

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480002776.1

[51] Int. Cl.

C07C 251/24 (2006.01)

C07C 249/02 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100457718C

[22] 申请日 2004.1.19

[21] 申请号 200480002776.1

[30] 优先权

[32] 2003.1.24 [33] EP [31] 03405032.8

[86] 国际申请 PCT/EP2004/000359 2004.1.19

[87] 国际公布 WO2004/065302 英 2004.8.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.25

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 F·巴赫曼 H·拜尔

C·多森巴赫 M·-J·杜布斯

T·哈贝雷德 M·哈岑坎普

U·海因茨 C·马科夫卡

[56] 参考文献

CN-1361816A 2002.7.31

Flexible Polydentate binding and aggregation of a teramanganese complex with a $< 3 - A Mn - Mn$ contact from a mononuclear precursor. The centrosymmetric Mn_4O_2 core with peripheral phenolato bridging. Chandra S. K., Chakraborty A. Inorganic Chemistry, Vol. 30. 1991

审查员 王 影

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 赵苏林

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 2 页

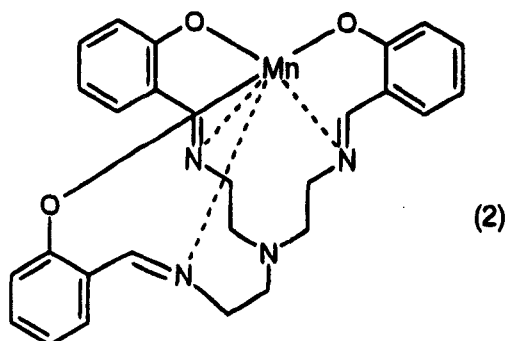
[54] 发明名称

锰络合物的晶型

[57] 摘要

本发明涉及 N, N', N'' - 三 [亚水杨基氨基乙基] 胺的 1 : 1 锰 (III) 络合物的新晶型, 其制备方法和应用。

1. 一种 N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III) 络合物的晶型



根据对其单晶样品的 X-射线衍射, 其可通过下面的基本结晶数据来表示:

晶系	单斜晶
空间群	P 2 ₁ /n
a[Å]	7.906
b[Å]	25.609
c[Å]	11.736
α[°]	90
β[°]	96.55
γ[°]	90
V[Å ³]	2360.6
每晶胞的结构单元 (Z)	4
吸收系数 μ [mm ⁻¹]	0.597
F(000)	1064

其特征在于其粉末 X-射线衍射图上 d-间隔约为 6.87Å 的峰。

2. 权利要求 1 的 N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III) 络合物(化合物(2))的晶型, 其特征还在于其粉末 X-射线衍射图上 d-间隔约为 12.69Å 的峰。

3. 权利要求 2 的 N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)

络合物(化合物(2))的晶型,其特征还在于其粉末X-射线衍射图上d-间隔约为3.51、3.65、4.20、4.63、4.95、5.30、6.38、7.50和10.57Å的峰。

4. 权利要求3的N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的1:1锰(III)络合物(化合物(2))的晶型,其特征还在于其粉末X-射线衍射图上d-间隔约为2.22、2.48、2.94、3.14、3.76、3.94、5.82、6.19和8.59Å的峰。

5. 权利要求1的N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的1:1锰(III)络合物(化合物(2))的晶型,该晶型的粉末样品用STOE-粉末衍射仪在室温(25℃),Cu X-射线[$\lambda(\text{CuK}\alpha)=1.540598\text{\AA}$]下进行X-射线衍射所获得的特征X-射线粉末图用下面的晶格面间的间隔来表示:

d(Å)	强度	d(Å)	强度
12.69	强	4.63	中等
10.57	中等	4.20	中等
8.59	弱	3.94	弱
7.50	中等	3.76	弱
6.87	强	3.65	中等
6.38	中等	3.51	中等
6.19	弱	3.14	弱
5.82	弱	2.94	弱
5.30	中等	2.48	弱
4.95	中等	2.22	弱

6. 根据前述任一权利要求的N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的1:1锰(III)络合物(化合物(2))的晶型作为有过氧化物参与的氧化反应的催化剂的应用。

7. 根据权利要求6的应用,其中N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的1:1锰(III)络合物的晶型用于洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂中。

8. 根据权利要求6或7的应用,其中N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的1:1锰(III)络合物的晶型与过氧化物一起使用,用于

漂白纺织材料上的污点或斑点，以预防在纺织材料洗涤过程中的迁移染料的再沉积，或清洁硬表面。

9. 权利要求 6 或 7 的应用，其中根据权利要求 1-5 的 N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物的晶型用作与造纸中用于漂白的过氧化物反应的催化剂。

10. 一种洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂，其包含

I) 0-50% 的 A) 至少一种阴离子表面活性剂和/或 B) 至少一种非离子表面活性剂，

II) 0-70% 的 C) 至少一种助洗剂物质，

III) 0-10% 的 D) 至少一种(聚)膦酸盐和或氨基亚烷基-聚(亚烷基膦酸盐)，

IV) 1-99% 的 E) 至少一种过氧化物和/或至少一种过氧化物形成物质，和

V) F) 权利要求 1 的 N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型，当将 0.2-20 克/升的洗涤剂、清洁剂、消毒剂和漂白剂加入到溶液中时，其在溶液中的浓度为 0.2-50mg/升溶液。

11. 制备根据权利要求 1-5 的 N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的晶型的方法，其通过以下步骤进行：

