离子包含两个或更多的由氧原子(即作为两个或更多 SiO_4 四面体的部分的氧原子)桥联的 SiO_4 四面体。这些配合物中最简单的,聚阴离子硅酸盐阴离子由具有一个共用桥联氧原子的两个 SiO_4 四面体组成,即 $(\text{O}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiO}_3)^{6-}$ 形式。包含这一形式的硅酸盐被称为二硅酸盐或侏硅酸盐。存在许多更复杂的硅酸盐,例如包含通过桥联氧原子连接的 SiO_4 四面体的链的硅酸盐,称为链硅酸盐;环状硅酸盐,例如包含三或六个 SiO_4 四面体的那些;和片状或三维(构架)硅酸盐,由涉及 SiO_4 四面体组成成分中的三或四个氧原子桥联产生。整个地壳中发现的矿物质包括硅酸盐阴离子,包括刚才描述的类型,以及化学计量大量可变的。那些。

[0026] 如本文使用的,术语“碱土金属硅酸盐”包括由或基本上由如上描述的硅酸盐阴离子和一个或多个碱土金属阳离子组成的化合物。这种硅酸盐可以任选地是水合形式。以实例的方式来说明基本上由硅酸盐阴离子和一个或多个碱土金属阳离子组成的碱土金属硅酸盐的含义:矿物硅灰石,一种经验式为 CaSiO_3 的常用的链硅酸钙,可以包含少量其他金属离子(其可以被认为部分取代以经验式 CaSiO_3 表示的钙离子中的一些),但没有达到实质上影响所述硅酸盐的基本性质这样的程度,即,其作为经验式 CaSiO_3 的链硅酸钙的识别和分类。

[0027] 典型地,根据本发明使用的碱土金属硅酸盐将由或基本上由单一类型的碱土金属阳离子组成,例如硅灰石中的钙或原硅酸镁橄榄石中的镁。典型地,使用的碱土金属硅酸盐将由或基本上由单一类型的碱土金属阳离子组成。然而,这不是本发明的必要特征,并且本领域技术人员清楚,由或基本上由多种(例如两个不同种类)碱土金属阳离子组成的混合碱土金属硅酸盐是可商购的和/或可以合成制备的。例如,钙镁橄榄石是原硅酸盐,其大部分基本上由原硅酸盐与钙和镁离子组成。

[0028] 如已知的,碱土金属是铍、钙、锶、镁、钡和镭。根据本发明的第一方面的具体实施方案,使用的碱土金属硅酸盐将由或基本上由钙、锶、镁或钡组成。根据还更具体的实施方案,使用的碱土金属硅酸盐将由或基本上由钙或镁组成。典型地,根据本发明使用的碱土金属硅酸盐将是钙硅酸盐或镁硅酸盐中的任一项。

[0029] 根据本发明的具体实施方案可以使用钙硅酸盐。如上面间接提到的,可商购的钙硅酸盐中的一些是天然链硅酸钙硅灰石(化学式 CaSiO_3)。然而,钙硅酸盐的其他常见形式是可商购的,包括经验式 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 的钙硅酸盐。通常,钙硅酸盐以具有不同百分比的结晶水的水合形式出现。通常,可商购的钙硅酸盐是合成的。

[0030] 原硅酸钙(Ca_2SiO_4)以包括Silene、Cal-Sil(或Calsil)和Microcal(例如Microcal ET)的各种商品名销售并且典型地被合成制造。

[0031] 镁硅酸盐在自然界中往往处于水合形式,例如作为矿物质滑石。合成镁硅酸盐也是典型地作为水合物可商购的。

[0032] 本文描述的硅酸盐可以是天然来源或可以是合成的。尽管出于方便而非必要的考

虑,典型地不使用硅酸盐的混合物,但根据本发明也考虑使用任何本文描述的硅酸盐中的混合物。

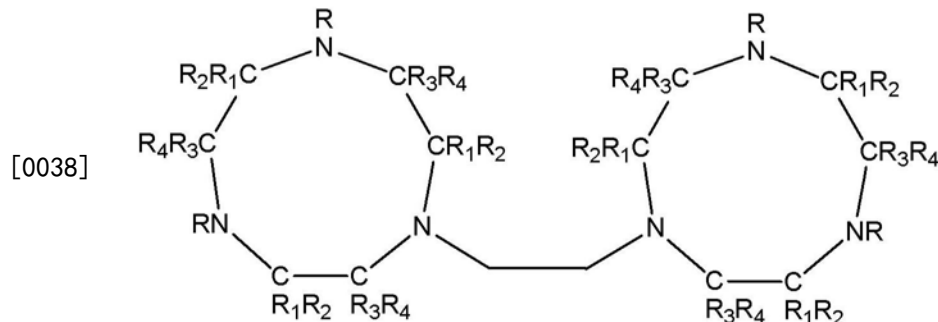
[0033] 典型地,以颗粒形式(即以细分的固体材料的形式,例如具有约0.001 μm 至约1mm平均粒度的粒状或粉状固体材料)使用根据本发明第一方面的方法使用的碱土金属硅酸盐。此类颗粒固体的使用允许控制当硅酸盐和所述盐接触时二者之间相互作用的程度。可以通过激光衍射粒度分析仪(例如配备100mm镜头的Malvern HP)测量粒度。

[0034] 本发明的第一方面的方法涉及使碱土金属硅酸盐与包含单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物的盐接触。所述配合物包含一个或两个如本文限定的式(I)的配体。

[0035] 根据具体的实施方案,每个R独立地选自由以下各项组成的组:氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_2COOH ;或一个R通过亚乙基或亚丙基桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子。根据另外的实施方案,每个R独立地选自由以下各项组成的组:氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_2COOH ;或一个R通过亚乙基或亚丙基桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子。根据另外的实施方案,R独立地选自由以下各项组成的组: $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_2COOH ;或一个R通过亚乙基或亚丙基桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子。根据另外的实施方案,每个R独立地选自: CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_2COOH 。根据另外的实施方案,每个R独立地选自由 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基组成的组,特别是甲基;或一个R通过亚乙基或亚丙基桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子。当一个R连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子时,这典型地经由亚乙基桥。在这样的实施方案中,另外的R基团,包括式(I)的另一个环中那些,是相同的,典型地是 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基,特别是甲基。

[0036] 根据更具体实施方案,包括在紧接之前的段落中描述的那些具体的实施方案中的每一个, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢和甲基,在具体实施方案中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每个是氢。

[0037] 当式(I)的配体包含通过桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子(即N)的一个基团R时,将理解的是,在包含亚乙基桥的具体实施方案中,这样的式(I)的配体备选地可以是以下结构表示的:



[0039] 其中R、 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是如本文定义的,包括列出的各种具体的实施方案。

[0040] 当桥存在于式(I)的配体中时,其可以是 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 亚烷基桥。这种亚烷基桥典型地(但不必须)是如下讨论的直链亚烷基桥。然而,它们可以是环亚烷基(例如桥可以是环亚己基)。当桥是 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 亚芳基桥时,其可以是,例如,亚苯基或通过从萘上夺取两个氢原子形成的相应的亚芳基。当所述桥包含一个或两个 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 亚烷基单元和一个 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 亚芳基单元时,此种桥可以是,例如, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 。要理解的是,这些桥中的每一种都可以任选地被独立选择的 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基(例如 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基)取代一次或多次,例如一次。

[0041] 在式(I)的配体中,桥典型地是 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 亚烷基桥。当如此时,所述桥典型地是直链亚

烷基,例如是亚乙基,亚正丙基,亚正丁基,亚正戊基或亚正己基。根据具体的实施方案, C_2 - C_6 亚烷基桥是亚乙基或亚正丙基。根据还更具体的实施方案, C_2 - C_6 亚烷基桥是亚乙基。本文中,对亚丙基的提及意在指代亚正丙基(即 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,而不是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$),除非上下文明确指示相反。

[0042] 根据本发明的具体实施方案,式(I)的配体是1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me_3 -TACN)或1,2-双(4,7-二甲基-1,4,7-三氮杂环壬-1-基)-乙烷(Me_4 -DTNE)。根据本发明的仍更具体的实施方案,式(I)的配体是 Me_3 -TACN。

[0043] 根据本发明的第一方面的方法,与碱土金属硅酸盐接触的盐可以包含含有式(I)配体的单核或双核配合物。本领域技术人员非常熟悉此类配合物的盐,其可以原位制备,不用分离,或是有明确特征的。

[0044] 本文中有明确特征的配合物表示(如该术语在本领域中习惯地使用的)这样的配合物,其已是分离的以致其容易被表征(即界定)或分析(例如确定其结构和纯度)。相反,没有明确特征的配合物是所制备的没有从其被制备的介质(例如反应介质)中分离的配合物。

[0045] 根据本发明的具体实施方案,使碱土金属硅酸盐与有明确特征的盐接触,有明确特征的盐中许多是从例如PQ Corporation、Alfa Aesar和Evonik可商购的。

[0046] 典型地,配合物是双核配合物,并且随后的讨论集中在这些上。然而,含有锰离子的单核配合物盐的使用也在本发明的范围之内。此类配合物的实例描述于EP 0 549 271 A1、EP 0 549 272 A1、EP 0 544 519 A2和EP 0 544 440 A2中。

[0047] 当与碱土金属硅酸盐接触的盐是双核配合物(即包含两个锰离子)时,这些离子中的每个可以是Mn(III),这些中的每个可以是Mn(IV),或一个离子可以是Mn(III)且一个是Mn(IV)。

[0048] 与碱土金属硅酸盐接触的盐包含配位配体(即在盐的配合物中配位于一个或两个锰离子)和非配位配体(即不配位于锰离子)两者。

[0049] 单核配合物包含一个配位的式(I)配体。双核配合物包含两个配位的式(I)配体,或者一个配位的式(I)配体,其中该配体包含一个通过桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子的基团R,如本文所述的,例如为 Me_4 -DTNE。