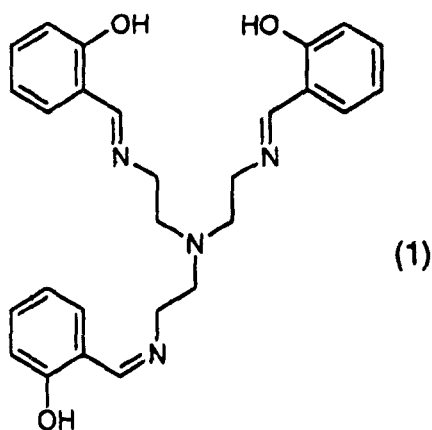
a) 向 Mn(III)溶液中加入含 3 份水杨醛和 1 份三(2-氨基乙基)胺，并任选地含一定量的碱的溶液，和

b) 分离并纯化 N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))。

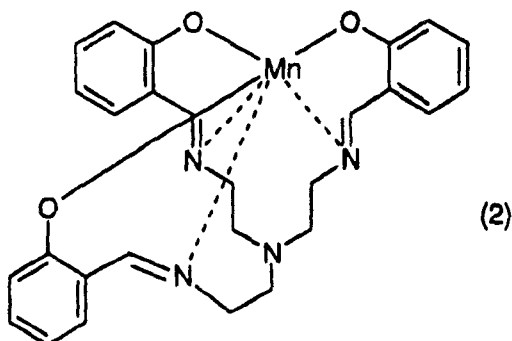
锰络合物的晶型

本发明涉及 N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰 (III) 络合物的新多晶型, 其制备方法和用途。

N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺 (saltren)



其 1:1 的锰 (III) 络合物 (Mn (III) saltren)



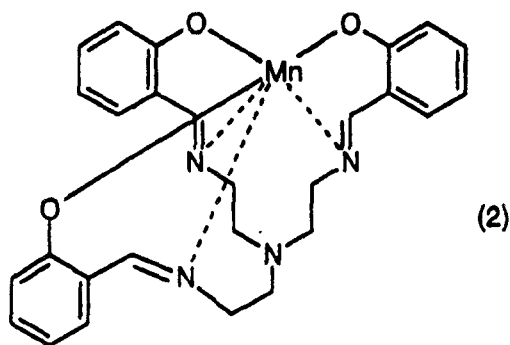
其制备以及作为过氧化催化剂的用途是已知的, 例如在 W00105925 (实施例 1 和 13)、W00109276 (实施例 53) 和 W002059245 (实施例 15) 中。Mn (III) saltren 化合物是已知的, 并且只生产无定形。

一种物质以超过一种晶型存在的性能定义为多晶现象, 这些不同的晶型称为“多晶型”或“多晶型物”。通常, 多晶现象受物质分子改变其构相或形成不同分子间或分子内相互作用, 特别是氢键的能力

的影响,这表现在不同多晶型物的晶格中不同的原子排列。

同一物质的不同多晶型具有不同的晶格能量,因此,在固态它们表现出不同的物理特性如形状、密度、熔点、颜色、稳定性、溶解度、粉碎性、粒化、挤压等。

令人惊奇地,现已发现 N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物的新晶型



其特征在于其粉末 X-射线衍射图上 d-间隔约为 6.87Å 的峰。

特别地, N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型的特征在于其粉末 X-射线衍射图上 d-间隔约为 6.87 和 12.69Å 的峰。

更特别地, N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型的特征在于其粉末 X-射线衍射图上 d-间隔约为 3.51、3.65、4.20、4.63、4.95、5.30、6.38、6.87、7.50、10.57 和 12.69Å 的峰。

非常特别地, N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型的特征在于其粉末 X-射线衍射图上 d-间隔约为 2.22、2.48、2.94、3.14、3.51、3.65、3.76、3.94、4.20、4.63、4.95、5.30、5.82、6.19、6.38、6.87、7.50、8.59、10.57 和 12.69Å 的峰。

Mn(III)saltren(化合物(2))的新晶型的粉末样品通过 STOE-粉末衍射仪在室温(25℃)Cu X-射线 [$\lambda(\text{CuK}\alpha)=1.540598\text{\AA}$] 下进行分析。

表 1 所示的是晶格面间的特征间隔,称为 d,用单位埃[Å]来表示,

以及它们相应的特征相对强度（弱、中等或强）。

表 1

d(Å)	强度	d(Å)	强度
12.69	强	4.63	中等
10.57	中等	4.20	中等
8.59	弱	3.94	弱
7.50	中等	3.76	弱
6.87	强	3.65	中等
6.38	中等	3.51	中等
6.19	弱	3.14	弱
5.82	弱	2.94	弱
5.30	中等	2.48	弱
4.95	中等	2.22	弱

图 1 表示获自实施例 1 的 Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的粉末 X-射线衍射图。数值用 2θ 来表示。

图 2 表示获自实施例 2 的 Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的粉末 X-射线衍射图。数值用 2θ 来表示。

下面的公式表示 d 和 2θ 的关系：

$$d(\text{\AA}) = \frac{1.54060 \text{ \AA}}{2 \sin(2\theta / 2)}$$

另外，通过 STOE Stadi 4-循环衍射仪 D045 在 Mo X-射线 [$\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$] 在 293K 记录 Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的新晶型的单晶，可获得单晶胞的基本结晶数据。

晶体的大小为 0.5mm X 0.35mm X 0.2mm。

Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的新晶型的基本结晶数据（通过单晶衍射）在表 2 中给出。

表 2

晶系	单斜晶
空间群	$P 2_1/n$
$a[\text{\AA}]$	7.906
$b[\text{\AA}]$	25.609
$c[\text{\AA}]$	11.736
$\alpha[^\circ]$	90
$\beta[^\circ]$	96.55
$\gamma[^\circ]$	90
$V[\text{\AA}^3]$	2360.6
每晶胞的结构单元 (Z)	4
吸收系数 $\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.597
$F(000)$	1064

与无定形相比, Mn (III) saltren (化合物 (2)) 的新晶型具有改良的性能。

例如, 该新晶型与无定形相比具有改良的加工特性。另外, 该新晶型具有改良的过滤性。

Mn (III) saltren (化合物 (2)) 的新晶型可用于提高过氧化物的活性, 例如在处理纺织材料中, 同时不会对纤维和染色造成任何明显的损害。

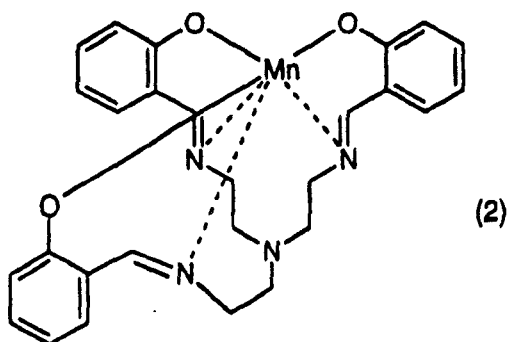
含过氧化物的漂白剂曾一度用于洗涤和清洁方法中。它们在 90℃ 和更高的液体温度具有良好的活性, 但是在较低温度下它们的性能明显降低。已知以适合的盐的形式加入的多种过渡金属离子, 或含有上述阳离子的配位化合物催化了 H_2O_2 的分解。那样可能增加了 H_2O_2 , 或释放 H_2O_2 的前体, 或其他过氧化化合物的漂白活性, 但在低温下其漂白活性不令人满意。

对于实用目的特别有意义的是过渡金属离子和配位体的组合, 其过氧化活性通过基质向氧化的趋势增加, 而不仅仅是类似过氧化氢酶的不均衡来证明。后者的活化, 在本发明中是不需要的, 会消弱在低温下不充分的 H_2O_2 及其衍生物的漂白效果。

因为 H_2O_2 活化具有有效的漂白作用, 具有多种配体, 特别是 1, 4, 7-

三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷和任选的含氧桥配体的锰络合物的单核和多核变体目前被认为是特别有效的。上述催化剂在实际条件下具有足够的稳定性,并且含有生态上可接受的金属阳离子 Mn^{n+} ,但遗憾的是它们的应用对染料和纤维有相当大的损害。

因此本发明涉及 N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新多晶型作为氧化反应催化剂的用途。



N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型优选与过氧化物一起使用。与之有关的可述及的实例包括以下用途:

- a) 漂白在洗涤过程或(预)浸渍过程中的纺织材料上的污点或斑点;
- b) 在洗涤纺织材料的过程中预防迁移染料的再沉积;
- c) 清洁硬的表面,尤其是墙瓷砖或地板瓷砖,更尤其是去除霉污;
- d) 在具有抗菌作用的洗涤和清洁液中的用途;
- e) 用作漂白织物的预处理剂;
- f) 在有机合成中作为选择性氧化反应的催化剂;
- g) 用作废水处理的催化剂。

另一用途涉及 N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型作为与造纸中用于漂白的过氧化物反应的催化剂。该用途尤其涉及纸浆的漂白,可通过常规方法来进行。另外重要的是 N, N', N'' -三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型作为与用于漂白废印刷纸的过氧化物

反应的催化剂的用途。

优选地是漂白纺织材料上的污点或斑点，预防洗涤过程中迁移染料的再沉积，或清洁硬表面，尤其是墙瓷砖或地板瓷砖。

应当强调的是，N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型，在例如纺织材料的漂白过程中不会对纤维和染色造成任何明显的损害。

预防迁移染料在洗液中再沉积的方法通常通过加入到下面的洗液来进行，该洗液含有含过氧化物的洗涤剂，N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型的量为每升洗液 0.1-200mg，优选 0.2-75mg，尤其是 0.2-30mg。N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型可与其他过渡金属络合物一起使用。上述络合物描述在例如 W002088289、W00105925、W00109276、W002059245、W0053574、EP902083 和 EP955289 中。

本发明还涉及洗涤剂或清洁剂，包括

I) 0-50wt%，优选 0-30wt% 的 A) 至少一种阴离子表面活性剂和/或 B) 至少一种非离子表面活性剂，

II) 0-70wt%，优选 0-50wt% 的 C) 至少一种助洗剂物质，

III) 0-10wt%，优选 0-5wt% 的 D) 至少一种(聚)膦酸盐和/或氨基亚烷基-聚(亚烷基膦酸盐)，

IV) 1-99wt%，优选 1-70wt% 的 E) 至少一种过氧化物和/或至少一种过氧化物形成物质，和

V) F) N,N',N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型，当 0.2-20克/升的洗涤剂、清洁剂、消毒剂 and 漂白剂加入到溶液中时，其在溶液中的浓度为 0.2-50mg/升溶液，优选 0.2-30mg/升溶液。

优选地，本发明还涉及消毒剂或漂白剂，包括

I) 0-20wt%，优选 0-15wt% 的 A) 至少一种阴离子表面活性剂和/或 B) 至少一种非离子表面活性剂，

II) 0-60wt%，优选 0-50wt% 的 C) 至少一种助洗剂物质，

III) 0-10wt%，优选 0-5wt% 的 D) 至少一种(聚)膦酸盐和/或氨基亚烷基-聚(亚烷基膦酸盐)，

IV) 1-99wt %, 优选 1-70wt % 的 E) 至少一种过氧化物和/或至少一种过氧化物形成物质, 和

V) F) N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III) 络合物(化合物(2)) 的新晶型, 当 0.2-20 克/升的洗涤剂、清洁剂、消毒剂 and 漂白剂加入到溶液中时, 其在溶液中的浓度为 0.2-50mg/升溶液, 优选 0.2-30mg/升溶液。

上述的百分比在每种情形下是指基于制剂的总重量的重量百分比。该制剂优选包含 0.005-2wt % 的 N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III) 络合物(化合物(2)) 的新晶型, 尤其是 0.01-1wt %, 优选 0.02-1wt %。

当本发明的洗涤剂或清洁剂包含至少一种成分 A) 和/或 B) 时, 其含量优选 1-50wt %, 尤其是 1-30wt %。

当本发明的制剂包含至少一种成分 C) 时, 其含量优选 1-70wt %, 尤其是 1-50wt %。特别优选的含量为 5-50wt %, 尤其是 10-50wt %。