[0050] 此外,单核和双核配合物二者都包含另外的配位配体。对于双核配合物,这些典型地是氧化物离子(O^{2-})或 C_{1-6} 羧酸根离子(即 RCO_2^- ,其中R是烷基),其桥联两个锰离子。当存在时,烷基羧酸根离子典型地是乙酸根。典型地,双核配合物包含两个或三个桥联氧化物离子。例如,含有锰离子的双核配合物可以包含两个氧化物离子和一个乙酸根离子,这些离子中的每个桥联两个锰原子;或包含三个氧化物离子,每个离子桥联两个锰原子。

[0051] 根据本发明的所有方面的具体实施方案,考虑的是双核的含有锰离子的配合物的使用,所述配合物包含两个式(I)的配体,所述配体不包含一个通过桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子的基团R,例如 Me_3 -TACN,所述配合物中锰离子通过三个氧化物离子桥联。根据具体的实施方案,这种配合物包含两个Mn(IV)离子。例如,与碱土金属硅酸盐接触的盐的配合物可以是 $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}$,按照惯例“ μ ”表示桥联配体。

[0052] 根据本发明的所有方面的另外的具体实施方案,考虑的是双核的含有锰离子的配合物的使用,所述配合物包含一个式(I)的配体,所述配体包含一个通过桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子的基团R,例如 Me_4 -DTNE,配合物中锰离子通过两个氧化物离

子和一个乙酸根离子桥联。根据具体的实施方案,这种配合物包含一个Mn(IV)离子和一个Mn(III)离子。例如,与碱土金属硅酸盐接触的盐的配合物可以是 $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})]^{2+}$ 。

[0053] 单核或双核的含有锰离子的配合物盐具有总体上正电荷,其通过一个或多个非配位抗衡阴离子平衡。典型地,这些将不同于硅酸盐阴离子。抗衡阴离子(多个抗衡阴离子)本身不是本发明的必要特征。然而,典型地这些抗衡阴离子将选自: Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 RSO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 RSO_4^- 、 CF_3SO_3^- 和 RCOO^- ,在该上下文中R选自:H、 C_{1-12} 烷基和任选被 C_{1-6} 烷基取代的 C_6H_5 (即,其中 C_6H_5 被 C_{1-6} 烷基取代一次或多次(例如一次);通常 C_6H_5 是未取代的)。通常,这些抗衡阴离子选自: Cl^- 、 NO_3^- 、 PF_6^- 、甲苯磺酸根、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、乙酸根和苯甲酸根。通常具体地,这些抗衡阴离子选自以下各项组成的组: Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和乙酸根。

[0054] 在W0 2006/125517 A1中描述了具有大的水溶解度(例如20°C下至少30g/l,例如20°C下至少50g/l或20°C下至少70g/l)的过渡金属催化剂盐。此类高水溶性盐(例如含有小的抗衡离子如氯离子、硝酸根、硫酸根和乙酸根的那些)的使用可以是有利的,因为它们的高水溶解度意味着,例如,当将它们与碱土金属硅酸盐接触时可以使用比使用不良水溶性盐类(例如含有 PF_6^- 离子的那些)时更浓的盐溶液。例如, $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 在20°C下的水溶解度仅为10.8g/l。此外,此类阴离子(例如 PF_6^-)的盐典型地通过以下方式形成:在含有锰离子的配合物形成之后将 PF_6^- 离子作为钾盐引入,其导致所得盐的沉淀。随后,在与碱土金属硅酸盐接触之前,典型地将该沉淀再溶解于例如水中。这样的额外步骤引入复杂性和成本,以及经常导致相对大体积的水或其他溶剂的使用,因为含有 PF_6^- 非配位抗衡离子的本文描述的锰催化剂盐的溶解度(在水中)是相当低的。

[0055] 根据本发明的第一方面的方法的接触,用来将碱土金属硅酸盐的阳离子碱土金属离子(典型地 Ca^{2+} 和/或 Mg^{2+})中的至少一部分交换本文描述的阳离子的含有锰离子的配合物。这可以通过接触之后硅酸盐的颜色变化(从白色变为红或绿色)肉眼观察到。所得产品的颜色取决于使用的配合物。例如,颜色的范围可以从类橙色(对于包含三个桥联和配位 O^{2-} 离子的双核 $\text{Me}_3\text{-TACN}$ 锰配合物)到紫粉色(对于具有一个桥联和配位 O^{2-} 离子和两个桥联和配位的乙酸根离子的双核 $\text{Me}_3\text{-TACN}$ 锰配合物)和绿色(对于包含两个 O^{2-} 和一个乙酸根桥联和配位离子的 $\text{Me}_4\text{-DTNE}$)。如将理解的,所得产品的强度取决于锰配合物的颜色强度(即可见光区中峰的摩尔消光系数),以及加入到硅酸盐的锰配合物的重量比。通过在与锰配合物接触之后可探测的碱土金属阳离子数量的增加(参见以下实验部分中的实施例5)也可以证明阳离子交换。

[0056] 不希望被理论约束,但所理解的是,由进行根据本发明第一方面的方法所得组合物的成分,是与碱土金属硅酸盐所接触的盐不同的盐,即第二种配合物盐,其具有来自碱土金属硅酸盐的非配位硅酸盐抗衡离子。

[0057] 如将理解的是,存在于由进行根据本发明第一方面的方法所得到的组合物中的具有非配位硅酸盐抗衡离子的配合物盐的量,将与碱土金属硅酸盐和与其彼此接触的盐的相对化学计量比有关。因此,例如,当使用钙或镁硅酸盐时, Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 离子中的一些将被阳离子锰配合物取代。如果含有锰离子的配合物具有+2的总体电荷,预期对于每个从钙或镁硅酸盐释放的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 离子,一个含有锰离子的配合物将取代其位置(以保持含有硅酸盐的材料的中性)。应当指出的是,如果额外的盐存在于包含含有锰离子的盐(例如,简单的无

机盐如氯化钠有时存在于本文描述的类型(可商购的含有锰配合物离子的盐中)的固体或液体中,这可能导致钙离子的额外的交换。

[0058] 在其中进行所述接触的任何液体介质将包含碱土金属离子和来自含有锰离子的盐的非配位的阴离子的抗衡离子。作为一个实例,如果将钙硅酸盐加入到包含乙酸根作为非配位抗衡离子的含有锰离子的催化剂盐的水溶液并且所有锰配合物结合到反应物钙硅酸盐的硅酸根阴离子,则将形成乙酸钙的水溶液(与含有锰离子的配合物的固体硅酸盐一起)。

[0059] 当然,加入比理论(化学计量)量的可以从硅酸盐材料释放的可交换的阳离子基团更少摩尔当量的阳离子性含有锰离子的配合物是可能的。同样,本领域技术人员将认识到,通常,少于理论化学计量的量的存在于碱土金属硅酸盐中的阳离子基团将是可交换的,因为这些阳离子中的一些被埋在碱土金属硅酸盐的固体基体内。此外,本领域技术人员将理解的是,如从前面的讨论可以理解的,很多碱土金属硅酸盐的阴离子成分可以被认为是聚阴离子,所述聚阴离子包含通过临近的 SiO_4 四面体的氧原子的分享所得的多个负电荷。通常将期望使碱土金属硅酸盐与有意地不足化学计量的量的含有锰离子的配合物接触(即含有锰离子的配合物的摩尔量少于计算的或另外预计所需的(给定碱土金属硅酸盐的性质))。同样,可能的情况是,少于存在于根据本发明的第二方面的组合物中的所有锰配合物是随后可释放的,例如当进行根据本发明的第四方面的方法时。当进行根据本发明的第一方面的方法时,本领域技术人员可以考虑这些因素,即判断材料的合适的量以根据所述方法混合。

[0060] 典型地,根据本发明第一方面的接触在液体中进行。合适的液体包括极性液体,如水、醇(特别是 C_{1-6} 醇,例如甲醇、乙醇和正或异丙醇),或其混合物。如在WO 2011/106906 A1中描述的,可以在水/醇(例如水/乙醇)混合物或甚至在大体上非水溶剂中合成锰配合物。可以使此类溶液与本文描述的碱土金属硅酸盐接触。典型地,所述接触将在水性液体(即包含水的液体,典型地大于50%水v/v,例如约50至100%水v/v)中进行。这样的水性液体的pH典型地是约2至约8。通常,特别地当使用本文描述的有利的水可溶的盐时,可以通过在液体中混合盐和硅酸盐而实现所述盐与碱土金属硅酸盐的接触,所述液体中仅有的液体是水。有利地,此类液体可以是缓冲的水溶液,其维持含有锰离子的催化剂的溶液在约2至约8的pH范围内。合适的缓冲溶液的实例包括:含有磷酸根或羧酸根的缓冲剂,例如乙酸盐、苯甲酸盐和柠檬酸盐缓冲剂。本文描述的类型(含有锰离子的催化剂盐)是作为缓冲溶液中有明确特征的盐可商购的。

[0061] 因此,根据本发明的具体的实施方案,可以将含有锰离子的盐作为水溶液(例如此前刚刚描述的类型(缓冲水溶液))提供。可以将合适量的碱土金属硅酸盐和混合(例如通过搅拌、超声、旋转、摇晃等合适的时间段)所得的混合物加入到此类溶液,如果需要,所述溶液可以用另外的水(或其他溶剂)稀释。

[0062] 除了如上描述的使含有锰离子的盐的含有液体的混合物(例如溶液)与碱土金属硅酸盐接触,将理解的是,其它接触的方法将容易地展示自己。例如可以将盐的溶液(任选地以连续过程)喷到碱土金属硅酸盐上。

[0063] 合适的条件例如接触的持续时间和温度将取决于反应物(所述盐和碱土金属硅酸盐)的性质和它们的量,并且可以由本领域技术人员不经过度劳动确定。例如,接触的持续

时间可以是约1分钟至约24小时。通常,可以在环境温度下(例如在约20至25℃下)进行所述接触,尽管如果需要也可以使用升高的温度例如约25至约50℃。

[0064] 当在液体中进行根据本发明第一方面的接触时,将典型地例如通过过滤、倾析或离心,将存在于所得混合物中的固体材料从液体分离。其后,任选地在减压下,通常在约30℃至80℃(例如约40℃至60℃)的温度下,典型地干燥固体材料约1小时至24小时。可以由本领域技术人员不经过度劳动确定合适的条件。