当本发明的制剂包含至少一种(聚)膦酸盐和/或氨基亚烷基-聚(亚烷基膦酸盐), 其含量优选 0.1-3wt %, 尤其是 1-3wt %。优选的化合物是氨基-三亚甲基-膦酸、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、亚乙基二胺四(亚甲基膦酸), 以及其混合物和其盐。

相应的洗涤、清洁、消毒或漂白方法通常利用包含过氧化物和每升溶液含 0.1-200mg 的 N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III) 络合物(化合物(2)) 新晶型的水溶液来进行。该溶液优选每升包含 0.2-30mg 的通式(2) 化合物。

本发明的制剂可以是, 例如, 含过氧化物的完全洗涤剂或单独的漂白添加剂。衣料用不含漂白剂的洗涤剂洗涤前, 漂白添加剂用来在单独的溶液中去掉织物上的斑点。漂白添加剂也可在溶液中与不含漂白剂的洗涤剂一起使用。

还可以制成本发明制剂的颗粒剂, 例如, 首先通过将包含上文所述的除成分 E) 和 F) 外所有成分的水悬浮液喷雾干燥制得初始粉末, 然后加入干的成分 E) 和 F) 并一起混合。还可以将成分 F) 加入到包含成分 A)、B)、C) 和 D) 的水悬浮液中, 然后进行喷雾干燥, 然后成分 E) 与干物质混合。

还可以始自包含组分 A)、C) 和 D) 的水悬浮液, 但其不含或只

含一部分B)。将该悬浮液喷雾干燥,然后将成分F)与成分B)混合并加入,然后将成分E)在干燥状态下混合。

也可以将所有的组分以干燥状态一起混合。

阴离子表面活性剂A)可以是,例如硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐表面活性剂或其混合物。优选的硫酸盐是烷基中具有12-22个碳原子的硫酸盐,任选地与烷基中具有10-20个碳原子的乙氧基硫酸盐组合。

优选的磺酸盐是,例如烷基中具有9-15个碳原子的烷基苯磺酸盐。阴离子表面活性剂中的阳离子优选是碱金属阳离子,尤其是钠。

阴离子表面活性剂成分可以是,例如烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烯烃磺酸盐、烷基磺酸盐、脂肪酸盐、烷基或链烯基醚羧酸盐或 α -硫代脂肪酸盐或其酯。优选的是烷基中具有10-20个碳原子的烷基苯磺酸盐,具有8-18个碳原子的烷基硫酸盐,具有8-18个碳原子的烷基醚硫酸盐,和由棕榈油或牛脂衍生的并具有8-18个碳原子的脂肪酸盐。加入到烷基醚硫酸盐中的环氧乙烷的平均摩尔数为1-20,优选1-10。所述盐优选由碱金属如钠和钾,尤其是钠衍生而来。特别优选的羧酸盐是式 $R-CO(R_1)CH_2COOM_1$ 的肌氨酸碱金属盐,其中R是具有9-17个碳原子的烷基或链烯基, R_1 是 C_1-C_4 烷基, M_1 是碱金属,尤其是钠。

非离子表面活性剂成分可以是,例如,伯和仲醇乙氧基化物,特别是每摩尔醇平均1-20摩尔环氧乙烷的乙氧基化的 C_8-C_{20} 脂肪醇,更特别地是每摩尔醇平均1-10摩尔环氧乙烷的乙氧基化的 $C_{10}-C_{15}$ 伯和仲脂肪醇。非乙氧基化的非离子表面活性剂包括烷基聚苷、甘油单醚、和多羟基酰胺(glucamide)。

阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂在洗涤剂或清洁剂中的总量为5-50wt%,优选5-40wt%,更优选5-30wt%。关于上述的表面活性剂,下限优选的是10wt%。

阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂在消毒剂或漂白剂中的总量优选为0-15wt%。

优选的羧酸盐是式 $R_2-CO-N(R_3)-CH_2COOM'^1$ 的肌氨酸碱金属盐,其中 R_2 是具有8-18个碳原子的烷基或链烯基, R_3 是 C_1-C_4 烷基, M'^1 是碱金属。

非离子表面活性剂B)可以是,例如,3-8摩尔环氧乙烷和1摩尔

具有 9-15 个碳原子的伯醇的缩合产物。

关于助洗剂物质 C)，可以考虑的是，例如，碱金属磷酸盐，尤其是三聚磷酸盐，碳酸盐或碳酸氢盐，尤其是其钠盐，硅酸盐，硅铝酸盐，聚羧酸盐，聚羧酸，有机膦酸盐，氨基亚烷基聚（亚烷基膦酸盐）或上述化合物的混合物。

特别适合的硅酸盐是式 $\text{NaHSi}_t\text{O}_{3t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{3t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ 的结晶分层的硅酸钠盐，其中 t 是 1.9-4 的数， p 是 0-20 的数。

在硅铝酸盐中，优选地是商购的名称为 zeolithe A、B、X 和 HS 的那些硅铝酸盐，也可以是包含上述成分中两种或多种的混合物。Zeolithe A 是优选的。

在多元羧酸盐中，优选的是多羧基羧酸盐，尤其是柠檬酸盐，和丙烯酸盐，也可以是它们与马来酸酐的共聚物。优选的多元羧酸是次氨基三乙酸、亚乙基二胺四乙酸和以外消旋体或对映结构纯（S，S）形式存在的亚乙基二胺双琥珀酸盐。

关于成分 D) 特别适合的是 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、次氨基三（亚甲基膦酸）、亚乙基二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸、氨基三亚甲基膦酸的碱金属盐，以及其混合物和由其衍生的盐。

关于过氧化物成分 E)，可以考虑的是，例如，文献中已知的和可商购的在常规的洗涤温度例如 10-95℃ 漂白纺织材料的有机和无机过氧化物。

具体而言，有机过氧化物是，例如具有至少 3，优选 6-20 个碳原子的烷基链的单过氧化物或多过氧化物；特别是具有 6-12 个碳原子的二过氧二羧酸盐，如二过氧过乙酸盐、二过氧过癸二酸盐、二过氧邻苯二甲酸盐和/或二过氧十二烷二酸盐，尤其是它们对应的游离酸是重要的。也可使用与 H_2O_2 有关的过氧酸前体。特别优选的是单或多过氧化物，尤其是有机过酸或其盐如苯二甲酰亚氨基过氧己酸、过苯甲酸、过乙酸、二过氧十二烷二酸、二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧邻苯二甲酸或其盐。

过氧化物在洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂中的量优选为 0.5-30wt%，优选 1-20wt%，更优选 1-15wt%。在使用过氧化物的情况下，下限优选为 2wt%，尤其是 5wt%。

然而，优选地使用无机过氧化物，例如过硫酸盐、过硼酸盐、过

碳酸盐和/或过硅酸盐。应当理解,还可使用无机和/或有机过氧化物的混合物。过氧化物可以多种晶型存在和具有不同的含水量,它们也可与其他的无机或有机化合物一起使用以提高其储存稳定性。

过氧化物优选通过例如利用螺旋计量系统和/或流化床混合器混合组分加入到洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂中。

除了本发明的组合外,洗涤剂或清洁剂还可包含一种或多种荧光增白剂,例如双三嗪基氨基-芪二磺酸、双三唑基芪二磺酸、双苯乙烯基联苯或双苯并呋喃基联苯、双苯并噁唑基衍生物、双苯并咪唑基衍生物或香豆素衍生物或吡唑啉衍生物。

所使用的洗涤剂或清洁剂通常会含有一种或多种助剂如污垢悬浮剂,例如羧甲基纤维素钠;调节 pH 的盐,例如碱金属或碱土金属硅酸盐;泡沫调节剂,例如肥皂;调节喷雾干燥和粒化性能的盐,例如硫酸钠;香料;如果需要,也可加入抗静电剂和软化剂;如绿土粘土;光致漂白剂;颜料;和/或遮蔽剂。当然,上述组分对于任一使用的漂白体系应当是稳定的。基于洗涤剂或清洁剂的总重量,上述助剂可以例如 0.1-20wt%、优选 0.5-10wt%,尤其是 0.5-5wt% 的量存在。

另外,洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂可任选地含有酶。酶可加入到洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂中用于去除斑点。酶通常提高基于蛋白或淀粉的斑点的性能,例如由血、奶、草或果汁造成的斑点。优选的酶是纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶。更优选的酶是纤维素酶和蛋白酶,尤其是蛋白酶。纤维素酶是对纤维素及其衍生物起作用并将它们水解为葡萄糖、纤维素二糖、纤维寡糖的酶。纤维素酶可去除污垢,具有减轻触摸的粗糙感的效果。所使用的酶的实例包括,但绝不局限于:

在 US-B-6,242,405, 14 栏, 21-32 行中给出的蛋白酶;

在 US-B-6,242,405, 14 栏, 33-46 行中给出的脂肪酶;

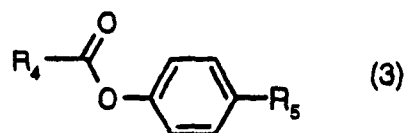
在 US-B-6,242,405, 14 栏, 47-56 行中给出的淀粉酶;和

在 US-B-6,242,405, 14 栏, 57-64 行中给出的纤维素酶。

酶可任选地在洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂中存在。当使用时,基于洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂的总重量酶通常以 0.01-5wt%, 优选 0.05-5wt%, 更优选 0.1-4wt% 的量存在。

除了锰(III) saltren(化合物(2))的新晶型外,还可使用称

作漂白活化活性成分的过渡金属盐或络合物和/或常规的漂白活化剂，也就是说在完全水解的条件下，得到未被取代或被取代的具有 1-10 个碳原子，尤其是 2-4 个碳原子的过苯和/或过氧羧酸的化合物。适合的漂白活化剂包括开始提到的常规的漂白活化剂，其带有具有所述碳原子数的 O-和/或 N-酰基和/或未被取代的或被取代的苯甲酰基。优选的是聚酰基化的亚烷基二胺，尤其是四乙酰基亚乙基二胺 (TAED)，酰基化的甘脲，尤其是四乙酰基甘脲 (TAGU)，N,N-二乙酰基-N,N-二甲基脲 (DDU)，酰基化的三嗪衍生物，尤其是 1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪 (DADHT)，式 (3) 的化合物：



其中 R_4 是磺酸盐基、羧酸基或羧酸盐基，和其中 R_5 是直链或支链的 (C_7 - C_{15}) 烷基，尤其是名称为 SNOBS、SLOBS 和 DOBA 的活化剂，酰基化的多羟基醇，尤其是甘油三乙酸酯、乙二醇二乙酸酯和 2,5-二乙酰基-2,5-二氢呋喃，还有乙酰基化的山梨醇和甘露糖醇以及酰基化的糖衍生物，尤其是五乙酰基葡萄糖 (PAG)，聚乙酸蔗糖酯 (SUPA)，五乙酰基果糖，四乙酰基木糖和八乙酰基乳糖以及乙酰基化的任选地 N-烷基化的葡糖胺和葡糖酸内酯。也可使用德国专利申请 DE-A-4443177 中已知的常规的漂白活化剂的组合。与过氧化物形成过亚胺 (perimine) 的脒化合物也可考虑用作漂白活化剂。