[0065] 如将由本领域技术人员理解的,可以期望将根据本发明第二方面的组合物进行进一步处理,例如制造具有有益性质的颗粒、包含在本发明的漂白制剂(例如固体清洁制剂)中。同时由于它们优良的储存稳定性,同样可以将根据本发明第二方面的组合物包含在漂白制剂中,配方设计师可以期望例如通过与可溶粘合/涂覆剂混合而进一步改性这些颗粒。

[0066] 从而,可以根据一些实施方案用水可溶性材料涂布具有期望粒度的根据本发明第二方面的组合物,其涂层可以任选地用水可分散性表面粉末涂料提供。本领域技术人员清楚合适的水可溶性材料和水可分散性表面粉末颗粒涂料,其被充分地描述于例如W0 95/06710 A1和W0 95/30733 A1中。

[0067] 因此,本发明的漂白制剂可以是以非易碎组合物颗粒的形式,所述非易碎组合物颗粒包含:

[0068] (i) 根据本发明第二方面的组合物;

[0069] (ii) 可溶性粘合/涂覆剂;和任选的

[0070] (iii) 惰性固体。

[0071] 可溶性粘合剂表示这样的粘合剂:其是水溶性的,或其0.5重量%将在一升水中1g乙氧基化非离子表面活性剂(Synperonic A7, ex Croda)的溶液中形成分散液。

[0072] 合适的水溶性粘合剂的实例包括皂/脂肪酸混合物、500至3000分子量范围的聚乙二醇、牛油和椰油乙醇酰胺,和非离子表面活性剂例如乙氧基化非离子表面活性剂。典型地,粘合剂将是具有35至100℃(更优选40至80℃)范围内的熔点的熔融型粘合剂。使用具有35℃以上熔点的熔融型粘合剂的好处是使颗粒的处理更容易。

[0073] 优选的粘合剂的一个实例由用氢氧化钠中和的C12和C18脂肪酸的混合物组成;尤其是C12:C18脂肪酸的70:30混合物,其用氢氧化钠以使得所得混合物含有30重量%的皂的量中和。

[0074] 涂覆剂可以包含与以上描述的粘合剂相似的材料,但它们还包含例如以下各项的材料:淀粉、藻酸盐、纤维素衍生物、脂肪酸、蜡、石蜡、聚乙二醇,明胶,电解质,聚电解质。

[0075] 惰性固体表示对与颗粒的其他成分的反应化学惰性的固体。典型的惰性材料包括硅石、粘土例如高岭土、氧化铝和二氧化钛。还可以使用材料(例如用柠檬酸中和的沸石)的组合。通常惰性固体材料在水中是不可溶的。

[0076] 将任选地以以上描述的非易碎组合物形式的本发明第二方面的组合物典型地施加以研磨、细磨等从而提供具有期望粒度的干燥的组合物。如在本领域中公知的,当将此类组合物引入固体漂白制剂(例如用于洗衣的粉末)中时,包含漂白活性催化剂的聚集的颗粒期望具有与固体漂白制剂的其他成分大约相同的粒度和体密度,从而避免由渗滤或浮动造成的离析(segregation)。

[0077] 本发明第二方面的组合物典型地以具有典型地200至2500 μm (例如300至1500 μm)

的平均粒度的固体(通常颗粒)形式(例如颗粒或粉末),存在于根据第三方面的漂白制剂中。如果在液体清洁剂中使用硅酸盐-催化剂材料(如此使用,或与粘合/涂覆剂任选地与惰性固体配制,二者中任一项),平均粒度典型地是10至200 μm 。可以通过激光衍射粒度分析仪(例如配备100mm镜头的Malvern HP)测量粒度。

[0078] 如本领域已知的,可以通过组成、加工条件或两者,控制组合物颗粒的体密度和大小。

[0079] 本领域技术人员熟知合适的粒度和密度(和/或能通过常规实验确定合适的粒度和密度),并且熟知获得这些的合适的技术,例如通过常用造粒技术。例如,合适的颗粒可以如下制备:通过任何常规的和/或已知的造粒技术,例如使用平底造粒机、流化床、Schugi混合机、Lödige犁刀搅拌器、转鼓和其他低能混合机;通过压实,包括挤出和压片,任选地接着细磨和研磨;当使用熔融型粘合剂时,通过使用Sandvik Roto Former的喷射造粒(prilling)和成锭(pastilling);和通过高剪切能工艺,使用具有高能搅拌作用和切割作用二者的高速混合机/造粒机设备。此类高速混合/造粒设备的实例是FukaeTM,由Fukae Powtech Kogyo Co, Japan生产的FS-G混合机。在本发明工艺中可用的其他混合机包括DiosnaTM, ex T.K.Fielder Ltd UK;FujiTM VG-C Series ex Fuji Sangyo Co. Japan;和RotoTM ex Zanchete&Co S.r.l. Italy。除了分批设备之外,还可以使用高速混合机/造粒机例如Lödige Recycler。

[0080] 根据本发明第一方面可得的组合物当用于漂白制剂中时是特别有用的,本文描述的含有锰离子的配合物起到催化过氧化物的氧化活性的作用,所述配合物可以被包含在根据本发明的漂白制剂内,或可以由此类漂白制剂原位产生。

[0081] 当过氧化物存在于本发明的漂白制剂中时,这可以是并且典型地是能够在水性溶液中产生过氧化氢的化合物。尽管典型的量将在基于漂白制剂的固含量计1-35重量%(例如5-25重量%)范围内,可以由本领域技术人员确定包含在漂白制剂中的过氧化物的合适量。本领域技术人员将认识到,当漂白制剂包含含有过氧化物和所谓的漂白前体的漂白体系(以下讨论的)时,可以使用更少量的过氧化物。

[0082] 合适的过氧化氢来源是本领域公知的。实例包括碱金属过氧化物,有机过氧化物例如过氧化脲,和无机过酸盐例如碱金属过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐和过硫酸盐。包含在漂白制剂中的典型的过氧化物是过酸盐,例如任选地水合的过硼酸钠(例如一水合过硼酸钠和四水合过硼酸钠)和过碳酸钠。根据具体的实施方案,漂白制剂包含一水合过硼酸钠或四水合过硼酸钠。由于其高活性氧含量,一水合过硼酸钠的包含是有利的。出于环境原因,过碳酸钠的使用也是有利的。

[0083] 作为无机过酸盐的使用的备选,也可以使用有机过酸盐。例如,烷基羟基过氧化物是另一类过氧漂白化合物。这些材料的实例包括枯烯氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物。

[0084] 还可以将有机过氧酸用作过氧化物。这些可以是单或二过氧酸。典型的单或二过氧酸具有通式 $\text{HOO}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}-\text{Y}$,其中R是任选地具有内酰胺连接或亚苯基或取代的亚苯基的含有1至约20个碳原子的亚烷基或取代的亚烷基;且Y是氢、卤素、烷基、芳基、酰胺基芳族或非芳族基团、 COOH 或 $(\text{C}=\text{O})\text{OOH}$ 基团或季铵基团。

[0085] 典型的单过氧酸包括过氧苯甲酸、过氧月桂酸、N,N-邻苯二甲酰基氨基过氧己酸(PAP)和6-辛基氨基-6-氧代过氧己酸。典型的二过氧酸包括例如:1,12-二过氧十二烷酸

(DPDA) 和1,9-二过氧壬二酸。

[0086] 与有机过氧酸一样,无机过氧酸也是合适的,例如单过硫酸钾(MPS)。

[0087] 如果将有机或无机过氧酸包含在漂白制剂内,其并入漂白制剂中的量将典型地在约2-10重量%范围内,例如4-8重量%。

[0088] 然而,漂白制剂不需要包含过氧化物:本发明的漂白制剂可以替代地包含漂白体系,所述漂白体系由适合于原位产生过氧化氢的成分构成,但其本身不是过氧化物。这样的实例是C₁₋₄醇氧化酶和C₁₋₄醇的组合(例如甲醇氧化酶和乙醇的组合)的使用。此类组合描述于W0 95/07972 A1(Unilever N.V.和Unilever plc)中。

[0089] 通常,原位生成漂白物质。例如,通常原位生成有机过氧酸,这与将本身趋向于不够稳定的过氧酸包含在漂白制剂内相反。出于这一原因,漂白制剂通常包含含有过酸盐(例如过硼酸钠(任选水合的)或过碳酸钠)的漂白体系,所述漂白体系在水中产生过氧化氢;以及所谓的过氧漂白前体,其能够与过氧化氢反应以产生有机过氧酸。

[0090] 本领域技术人员非常熟悉含有过氧漂白前体的漂白体系的使用,过氧漂白前体对本领域技术人员是公知的并且记载于文献中。例如,在这方面可以参考英国专利836988、864,798、907,356、1,003,310和1,519,351;EP 0 185 522 A、EP 0 174 132 A、EP 0 120 591 A;和美国专利号1,246,339、3,332,882、4,128,494、4,412,934和4,675,393。

[0091] 一种有用种类的过氧酸漂白前体是描述于美国专利号4,751,015和4,397,757;以及EP 0 284 292 A和EP 0 331 229 A中的阳离子、季铵阳离子取代的过氧酸漂白前体。此类过氧酸漂白前体的实例包括2-(N,N,N-三甲基铵)乙基钠-4-磺基苯基碳酸酯氯化物(SPCC)和N,N,N-三甲基铵甲苯氧基苯磺酸盐。

[0092] 另一特别种类的漂白前体由描述于EP 0 303 520 A、EP 0 458,396 A和EP 0 464,880 A中的阳离子腈形成。用于本发明的其他种类的漂白前体描述于W0 00/15750 A1中,例如6-(壬酰胺己酰基)氧基苯磺酸酯。

[0093] 典型地,过氧漂白前体是酯类,包括酰基酚磺酸酯和酰基烷基酚磺酸酯;酰基-酰胺;季铵取代的过氧酸漂白前体,包括阳离子腈类。典型过氧酸漂白前体的实例(有时被称为过氧酸漂白活化剂)是钠-4-苯甲酰氧基苯磺酸盐(SBOBS);N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺(TAED);1-甲基-2-苯甲酰氧基苯-4-磺酸钠;钠-4-甲基-3-苯甲酰氧基苯甲酸盐;三甲基铵甲苯氧基苯磺酸盐;钠-4-磺基苯基碳酸盐氯化物(SPCC);壬酰氧基苯磺酸钠(SNOBS);3,5,5-三甲基己酰基氧基苯磺酸钠(STHOBS);和取代的阳离子腈类。通常,使用的漂白前体化合物是TAED和壬酰氧基苯磺酸酯(NOBS)的盐,例如SNOBS钠盐。

[0094] 当使用时,漂白前体化合物典型地以组合物的基于漂白制剂的固含量计最高12重量%(例如2-10重量%)的量存在于漂白制剂中。

[0095] 通过给它们提供保护涂层,例如含有偏硼酸钠和硅酸钠的涂层,可以将如本文描述的过氧化物或漂白体系稳定在漂白制剂中。

[0096] 由进行根据本发明第一方面的方法所得的组合物通常将意图用于固体漂白制剂。如将被理解的,这些组合物的固体内容物将包括:彼此接触的未反应的碱土金属硅酸盐和含有锰离子的盐;由所述接触所得的不同的含有硅酸盐和含有碱土金属离子的盐;可能的另外的固体材料(例如产生自存在于与碱土金属硅酸盐接触的含有锰离子的盐中的简单无机盐例如氯化钠的(如本文此前描述的));和任选的水可溶性涂层材料与任选的惰性固体

(如本文此前描述的)。

[0097] 存在于这些组合物中的式(I)配体的含有锰离子的配合物的量将决定需要将多少组合物包含在此类固体清洁制剂中。使用含有大于20重量%含有锰离子的配合物的组合物将典型地导致含有催化剂的材料在清洁剂制剂中低加载的要求。随之而来的缺点是增加了催化剂在漂白制剂中分布不均匀的可能性。这将其自身表现为使用清洁剂制剂导致的不希望的变量。相反,使用具有过低水平的含有锰离子的配合物(特别是小于0.1重量%的含有锰离子的配合物)的组合物,将需要将不必要的大量组合物加入到清洁剂制剂中。

[0098] 出于这些原因,根据本发明第二方面的组合物有利地包含约0.1重量%至约20重量%的含有锰离子的配合物,典型地约0.3重量%至约10重量%的含有锰离子的配合物。这些重量百分比基于含有锰离子的配合物的重量相对于本发明第二方面的组合物的固含量。

[0099] 根据具体的实施方案,漂白制剂可以用于漂白和/或改性(例如降解)多糖(例如纤维素或淀粉)或含多糖(例如含纤维素,本文也被称为纤维素的)基底。纤维素基底广泛存在于家用、工业和公共洗衣,木浆,棉加工行业等。例如,由于植物中天然色素的原因,原棉(轧棉机输出(gin output))是深褐色。棉和纺织工业认识到在其用于纺织品和其他领域之前漂白棉的需求。漂白此类棉纤维的目的是移除天然和外来杂质,同时制造基本白色的材料。

[0100] 无论根据本发明第四方面的方法处理的基底的特性,当这么做时目的是实现漂白,即移除不希望的有色体(它们是,例如洗烫中衣物上或洗碟应用中的污渍或固体;木浆中的残余木质素,或原棉和木浆和纸中存在的多酚材料)和/或降解材料,例如洗碟中的淀粉或多酚材料。因此,根据具体的实施方案,基底可以是脏碟子或多糖或含有多糖的基底,例如其中多糖是纤维素基底,如棉、木浆、纸或淀粉。

[0101] 因此可以将本发明的漂白制剂用于洗碟的方法中。此类方法典型地包括在机械洗碟机中清洗碟,通常以将淀粉和多酚成分从碟表面移除。本文术语“碟”在其范围内包括炊具以及盘、陶器和其他进食(例如餐具)和服务餐具,例如由陶瓷、金属或塑料材料制成的物品。从而,本发明第四方面的实施方案包括在机械洗碟机中清洗碟的方法,所述方法包括将碟与水根据本发明第三方面的漂白制剂接触。

[0102] 本发明的漂白制剂还可以用于清洁纺织品或非织造织物,典型地清洁纺织品的的方法。纺织品表示机织或针织织物,也就是说具有交织纤维的织物,来自于将天然或人造纤维机织、针织、钩编或编织在一起。如本领域已知的,依靠它们由非织造织物制造的方法来区别织物,所述非织造织物也由纤维材料制成,并通过施加热、机械压力或化学(包括溶剂)处理实现的粘合而制造。从而,本发明的第四方面的实施方案包括典型地在机洗设备中清洁纺织品或非织造织物的方法,所述方法包括将纺织品或非织造织物与水根据本发明第三方面的漂白制剂接触。

[0103] 本发明的漂白制剂可以用于漂白和/或改性(例如降解)化合物(通常例如纤维素材料或多糖或含有多糖的材料(例如淀粉))的方法。纤维素材料可以是例如棉、木浆或纸。因此,本发明的第四方面的实施方案包括漂白和/或改性(例如降解)此类材料的方法,所述方法包括将材料与水根据本发明第三个方面的漂白制剂接触。

[0104] 除了过氧化物,或含有过氧化物和过氧羧酸前体(如TAED或NOBS)的漂白体系,典型的漂白制剂包含其他取决于配方预期目的的成分。

[0105] 根据本发明的具体实施方案,漂白制剂适合用于并且可以用于清洁纺织品或非织

造织物的方法,具体用于清洁织物,即纺织品或非织造织物,例如衣物。虽然可以理解的是,不认为本发明被如此限制,当漂白制剂旨在用于洗衣或硬表面清洁应用时,漂白制剂将典型地包含被本领域技术人员很好地理解的其他成分,如漂白稳定剂(也称为多价螯合剂),例如有机螯合剂如氨基膦酸酯或羧酸酯螯合剂;一种或多种表面活性剂,例如阳离子、阴离子或非离子(两亲)表面活性剂;以及其他成分,包括(但不限于)洗涤增洁剂、酶和香料。

[0106] 此类漂白制剂将包含优选地0.1至50重量%的一种或多种表面活性剂。该漂白制剂可以包含一种或多种阴离子表面活性剂和一种或多种非离子表面活性剂。通常表面活性剂体系的阴离子和非离子表面活性剂可以选自在以下描述的表面活性剂:“Surface Active Agents”Vol.1,Schwartz&Perry,Interscience 1949或Vol.2,Schwartz,Perry&Berch,Interscience 1958;Manufacturing Confectioners Company出版的当前版本的“McCutcheon's Emulsifiers and Detergents”;或“Tenside-Taschenbuch”,H.Stache,Carl Hauser Verlag,1981。合适的阴离子和非离子表面活性剂的描述的实例可以例如见于WO 03/072690 A1(Unilever N.V.等)、WO 02/068574 A1(Unilever N.V.等)和WO 2012/048951 A1(Unilever PLC等)中。

[0107] 那些熟知漂白制剂的将熟悉在上下文中使用的酶。酶可以提供清洁性能、织物护理和/或卫生的好处。所述酶可以包括氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂合酶、异构酶和连接酶。这些酶类型中的成员描述于Enzyme Nomenclature 1992:Recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology on the Nomenclature and Classification of Enzymes,1992,ISBN 0-120227165-3,Academic Press中。清洁用酶更详细地描述于例如US专利号6,579,839(Price等)中。

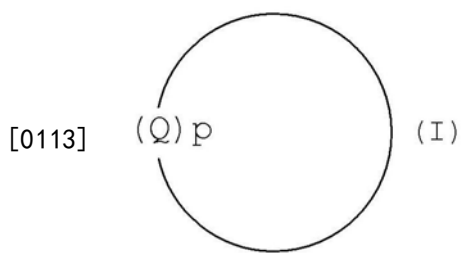
[0108] 合适的清洁增洁剂也可以作为任选成分存在,例如如描述于WO 00/34427 A1中的。增洁剂可以包括铝硅酸盐,特别是沸石,例如沸石A、B、C、X和Y型,以及如在EP 0 384 070 A中描述的沸石MAP;和沉淀增洁剂例如碳酸钠。此类增洁剂典型地以基于漂白制剂的固含量为约5至约80重量%的量(更优选约10至50重量%)存在。

[0109] 本领域技术人员根据他的普通技能将能够容易地配制用于洗衣的合适的漂白制剂。同样地,本领域技术人员将能够容易地配制用于本文描述的其他应用的漂白制剂。此种制剂可以例如包含适合用于催化本文描述的过氧化物活性的另外的金属离子类或有机催化剂。过渡金属类漂白催化剂的非限制性实例可见于例如EP 2 228 429 A1(Unilever PLC和Unilever N.V.)中,并且其中引用的参考文献和有机催化剂的实例可见于WO 2012/071153 A1(The Procter&Gamble Company)中。

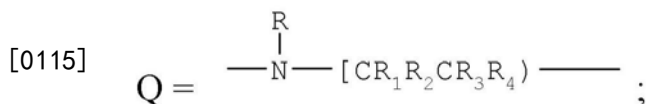
[0110] 本文中引用的各个和每个专利和非专利文献通过引用完整地结合于此,就好像每篇文献的整体内容完全地陈述于本文中那样。

[0111] 可以通过参照以下非限制性项目进一步理解本发明:

[0112] 1.一种方法,所述方法包括使碱土金属硅酸盐与包含式(I)配体的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物的盐接触:



[0114] 其中：



[0116] p是3；

[0117] R独立地选自由下列各项组成的组：氢、C₁-C₂₄烷基、CH₂CH₂OH和CH₂COOH；或者一个R经由C₂-C₆亚烷基桥、C₆-C₁₀亚芳基桥或包含一个或两个C₁-C₃亚烷基单元和一个C₆-C₁₀亚芳基单元的桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子，所述桥可以任选地被独立选择的C₁-C₂₄烷基取代一次或多次；并且

[0118] R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自H、C₁-C₄烷基和C₁-C₄烷基羟基。