另外优选的用于本发明洗涤剂或清洁剂中的添加剂是固色剂和/或聚合物，其在洗涤织物的过程中，预防被在洗涤条件下从织物上释放出的洗液中的染料染色。上述聚合物优选为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯咪唑、聚乙烯吡啶-N-氧化物或聚甜菜碱，可以加入阴离子或阳离子取代基来改性，尤其是分子量 5000-60000，更尤其是 10000-50000 的聚合物。基于洗涤剂或清洁剂的总重量，上述聚合物通常以 0.01-5wt%，优选 0.05-5wt%，尤其是 0.1-2wt% 的量使用。优选的聚合物在 WO-A-02/02865 (具体参见第 1 页最后一段和第 2 页第一段) 中给出。

上述的洗涤剂或清洁剂可采用多种外形，包括粉剂、颗粒剂、片

剂和液剂。其实例是常规的粉末重役型 (heavy-duty) 洗涤剂、致密的和超致密的粉末重役型洗涤剂以及片剂, 如重役型的洗涤剂片剂。一种重要的外形是适于加入到洗衣机中的所谓的浓缩颗粒剂。

同样重要的是所谓的致密的 (或超致密的) 洗涤剂。在洗涤剂的制造领域, 目前的发展趋势是致密洗涤剂的生产, 其含有增加量的活性物质。为了减少洗涤过程中的能量消耗, 致密的洗涤剂需要在低至 40℃ 的温度, 或者甚至在室温, 例如 25℃ 高效地工作。上述洗涤剂通常只含有低量的填料或加工助剂, 如硫酸钠或氯化钠。上述填料的量基于洗涤剂的总重量通常为 0-10wt%, 优选 0-5wt%, 尤其为 0-1wt%。上述洗涤剂通常具有 650-1000g/l, 优选 700-1000g/l, 尤其 750-1000g/l 的堆积密度。

洗涤剂或清洁剂还可以片剂的形式存在。片剂相应的特点是易于分配和操作方便。片剂是固体洗涤剂的最紧密的释放体 (delivery), 具有例如 0.9-1.3 kg/l 的堆积密度。为了快速崩解, 洗衣的洗涤剂片剂一般含有特殊的崩解剂:

- 泡腾剂如碳酸盐/碳酸氢盐/柠檬酸;
- 溶胀剂如纤维素、羧甲基纤维素、交联的聚(N-乙烯吡咯烷酮);
- 快速溶解的物质如醋酸钠 (钾), 或柠檬酸钠 (钾);
- 迅速溶解的水溶性的硬性包衣如二羧酸。

该片剂还可含有上述崩解剂的任何组合。

洗涤剂或清洁剂也可配制为水溶液, 基于洗涤剂或清洁剂的总重量, 其包含 5-50wt%, 优选 10-35wt% 的水, 或非水溶液洗涤剂, 包含不超过 5wt%, 优选 0-1wt% 的水。非水溶液洗涤剂组合物可包含其他的溶剂作载体。低分子量的伯或仲醇如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇是适合的。为了溶解表面活性剂, 单羟基醇是优选的, 但也可使用多元醇如含有 2-约 6 个碳原子和 2-约 6 个羟基的多元醇 (例如, 1,3-丙二醇、乙二醇、甘油、和 1,2-丙二醇)。该组合物基于洗涤剂的总重量可包含 5-90wt%, 一般为 10-50wt% 的上述载体。洗涤剂也可以所谓的“单位液体剂量”的形式存在。

通常对洗涤剂或清洁剂进行配制使得在整个洗涤过程中洗涤液的 pH 值为约 6.5-11, 优选 7.5-11。

在洗涤过程中的溶液比例通常为 1:4-1:40, 优选 1:4-1:15, 更优

选 1:4-1:10, 尤其优选 1:5-1:9.

洗涤过程通常在洗衣机中进行.

有多种类型的洗衣机, 例如:

-上装载的具有垂直旋转轴的洗衣机; 这种洗衣机, 通常具有约 45-83 升的容量, 用于洗涤温度 10-50℃和洗涤周期约 10-60 分钟的洗涤方法. 这种类型的洗衣机通常在 USA 使用;

-前装载的具有水平旋转轴的洗衣机; 这种洗衣机通常具有约 8-15 升的容量, 用于洗涤温度 30-95℃和洗涤周期约 10-60 分钟的洗涤方法. 这种类型的洗衣机通常在欧洲使用;

-上装载的具有垂直旋转轴的洗衣机; 这种洗衣机, 通常具有约 26-52 升的容量, 用于洗涤温度 5-25℃和洗涤周期约 8-15 分钟的洗涤方法. 这种类型的洗衣机通常在日本使用;

本发明的洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂也可用于浸泡方法中, 其中被染色的织物置于没有搅拌的洗涤和/或漂白洗衣添加剂的溶液或悬浮液中 0.5-24 小时. 浸泡可在例如桶或洗衣机中进行. 通常织物浸泡后再进行洗涤和/或漂洗.

N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型也可加入到颗粒剂中, 该颗粒剂包含适合的粒化助剂. 上述颗粒剂适于加入到粉末状或颗粒状的洗涤剂、清洁剂、消毒剂或漂白剂中.

令人惊奇地, 锰(III) saltren(化合物(2))的新晶型即使在低温下还表现出显著提高的对产生在墙瓷砖或地板瓷砖上的斑点的漂白催化活性.

因此使用锰(III) saltren(化合物(2))的新晶型作为与硬表面, 尤其是墙瓷砖或地板瓷砖的清洁溶液中的过氧化物反应的催化剂是特别有益的.

单独的锰(III) saltren(化合物(2))的新晶型或与过氧化物一起还具有良好的抗菌活性. 因此, 使用锰(III) saltren(化合物(2))的新晶型用于杀灭细菌或预防细菌的侵袭同样是有益的.