[0119] 2. 项目1的方法，其中R独立地选自由以下各项组成的组：氢、C₁-C₆烷基、CH₂CH₂OH和CH₂COOH；或者一个R经由亚乙基桥连接至式(I)的另一个环的另一个Q的氮原子。

[0120] 3. 项目1或项目2的方法，其中每个R独立地选自：CH₃、C₂H₅、CH₂CH₂OH和CH₂COOH。

[0121] 4. 任一前述项目的方法，其中R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自氢和甲基。

[0122] 5. 项目1的方法，其中式(I)的配体是1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me₃-TACN)或1,2-双(4,7-二甲基-1,4,7-三氮杂环壬-1-基)-乙烷(Me₄-DTNE)。

[0123] 6. 任一前述项目的方法，其中所述配合物是具有在两个锰离子之间的至少一个O²⁻桥的双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物。

[0124] 7. 项目6的方法，其中所述配合物是[Mn^{IV}Mn^{IV}(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂]²⁺或[Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(μ-CH₃COO)(Me₄-DTNE)]²⁺。

[0125] 8. 任一前述项目的方法，其中所述盐包含一个或多个除硅酸盐离子以外的非配位抗衡离子。

[0126] 9. 项目8的方法，其中所述一个或多个非配位抗衡离子选自由以下各项组成的组：Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、SO₄²⁻、R⁵SO₃⁻、R⁵SO₄⁻、CF₃SO₃⁻、甲苯磺酸根和R⁵COO⁻，其中R⁵是H、C₁₋₁₂烷基和任选被C₁₋₆烷基取代的C₆H₅。

[0127] 10. 项目9的方法，其中所述一个或多个非配位抗衡离子选自由以下各项组成的组：Cl⁻、NO₃⁻、PF₆⁻、甲苯磺酸根、SO₄²⁻、CF₃SO₃⁻、乙酸根和苯甲酸根。

[0128] 11. 项目9的方法，其中所述一个或多个非配位抗衡离子选自由以下各项组成的组：Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻和乙酸根。

[0129] 12. 任一前述项目的方法，其中所述碱土金属硅酸盐是钙、锶、镁或钡的硅酸盐。

[0130] 13. 项目12的方法，其中所述碱土金属硅酸盐是钙或镁的硅酸盐。

[0131] 14. 任一前述项目的方法，其中所述盐与所述碱土金属硅酸盐在液体中接触。

[0132] 15. 项目14的方法，其中所述盐与所述碱土金属硅酸盐在水性液体中接触。

- [0133] 16.任一前述项目的方法,还包括干燥所得组合物。
- [0134] 17.一种通过如在任一前述项目中限定的方法可得的组合物。
- [0135] 18.项目17的组合物,其固体内容物包含约0.1至约20%重量的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物。
- [0136] 19.项目17的组合物,其固体内容物包含约0.3至约10%重量的单核或双核Mn(III)和/或Mn(IV)配合物。
- [0137] 20.一种漂白制剂,所述漂白制剂包含由项目1至16中任一项所述的方法可得的组合物。
- [0138] 21.项目20的漂白制剂,其还包含过氧化物。
- [0139] 22.一种方法,所述方法包括将基底与水与如在项目20或项目21中限定的漂白制剂接触。
- [0140] 23.项目22的方法,其是在机械洗碟机中清洗碟的方法,所述方法包括使碟与水与和所述漂白制剂接触。
- [0141] 24.项目22的方法,其是清洁纺织品或非织造织物的方法,所述方法包括将纺织品或非织造织物与水与和所述漂白制剂接触。
- [0142] 25.项目22的方法,其是漂白和/或改性材料的方法,所述方法包括使所述材料与水与和所述漂白制剂接触。
- [0143] 26.项目25的方法,其中所述方法是降解淀粉的方法。
- [0144] 以下非限制性实施例更充分地解释本发明的实施方案。
- [0145] 实验
- [0146] 如在WO 2006/125517 A1中公开的获得 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ (作为在pH 5的乙酸盐缓冲液(由2.4重量%Na-乙酸盐、1.8重量%冰醋酸组成并调节至pH 5)中3.5重量%的水溶液)。 $\text{Me}_3\text{TACN}=1,4,7\text{-三甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷}$ 。
- [0147] 如在WO 2011/106906 A1中公开的制备 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (88%纯度水平)。 $\text{Me}_4\text{DTNE}=1,2\text{-双}(4,7\text{-二甲基-}1,4,7\text{-三氮杂环壬烷-1-基})\text{乙烷}$ 。
- [0148] 从PQ Corporation获得Ca-硅酸盐(Microcal ET)。
- [0149] 从PQ Corporation获得Mg-硅酸盐(Macrosorb MS15和Macrosorb MS33)。从Alfa Aesar得到另一种Mg-硅酸盐材料(产品码B22490,用于色谱的活化的硅酸镁,60-120目,CAS 1343-88-0)。
- [0150] 从Evonik获得Aerosil® 380硅石。
- [0151] 从BDH Prolabo获得滑石(水合的硅酸镁 $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (产品码28460.268))。
- [0152] 从Clariant获得Sandoclean PCJ(a.k.a.Imerol PCJ)。
- [0153] 从标准化学品供应商获得其他化学品而不进一步纯化。
- [0154] 从CFT BV,Vlaardingen,The Netherlands获得BC-1/棉污渍。
- [0155] 1各种钙硅酸盐的制备
- [0156] 1a空心球形硅酸钙的制备
- [0157] 已在文献(M.Zhang&J.Chang,Ultrasonics Sonochemistry,17,789-792(2010))中描述了空心球形钙硅酸盐的合成和性质。
- [0158] 将0.6103g偏硅酸钠装入含有500mL去矿物质水的烧杯中。搅拌溶液直到硅酸盐完

全溶解,然后加入150mg十六烷基三甲基溴化铵(Applichem,产品号A6284)。在将磁力搅拌器移走之前再次搅拌溶液,并将溶液超声20分钟。一旦完成,将0.37045g氢氧化钙加入烧杯中并将悬浮液超声另外2h。使用布氏漏斗和Whatman等级50滤纸过滤溶液,并将固体用5mL 96%乙醇洗涤3次和用5mL去矿物质水洗涤3次。将固体放置到有盖培养皿上,之后在烘箱中50°C干燥2天。干燥之后将固体研磨并储存在封闭的玻璃瓶中。

[0159] 1b硅酸钙的制备

[0160] 以下列出的步骤与描述于W0 2006/078176 A1 (Victoria Link Limited) 和 T.Borrmann等,J.Colloid and Interface Science,339,175-182 (2009) 中的那些相似。

[0161] 通过将6.103g偏硅酸钠(Sigma Aldrich,产品号307815) 溶解在100mL去矿物质水中制备硅酸钠溶液。通过将3.7045g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解在90mL去矿物质水中制备氢氧化钙溶液。一旦完成,将HCl 37%加入以将pH调节至pH 11.5(需要约8.5mL HCl 37%),随后加入去矿物质水以使溶液体积变为100mL。剧烈搅拌氢氧化钙溶液并加入硅酸钠溶液。约20-30分钟之后减少搅拌,将玻璃烧杯盖住以避免蒸发,并使反应在室温下过夜进行。第二天将溶液过滤,并将得到的固体用大量去矿物质水洗涤。称重湿固体并分为相同重量的四份。将样品中的一份放置在有盖培养皿中并在烘箱中50°C下储存过夜干燥。第二天将干燥固体研磨为精细均匀的粉末并在室温下储存在封闭的玻璃瓶中。

[0162] 1c pH 9的实验1b的硅酸钙的制备和后处理

[0163] 以下列出的步骤与在W0 2006/078176 A1 (Victoria Link Limited) 中描述的相似。

[0164] 如在实验1b中解释的制备硅酸钙样品并将硅酸钙样品不经干燥地用于后处理实验。将50mL去矿物质水加入到该样品,并搅拌溶液以得到均匀分散液。然后加入盐酸以将pH降到pH 9。将该pH保持稳定5h,之后将悬浮液放在塑料瓶中并用IEC (International Equipment Company) Centra MP4离心分离机以3500RPM(转每分钟)离心4分钟。将液相从瓶中移除,加入新鲜去矿物质水(约60-70mL),并摇动瓶以确保固体被分散。然后将瓶以3500RPM离心另外4分钟。再重复洗涤和离心步骤3次,之后将凝胶放到有盖培养皿并在烘箱中50°C下干燥过夜。第二天,将干燥样品研磨为精细均匀粉末并在室温下储存在封闭的玻璃瓶中。

[0165] 1d pH 10的实验1b的硅酸钙的制备和后处理

[0166] 重复如在实验1c中列出的步骤,除进行用HCl调整pH至pH 10以外。

[0167] 1e制备后续强化的硅酸钙

[0168] 以下列出的步骤与在W0 2006/078176 A1 (Victoria Link Limited) 中描述的相似。

[0169] 如在实验1b中解释的制备硅酸钙样品并将硅酸钙样品在不经干燥的情况下用于使用偏硅酸钠的后处理实验。在搅拌下将2.8g偏硅酸钠溶液(如以上在实验1a中描述的相同组成)倒入含有分散的硅酸钙样品的烧杯。立即用HCl 37%将pH降至pH 10并维持稳定3h。一旦完成,使用布氏漏斗和Whatman等级50滤纸过滤溶液。用大量去矿物质水洗涤所得固体,之后放到有盖培养皿并在烘箱中50°C下干燥过夜。第二天,将干燥样品研磨并在室温下储存在封闭的玻璃瓶中。

[0170] 2.1 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的吸附实验

[0171] 2.1a $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在Microcal ET硅酸盐上的吸附

[0172] 通过将25mL在pH 5乙酸盐缓冲液中的3.37重量% $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与75mL去矿物质水混合,来制备100mL的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的稀释溶液。搅拌溶液的同时,将1g Microcal ET倾倒在形成的漩涡的壁上。将该混合物在室温下搅拌30min。在反应时间的终点,将溶液在布氏漏斗上过滤以将固体与液体分离,并将固体在烘箱中50°C下干燥过夜。一旦完成,将固体研磨,并放置在20mL玻璃瓶中,该玻璃瓶保持关在50°C的烘箱中。

[0173] 2.1b $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在硅酸镁(ex Alfa Aesar)上的吸附

[0174] 使用硅酸镁材料(ex Alfa Aesar)进行与以上描述(实验2.1a)的那些相似的步骤。然后通过测试在50°C下储存不同时间之后对棉的BC-1(茶渍)漂白性能,确定样品的稳定性。

[0175] 2.1c $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在硅酸镁(Macrosorb MS15)上的吸附

[0176] 使用硅酸镁材料(Macrosorb MS15,PQ corporation)进行与以上描述(实验2.1a)相似的步骤。

[0177] 2.1d $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在硅酸镁(Macrosorb MS33,PQ corporation)上的吸附

[0178] 使用硅酸镁材料(Macrosorb MS33,PQ corporation)进行与以上描述(实验2.1a)的那些相似的步骤。

[0179] 2.1e $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在水合硅酸镁,滑石(BDH Prolabo)上的吸附

[0180] 使用水合硅酸镁材料,滑石(BDH Prolabo)进行与以上描述(实验2.1a)的那些相似的步骤

[0181] 2.1f $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在实验1a中制备的空心球形硅酸钙样品上的吸附

[0182] 通过混合70mL去矿物质水和30mL 3.5重量%的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 来制备催化剂溶液。一旦完成,将50mL该溶液放置在100mL烧瓶中。称重0.5g如实验1a中所述制备的空心球形硅酸钙样品。使用磁力搅拌器强烈搅拌催化剂溶液以形成漩涡,之后将固体硅酸盐样品加入。减弱搅拌并使吸附在室温下进行30分钟。然后将溶液在布氏漏斗上用Whatman等级50滤纸过滤,并将留在滤纸上的固体放置在有盖培养皿上,在50°C的烘箱中储存过夜进行干燥。第二天,将样品研磨为精细均匀的粉末并在50°C下储存在封闭的玻璃瓶中。

[0183] 2.1g-j $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在实验1b-1e中制备的硅酸钙样品上的吸附

[0184] 通过将212.5mL去矿物质水和37.5mL 3.5重量%的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 混合来制备稀释的催化剂溶液。将4个50mL的样品从稀释的催化剂溶液中取出,并放置在100mL烧杯中。称重0.5g的每个在实验1b-1e中制备的固体(即不经后处理的样品、在pH 9、pH 10下经过后处理的样品和用硅酸钠强化的样品)。搅拌溶液以形成漩涡,并将固体倾倒在不同的烧杯中。吸附在室温下进行30分钟。一旦完成,使用布氏漏斗和Whatman等级50滤纸过滤每个溶液,之后将固体放置在有盖培养皿上在烘箱中50°C下过夜干燥。第二天,

将获得的干燥样品研磨为精细均匀的粉末,在50℃下储存在封闭的玻璃瓶中。

[0185] 2.1k $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在 **Aerosil®** 380 硅石上的吸附 (比较实验)

[0186] 通过将24.4mL在pH 5乙酸盐缓冲液中的3.3重量% $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与75.6mL去矿物质水混合,来制备100mL的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的稀释溶液。搅拌溶液并将1g **Aerosil®** 380 倾倒在形成的漩涡的壁上。吸附在室温下进行30min,之后将溶液和固体倾倒在塑料瓶中并放置在离心机中4400rpm下离心10分钟。将液体从瓶中倾出,将红色凝胶状材料放置在有盖培养皿中并在50℃下干燥过夜。一旦完成,将固体研磨并放置在20mL玻璃瓶中,该玻璃瓶保持关在50℃的烘箱中。

[0187] 2.11将 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与偏硅酸钠 (Aldrich, 产品码307815, CAS 6834-92-0) 混合 (比较实验)

[0188] 通过将25mL 3.37重量% $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的pH 5乙酸盐缓冲液溶液与75mL去矿物质水混合,来制备100mL的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的稀释溶液。搅拌溶液的同时,将1g偏硅酸钠 (Aldrich) 倾倒在形成的漩涡的壁上,并让吸附在室温下进行30分钟。在反应时间的终点,将溶液在布氏漏斗上过滤以将固体与从液体分离,并将固体在烘箱中50℃下干燥过夜。保留的溶液具有12左右的pH,当与用大部分测试的钙和镁硅酸盐得到的pH (pH 5-6左右) 相比时,该pH是非常高的。第二天得到的固体出现黑斑,表明二氧化锰的存在。出于这一原因,停止实验,因为已证明硅酸钠不适合于该应用。

[0189] 2.2 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的吸附实验

[0190] 2.2a $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 Microcal ET 硅酸盐上的吸附

[0191] 称重0.4978g $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (纯度88.2%) 并将其放置在具有100mL水的玻璃烧杯中。搅拌溶液的同时,将1g Microcal 倾倒在形成的漩涡的壁上,并将该混合物在室温下搅拌30min。然后将溶液以4400rpm离心10分钟,并将绿色固体放置在有盖培养皿中,在烘箱中50℃下干燥过夜。第二天,将固体研磨,并放置在20mL玻璃瓶中,该玻璃瓶保持关在50℃的烘箱中。因为Microcal ET硅酸盐含有钙离子,设想这些例阳离子被 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ 交换。

[0192] 2.2b 制备吸附到 Microcal ET 上的在pH 5乙酸盐缓冲液中的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

[0193] 与实验2.2a相似,将催化剂吸附到Microcal ET硅酸盐上,除了在吸附到硅酸盐前将催化剂溶解在pH 5的乙酸盐缓冲液之外。通过混合0.731M乙酸钠 (ex Merck) 和0.731M乙酸 (ex Merck) 来制备pH 5的乙酸盐缓冲溶液。使用的乙酸钠和乙酸的比例是用以得到pH 5的比例。将0.5克 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ (88.2%) 溶解在37.5mL去矿物质水中,并加入12.5mL的pH 5乙酸盐缓冲液。将0.5g Microcal ET硅酸盐加入到该溶液,并在RT下搅拌混合物30min。使用布氏漏斗将溶液在Whatman#1滤纸上过滤。将得到的固体材料在50℃下干燥过夜。第二天将固体粉碎。50℃下进行进一步储存。

[0194] 2.2c $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 **Aerosil®** 380 硅石上的吸附 (比较实验)

[0195] 称重0.4978g $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (纯度88.2%) 并将其放置在具有100mL水的玻璃烧杯中。搅拌溶液的同时,将1g **Aerosil®** 380 硅石倾倒在形成的漩涡的壁上,并让吸附在室温下搅拌30min。然后将溶液以4400rpm离心10分钟,并将绿色凝胶型

材料放置在有盖培养皿中,在烘箱中50℃下干燥过夜。第二天,将固体研磨,并放置在20mL玻璃瓶中,该玻璃瓶保持关在50℃的烘箱中。

[0196] 然后通过测试在50℃下储存不同时间之后对棉的BC-1(茶渍)漂白性能,确定样品的稳定性(同样参见下面的部分3.1)。还使用染料漂白监测仪进行吸附到Ca-硅酸盐上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的稳定性测试(参见实验3.2)。通过测试储存在封闭瓶中的(半)纯催化剂的固体样品, $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的储存稳定性,做出稳定性的比较。

[0197] 3用以确定吸附的或释放的催化剂的量的方法

[0198] 3.1漂白实验

[0199] 如在其它地方(EP 0909809B(Unilever plc和Unilever N.V.))所公开的,除了干燥BC-1测试布之外(在这种情况下通过在环境条件下过夜干燥来实现干燥),测量BC-1(茶渍)漂白性能作为460nm处的 ΔR^* 值。

[0200] 在典型的实验中,在含有100ml水的玻璃烧杯中,将0.048g Sandoclean PCJ(非离子表面活性剂)、0.101ml H_2O_2 (35重量%)、NaOH溶液(25重量%)以调节至pH 11,和 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分别加入到该漂白液体以得到0至2.25 μM 的催化剂溶液(参见以下细节)。漂白实验的时间是14分钟且温度是40℃。所有实验进行两次,且以下给出的数值是带有括号中的标准差的平均 ΔR^* 数值。

[0201] 在0(空白)和2.25 μM 的每种催化剂之间做出第一校正曲线(水溶液还包含0.48g/l Sandoclean PCJ、pH 11的1.01ml/l H_2O_2 (35%),40℃下14min)。进行该步骤以测试在不同存储时间周期之后,吸附在硅酸盐材料上的催化剂的性能。与新鲜制备的硅酸盐材料比较,得到催化剂活性的相对值,其于是为吸附在硅酸盐材料上的催化剂的稳定性的度量。进行50℃下储存最长9周的样品的稳定性测试。

[0202] 作为比较实施例,还测试催化剂在 **Aerosil® 380**硅石上的吸附之后的稳定性。

[0203] 校正曲线的数据如下表1中所示:

[0204] 表1使用不同水平的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ (溶液还含有0.48g/l Sandoclean PCJ、1.01ml/l H_2O_2 (35%))在40℃pH 11.0下14min对BC-1污渍的 ΔR^* BC-1漂白结果。在括号中给出每个实验的标准差。

[0205]

催化剂浓度(μM)	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ ΔR^*	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ ΔR^*
0	6.9 (0.5)	4.6 (0.5)
0.25	12.8 (0.4)	13.4 (0.4)
0.5	16.4 (0.6)	16.1 (0.8)
0.75	18.8 (0.2)	17.6 (0.4)
1.00	19.8(0.2)	19.2 (0.2)
1.25	21.2 (0.4)	20.0 (0.3)
1.5	23.2 (0.7)	20.7 (0.6)
1.75	23.9 (0.2)	21.5 (0.3)
2.00	25.4 (0.1)	21.8 (0.3)
2.25	25.9 (0.3)	22.4 (0.2)

[0206] N.B.: 将两个不同批次的BC-1污渍分别用于 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ 的校正曲线, 其导致对于0催化剂水平略微不同的数值。以下描述的结果基于: 使用 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 的所有实验的第一组BC-1污渍, 和对于使用 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ 的所有实验的第二组BC-1污渍。