锰(III) saltren(化合物(2))的新晶型也非常适合于有机合成中的选择性氧化, 尤其是有机分子的氧化, 例如烯烃形成环氧化物. 这种选择性转化反应在工艺化学中是特别需要的. 因此本发明还涉及

式(1)的金属络合物化合物在有机合成的选择性氧化反应中的用途。

N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))的新晶型通过如下方法来获得

α) 向 Mn(III) 溶液中加入包含 3 份水杨醛和 1 份三(2-氨基乙基)胺的溶液, 其可任选地包含一定量的碱, 如 NaOH、KOH 等, 和

β) 分离并纯化 N, N', N''-三[亚水杨基氨基乙基]胺的 1:1 锰(III)络合物(化合物(2))。

步骤 α) 中适合的有机溶剂是 DMF、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜或醇如甲醇、乙醇、丁醇等。

步骤 α) 中的反应温度优选为 15-50℃, 更优选 20-40℃, 最优选室温(25℃)。

分离和纯化(步骤 β) 通过常规方法来进行。优选地, 将化合物过滤, 用一定量的溶剂洗涤并真空干燥。

本发明通过下面的实施例进行阐述, 但不限制于这些实施例。

实施例 1

向已经在 25℃ 搅拌过的包含 3 份水杨醛、1 份三(2-氨基乙基)胺和 2 当量的 NaOH 溶液(50%)的乙醇溶液中加入化学计量的乙醇 Mn(III)盐溶液。几分钟后获得具有新晶型的 Mn(III) saltren。将沉淀的化合物过滤、洗涤并真空干燥。

实施例 2

将 3 份水杨醛和 1 份三(2-氨基乙基)胺溶解于 DMF 中。将该溶液在 25℃ 的温度下搅拌 20 小时。然后加入溶解于 DMF 中的 Mn(III)盐。同时, 向该溶液中还加入根据实施例 1 获得的 1wt% 的 Mn(III) saltren 种晶。几分钟后获得具有新晶型的 Mn(III) saltren。将沉淀的化合物过滤、洗涤并真空干燥。

实施例 3-26

在表 3a、3b 和 3c 中, 给出了洗涤剂 and 洗衣漂白添加剂的组合物实例, 其包含具有新晶型的 Mn(III) saltren (实施例 3-26)。

表 3a: 洗涤剂粉剂和洗衣漂白添加剂的成分

成分	A	B	C	D
月桂基苯磺酸钠 (LAS)	8%	8%	8%	10%
月桂基乙醚硫酸钠 (AES)	3%	3%	3%	3%
Dobanol 23-6.5(非离子脂肪醇乙氧基化物)	5%	5%	5%	4%
Zeolite A	22%	22%	20%	----
聚羧酸酯 (共助洗剂)	5%	5%	5%	----
三聚磷酸钠	----	----	----	30%
苏打灰	21%	21%	21%	17%
硅酸钠	4%	4%	4%	5%
硫酸钠	5%	5%	5%	14%
羧乙烷二膦酸 (络合剂)	0.5%	0.5%	0.5%	----
纤维素酶	1.5%	----	----	----
蛋白酶	----	1.5%	1.5%	----
羧甲基纤维素	1%	1%	1%	2%
过碳酸钠	15%	15%	15%	10%
TAED	----	----	2.5%	----
聚乙烯吡咯烷酮	----	----	----	----
肥皂	2%	2%	2%	----
荧光增白剂	0.1%	0.1%	0.1%	0.2%
香料	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
颗粒剂:				
具有新晶型的Mn(III) saltren	X%	X%	X%	X%
PEG 8000	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%
TiO ₂	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%
CaSO ₄	3*X%	3*X%	3*X%	3*X%
玉米淀粉	3*X%	3*X%	3*X%	3*X%

在上述每一种洗涤剂中使用足量的水以达到 100%。

表 3b: 洗涤剂粉剂和洗衣漂白添加剂的成分

成分	E	F	G	H
月桂基苯磺酸钠 (LAS)	8%	----	5%	---
月桂基乙醚硫酸钠 (AES)	3%	----	1%	---
Dobanol 23-6.5(非离子脂肪醇乙氧基化物)	5%	----	2%	---
Zeolite A	22%	----	12%	---
聚羧酸酯 (共助洗剂)	5%	----	2%	----
三聚磷酸钠	----	----	----	----
苏打灰	21%	45%	11%	----
硅酸钠	4%	----	----	----
硫酸钠	5%	----	2%	----
羟乙烷二膦酸 (络合剂)	0.5%	----	----	----
纤维素酶	---	----	----	----
蛋白酶	1.5%	----	1%	----
羧甲基纤维素	2%	----	0.4%	---
过碳酸钠	15%	50%	60%	95%
TAED	----	----	----	----
聚乙烯吡咯烷酮	1%	----	----	----
肥皂	2%	----	----	----
荧光增白剂	0.1%	----	0.1%	0.1%
香料	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
颗粒剂:				
具有新晶型的Mn (III) saltren	X%	X%	X%	X%
PEG 8000	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%
TiO ₂	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%	1.5*X%
CaSO ₄	3*X%	3*X%	3*X%	3*X%
玉米淀粉	3*X%	3*X%	3*X%	3*X%

在上述每一种洗涤剂中使用足量的水以达到 100%。

在表 3a 和 3b 中, 具有新晶型的 Mn (III) saltren 与 PEG 8000、TiO₂、CaSO₄和玉米淀粉一起形成颗粒剂。

表 3c (洗衣产品组合物)

实施例	所用的具有新晶型的Mn(III) saltren的量(X) (参见表1a)	来自表1a的洗衣产品
3	0.05%	A
4	0.1%	A
5	0.3%	A
6	0.05%	B
7	0.1%	B
8	0.3%	B
9	0.05%	C
10	0.1%	C
11	0.3%	C
12	0.05%	D
13	0.1%	D
14	0.3%	D
15	0.05%	E
16	0.1%	E
17	0.3%	E
18	0.05%	F
19	0.1%	F
20	0.3%	F
21	0.05%	G
22	0.1%	G
23	0.3%	G
24	0.05%	H
25	0.1%	H
26	0.3%	H