[0207] 通过使用紫外可见光谱确定固体催化剂 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的进一步储存稳定性(并与新鲜制备的样品比较)。

[0208] 使用来自以上解释的校正曲线的数据, 通过在封闭管中不同存储周期之后进行漂白实验, 确定固体催化剂 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的储存稳定性。

[0209] 3.2校正曲线: $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ 的染料漂白活性测量

[0210] 通过混合83.3mM NaHCO_3 (ex Merck) 和83.3mM Na_2CO_3 (ex Merck) 制备pH 10.5的碳酸盐缓冲剂。使用的碳酸氢钠和碳酸钠的比例是使得pH为10.5的比例。

[0211] 将1600 μL 碳酸盐缓冲剂pH 10.5 (83.3mM)、100 μL Acid Blue 45 (2g/L) (ex Aldrich)、100 μL H_2O_2 (1M) (ex Merck)、100 μL DTPA (1.2mM) (Dissolvine D40, ex Akzo Nobel) 和100 μL 催化剂溶液加入石英比色皿中。催化剂溶液具有0至80 μM $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ 之间可变的浓度以得到校正曲线。

[0212] 进行30 $^\circ\text{C}$ 下染料的漂白, 使用Agilent 8453紫外可见分光光度计以动态模式每30秒获得一个光谱。选择160秒时595nm处的峰的吸光度用于校正曲线。结果示于表2中。

[0213] 表2. $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ 活性的校正曲线: 160秒反应时间之后595nm处Acid Blue 45染料的吸光度对催化剂浓度。

[0214]	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})] \text{Cl}_2$	吸光度
	(以 μM 计)	595 nm (a.u.)
	0	2.65
	0.5	2.24
	1.0	1.93
	1.5	1.73
	2.0	1.41
	2.5	1.03
	3.0	0.87
	4.0	0.55

[0215] 3.3对催化剂量的直接紫外可见吸收测量。

[0216] 通过紫外可见测量评估吸附在多种样品上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 的水平。在催化剂在不同硅酸盐上吸附之前和之后,将不同溶液的样品稀释,并使用Agilent 8453紫外-可见分光光度计分析。

[0217] 如下制备稀释的溶液:

[0218] 带有催化剂的在实验1a中制造的空心球形硅酸盐:在加入到所述硅酸盐之前,将60 μL 稀释的催化剂溶液进一步稀释在17.94mL去矿物质水中。在如实验2.1f中列出的在硅酸盐上的吸附过程之后,取出另外的含有带催化剂的过滤溶液的样品。

[0219] 与在实验1b-1e中制备的催化剂-硅酸盐相似:在加入到硅酸盐之前,将120 μL 稀释的催化剂溶液进一步稀释在17.8mL去矿物质水中。在如实验2.1g-j中列出的在硅酸盐上的吸附过程之后,将其他含有带催化剂的过滤溶液的样品取出。

[0220] 基于溶液在244、278和313nm处的吸光度,考虑到分别为19300、18600和12000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数,确定 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 的水平。将500g/mol的分子量用于 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 。

[0221] 一旦完成,通过从存在的催化剂的初始量减去吸附之后留在溶液中的催化剂的量,计算吸附的催化剂的量。

[0222] n 吸附的催化剂(mol) = n 初始存在的催化剂(mol) - n 吸附之后的催化剂(mol)

[0223] 然后计算吸附的催化剂阳离子的重量:

[0224] 吸附的阳离子重量(g) = n 吸收的催化剂(mol) x 500(g/mol)

[0225] 吸附的阳离子的重量与使用的硅酸钙的量(0.5g)的比较给出吸附在不同固体上的催化剂的百分比。

[0226] %吸附的催化剂 = 吸附的阳离子重量 / (硅酸盐重量 + 吸附的催化剂重量) x 100

[0227] 4储存稳定性测试

[0228] 4.1吸附在硅酸盐上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 的储存稳定性

[0229] 4.1a吸附在硅酸盐Microcal ET上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的储存稳定性

[0230] 通过使用3mg和6mg如在实验2.1a中描述的具有吸附的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]$

(CH₃COO)₂的Microcal ET (其被加入到100mL在实验3.1中列出的漂白溶液中),进行两组实验。如示于实验3.1中的以及通过使用校正曲线(参见实验3.1)进行漂白实验,将两组漂白结果用于转化为催化剂的释放量。以下给出平均数值。

[0231] 新鲜制备的硅酸盐-催化剂样品在漂白实验期间释放1.21重量%的催化剂,其在50°C下9周的储存之后下降到0.72%(即释放的催化剂水平降低40%)。以上给出的重量百分比是基于阳离子催化剂物质(具有500g/mol的分子量)对硅酸盐材料重量的相对重量。500g/mol的分子量是[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂]²⁺配合物(即没有抗衡离子)的分子量。催化剂在硅酸钙上的吸附导致Ca²⁺释放(如示于实验5中的),其表明被吸附的催化剂物质是阳离子物质。

[0232] 这些数据表明吸附在Microcal ET硅酸盐材料上的催化剂展示了良好的储存稳定性,特别是当与固体[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂]Cl₂·3H₂O(参见以下实验4i)和使用Aerosil® 380的实验(参见以下实验4.1k)比较时。

[0233] 4.1b硅酸镁(ex Alfa Aesar)上的[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂](CH₃COO)₂的储存稳定性

[0234] 新鲜制备的材料在漂白实验期间释放1.18重量%的催化剂,其在50°C下9周的储存之后下降到0.7重量%。应当指出的是,硅酸镁的行为与Microcal ET非常相似。催化剂的稳定性也远好于通过使用硅石材料(Aerosil® 380)作为吸附剂获得的催化剂的稳定性,其中在50°C下2周的储存之后发现相似的下降(参见以下实验4.1k)。

[0235] 4.1c硅酸镁(Macrosorb MS15)上的[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂](CH₃COO)₂的储存稳定性。

[0236] 使用硅酸镁材料(Macrosorb MS15,PQ corporation)(实验2.1c)进行如以上描述的(实验4.1b)相似实验。

[0237] 新鲜制备的材料在漂白实验期间释放0.4重量%的催化剂,其在50°C下7.5周的储存之后保持不变。尽管初始吸附略低于在实验2.1b/4.1b中使用的其他硅酸镁,储存稳定性是非常高的。

[0238] 4.1d硅酸镁(Macrosorb MS33,PQ corporation)上的[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂](CH₃COO)₂的储存稳定性。

[0239] 新鲜制备的材料在漂白实验期间释放0.46重量%的催化剂,其在7.5周的储存之后下降到0.34重量%(即在50°C下7.5周之后释放的催化剂的量降低25%)。尽管初始吸附略低于在实验2.1b中使用的其它硅酸镁,储存稳定性同样是非常高的。

[0240] 4.1e水合硅酸镁,滑石(BDH Prolabo)上的[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂](CH₃COO)₂的储存稳定性。

[0241] 新鲜制备的材料在漂白实验期间释放0.31重量%的催化剂,其在50°C下7.5周的储存之后下降到0.2重量%。尽管初始吸附略低于在实验2.1b中使用的其他硅酸镁,储存稳定性仍旧好于当吸附在硅石上(实验4.1k)时。

[0242] 4.1f实验1a的空心球形硅酸钙样品上的[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂](CH₃COO)₂的储存稳定性

[0243] 如使用紫外-可见吸收光谱测量评估的(参见实验3.3),根据实验2.1f制备的新鲜制备的产品包含约2.2重量%的[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂]²⁺。

[0244] 类似于在以上描述的实验中进行的那些(参见实验4.1a),使用如在实验3.1中列

出的BC-1漂白测试进行储存稳定性测试。

[0245] 新鲜材料显示存在1.9重量%的催化剂。50℃下4周存储之后水平是1.3重量%。

[0246] 4.1g实验1b的硅酸钙样品上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的储存稳定性

[0247] 如使用紫外-可见吸收光谱测量评估的(参见实验3.3),根据实验2.1g制备的新鲜制备的硅酸钙包含约2.5重量%的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 。

[0248] 类似于在以上描述的实验中进行的那些(参见实验4.1a),使用如在实验3.1中列出的BC-1漂白测试进行储存稳定性测试。

[0249] 新鲜材料显示存在2.6重量%的催化剂。50℃下4周存储之后水平是1.0重量%。

[0250] 4.1.h实验1c的后处理的pH 9硅酸钙上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的储存稳定性

[0251] 如使用紫外-可见吸收光谱测量评估的(参见实验3.3),根据实验2.1h的新鲜制备的后处理的pH 9硅酸钙包含约3.5重量%的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 。

[0252] 类似于在以上描述的实验中进行的那些(参见实验4.1a),使用如在实验3.1中列出的BC-1漂白测试进行储存稳定性测试。

[0253] 新鲜材料显示存在3.3重量%的催化剂。50℃下4周存储之后水平是2.6重量%。

[0254] 4.1.i实验1d的后处理的pH 10硅酸钙样品上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的储存稳定性

[0255] 如使用紫外-可见吸收光谱测量评估的(参见实验3.3),根据实验2.1i的新鲜制备的后处理的pH 10硅酸钙包含约3.8重量%的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 。

[0256] 类似于在以上描述的实验中进行的那些(参见实验4.1a),使用如在实验3.1中列出的BC-1漂白测试进行储存稳定性测试。

[0257] 新鲜材料显示存在2.8重量%的催化剂。50℃下4周存储之后水平是1.5重量%。

[0258] 4.1.j实验1e的强化的硅酸钙样品上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的储存稳定性

[0259] 如使用紫外-可见吸收光谱测量评估的(参见实验3.3),根据实验2.1j的新鲜制备的强化的硅酸钙包含约5.4重量%的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 。

[0260] 类似于在以上描述的实验中进行的那些(参见实验4.1a),使用如在实验3.1中列出的BC-1漂白测试进行储存稳定性测试。

[0261] 新鲜材料显示存在2.7重量%的催化剂。50℃下4周存储之后水平是1.9重量%。

[0262] 4.1k硅石 **Aerosil®** 380上吸附的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的储存稳定性-比较测试

[0263] 将3mg如在实验2.1k中示出的具有吸附的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的**Aerosil®** 380加入到100ml在部分3.1中列出的漂白溶液。

[0264] 通过使用在部分3.1中列出的校正曲线,得到的漂白结果表明:新鲜制备的和干燥的样品释放大约3.7重量%的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ 以提供BC-1的漂白,而在50℃下储存1周的样品表现出从硅石材料仅释放2重量%的催化剂。

[0265] 这些数据显示:与如要求保护的Ca/Mg硅酸盐材料(实验4.1a-4.1j)相比,硅石材料中催化剂的储存稳定性非常差。

[0266] 4.2硅酸盐上吸附的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ 的储存稳定性

[0267] 4.2a Microcal ET硅酸盐上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的储存稳定性

[0268] 将3mg如在实验2.2a中显示的具有吸附的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ 的 Microcal ET 加入到100ml在部分3.1中列出的漂白溶液。使用如示于表1中的校正曲线,证明了在使用的漂白条件下新鲜样品释放3.3重量%的催化剂,而在50°C下3周的储存之后,释放的量相当于3.1重量%。

[0269] 再一次,以上给出的重量百分比是基于阳离子催化剂物质(现在具有541g/mol的分子量)对硅酸盐材料重量的相对重量。

[0270] 这表明降解或失活的催化剂的量非常小(3周之后大约10%)。

[0271] 4.2b Microcal ET硅酸盐上的溶解在pH 5乙酸盐缓冲剂中的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的储存稳定性

[0272] 进行如在实验3.2中列出的染料漂白实验以评估在硅酸盐/催化剂材料的不同储存时间之后释放的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ 的量。制备硅酸盐/催化剂材料之后(参见实验2.2b),将材料在50°C下储存在开放容器中。如下取出用于染料漂白测量的样品。将5mg吸附在Microcal ET上的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ (实验2.2b) 悬浮于2mL的pH 10.5的83.3mM碳酸盐缓冲液中。30°C下搅拌该悬浮液15分钟。然后,将悬浮液过滤通过0.22 μm 注射式过滤器(Millex-GV),这是样品溶液。

[0273] 将1600 μL pH 10.5的碳酸盐缓冲液(83.3mM)、100 μL Acid Blue 45(2g/L)、100 μL H_2O_2 (1M)、100 μL DTPA(1.2mM)和100 μL 样品溶液加入石英比色皿中。

[0274] 进行染料的漂白,使用Agilent 8453紫外可见分光光度计以动态模式每30秒获得一个光谱。分析160秒时595nm处的峰的吸光度,并且使用校正曲线(2)计算每克固体材料的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ 的浓度,之后计算每克硅酸钙的催化剂阳离子的量(对于双阳离子使用541g/mol的分子量)。50°C下在不同的储存时间重复该步骤。结果在表3中。

	t (天)	$\mu\text{mol} [\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ / 克 Microcal ET 硅酸盐 (重量%)
[0275]	0	26.9 (1.45 重量%)
	7	24.2 (1.31 重量%)
	25	19.0 (1.03 重量%)
[0276]	40	19.1 (1.03 重量%)
	61	15.9 (0.86 重量%)
	96	14.5 (0.79 重量%)

[0277] 表3

[0278] 4.2c 硅石 **Aerosil® 380** 上吸附的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ 的储存稳

定性-比较测试

[0279] 将3mg如在实验2.2c中显示的具有吸附的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ 的Aerosil® 380硅石加入到100ml在部分3.1中列出的漂白溶液。

[0280] 在漂白反应中,固体硅石材料在吸附和干燥之后释放约2.2重量%的催化剂 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$,其比当吸附在Ca-硅酸盐材料上(实验4.2a)时略低。

[0281] 两周之后,导致茶渍漂白的催化剂的量已下降到1.8重量%,其是比吸附在Ca-硅酸盐上的催化剂(3周储存之后小于10%)(实验4.2a)强烈多的在两周储存之后的下降(约20%)。

[0282] 4.3a固体 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (没有被吸附在硅酸盐或硅石材料上)的储存稳定性-比较测试

[0283] 50°C下1周的储存之后,深色层(可能是 MnO_2)已经在样品表面形成;粉末也已经转化为固体块体。紫外-可见分析表明,催化剂含量已降低约5%。进一步的储存(50°C下再一周)导致油状固体的形成。

[0284] 4.3b固体 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ (没有被吸附在硅酸盐或硅石材料上)的储存稳定性-比较测试。

[0285] 基于漂白实验,观察到:50°C下1周储存之后分解约65重量%,而4周的储存之后分解80%。这些数据表明,在这些用于测试的高温储存条件下,固体化合物的稳定性远低于含有硅酸盐的固体化合物的稳定性。

[0286] 5钙释放实验

[0287] 溶液中钙的确定

[0288] 如下制备几份贮液:

[0289] 钙标准:将0.625g碳酸钙(从Sigma Aldrich获得)放置于100mL容量瓶中,并将2mL盐酸37%(Merck)倾倒在固体上。旋转烧瓶直到所有固体已溶解。然后将烧瓶用去矿物质水充满并摇晃直到溶液均匀。

[0290] -盐酸0.8M

[0291] -甲酚肽氨羧络合试剂指示剂(Cresolphthalein Complexone indicator):将18.75mg甲酚肽(从Sigma Aldrich获得)放置于250mL烧瓶中并加入10mL盐酸0.8M。旋转烧瓶直到所有固体已溶解,并引入0.5g 8-喹啉醇(Sigma Aldrich)。再次旋转烧瓶直到8-喹啉醇已完全溶解。最后用去矿物质水充满烧瓶并通过摇晃使溶液均匀。

[0292] -氨甲基丙醇缓冲液:将50mL去矿物质水引入100mL烧瓶中,并加入9g 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(Sigma Aldrich)。摇晃烧瓶并将去矿物质水倒入达到100mL。

[0293] -EGTA溶液:将0.5g乙二醇-双(2-氨基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸(从Sigma Aldrich获得)放入100mL容量瓶,并加入去矿物质水以达到100mL。

[0294] 方法的第一步包括做出将溶液中钙水平与要分析的溶液在575nm处的吸光度联系起来校正曲线。为此制备以下溶液:

[0295] -0.2mL钙标准+9.8mL去矿物质水

[0296] -0.4mL钙标准+9.6mL去矿物质水

[0297] -0.6mL钙标准+9.4mL去矿物质水

[0298] -0.8mL钙标准+9.2mL去矿物质水

[0299] -1mL钙标准+9mL去矿物质水

[0300] 然后将10uL每种溶液放入石英比色皿,再加入1mL甲酚肽溶液、1mL氨甲基丙醇缓冲液和1mL去矿物质水。通过将10uL钙溶液替换为10uL去矿物质水得到空白。

[0301] 将塞子放到比色皿顶部,然后摇晃它们并在室温下反应5分钟。测量每个比色皿在575nm处的吸光度,以含有10uL去矿物质水的比色皿作为空白。最后,得到575nm处吸光度对溶液中钙水平的曲线图。

[0302] 以相同的方式分析未知样品。然而,调整水和钙溶液的水平以使比色皿中溶液的吸光度在0.3左右(即,对于含有低浓度钙的溶液,使用更高体积的未知溶液,同时将比色皿中去矿物质水的体积减少以保持总体积稳定)。

[0303] 5a当室温下放置在水中30分钟时,测量被Microcal ET释放的钙的水平。

[0304] 在烧杯中搅拌50mL去矿物质水以形成漩涡。将Microcal ET (0.5g) 倾倒入该溶液中,并将所得混合物在室温下温和搅拌30分钟。通过过滤将所得液体与固体分离,并分析滤液的钙含量(参见以上步骤)。测得的钙浓度等于9.4mg/L。

[0305] 5b测量 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在Microcal ET上的吸附期间释放的钙的水平

[0306] 在烧杯中搅拌50mL溶液以形成漩涡,所述溶液在去矿物质水中含有0.67mmol/L $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。将0.5g Microcal ET倾倒在漩涡的壁上,并将溶液在室温下反应30分钟。通过过滤将液体与固体分离,并测量钙的水平(参见以上步骤),发现钙的水平等于27.2mg/L。

[0307] 清楚的是,在催化剂存在下从硅酸盐释放的钙的水平高于当将载体单独置于水中时。这表明在吸附阶段钙被交换为 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ 。

[0308] 6实验的结论

[0309] 以上描述的实验表明,与在现有技术(WO 95/30733)中显示的 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}$ 在硅石如Gasil TP200或G-型硅石上的吸附相似,可以实现阳离子锰配合物的有效吸附。令人惊讶的区别是,虽然含有 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}$ 的Aerosil® 380硅石材料在50°C下1周储存之后显示漂白性能的快速下降(催化水平约40%的损失;实验4.1k),吸附在Microcal ET上的相同的锰催化剂显示,甚至在50°C下9周的储存之后,在催化剂释放上的相似的下降(实验4.1a)。

[0310] 多种测试的其他碱土金属硅酸盐在长储存期(50°C 7.5-9周)之后也显示良好的储存稳定性(实验4.1b-4.1j)。

[0311] 此外,与纯固体催化剂如氯化物盐($[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,实验4.3a)相比,吸附在硅酸盐上的化合物的稳定性高得多。

[0312] 最后,应该指出的是,当将催化剂与偏硅酸二钠混合时,发现非常高的pH,这导致催化剂快速降解。没有另外研究储存稳定性。然而,清楚的是,硅酸钠材料不适合于制造具有锰催化剂的稳定材料。

[0313] 对 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ 作出相似的观察,当作为硅酸盐抗衡离子储存(实验4.2a和4.2b)时,其也显示比作为硅石(实验4.2c)或作为不吸附在硅石或硅酸盐上的固体材料(实验4.3b)好得多的储存稳定性。

[0314] 最后,钙测定实验显示,当 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}$ 被吸附在Ca-硅酸盐上时, Ca^{2+}

离子的释放明显更高(实验5b对实验5a)。

[0315] 因此,现已惊奇地发现,Ca和Mg硅酸盐类材料导致锰催化剂的良好吸附,当新鲜制备时催化剂的释放,而且在升高的温度下长期储存之后同样良好的释放。