实施例 27

具有新晶型的 Mn(III) saltren 作为漂白催化剂在洗衣漂白方法中的应用。

将具有 3g 茶污染的棉线 (BC-1, CFT, Holland) 的衣料在 300ml 的漂白溶液中洗涤。该漂白溶液含有 0.71g 碳酸钠和 0.75g 过碳酸钠。水的硬度对应于 50ppm 的 CaCO_3 。该溶液任选地含有 0.004g 的具有新晶型的 Mn(III) saltren 作为漂白催化剂。将具有新晶型的 Mn(III) saltren 以颗粒剂形式加入, 其包含 10% 的具有新晶型的 Mn(III)

saltren 和 90% 的加工助剂。

在 LINITEST 设备的烧杯中在 25℃ 进行漂白超过 30 分钟。漂白后将衣料漂洗并熨烫，用 SPECTRAFLASH 2000 仪器测量反射光谱，并根据 CIE 标准方法转化为亮度 Y 值。漂白效果表示为 $DY = Y(\text{洗涤后}) - Y(\text{洗涤前})$ 。

获得的结果在下表 4 中列出。结果证实了具有新晶体结构的 Mn(III) saltren 的漂白效果。

表 4

漂白溶液组合物	DY
无 Mn(III) saltren 络合物	8.8
0.004g 具有新晶型的 Mn(III) saltren 络合物	13.5

附图简述：

图 1：表示由实施例 1 获得的 Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的粉末 X-射线衍射图。Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的新晶型的粉末样品通过 STOE-粉末衍射仪，在室温 (25℃)，Cu X-射线 [$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.540598\text{\AA}$] 下进行分析。

图 2：表示由实施例 2 获得的 Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的粉末 X-射线衍射图。Mn(III) saltren (化合物 (2)) 的新晶型的粉末样品通过 STOE-粉末衍射仪，在室温 (25℃)，Cu X-射线 [$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.540598\text{\AA}$] 下进行分析。

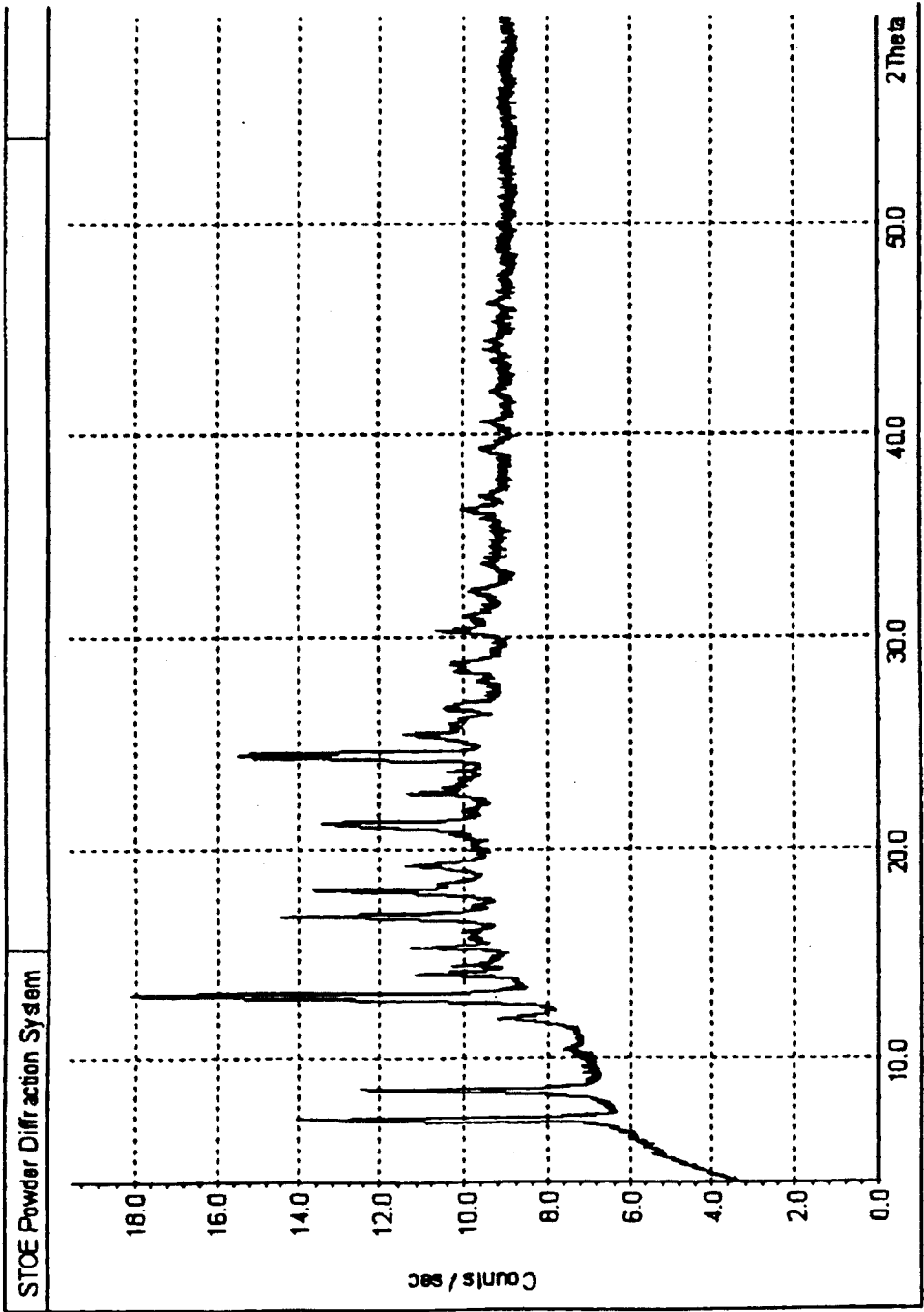


图 1: 由实施例1获得的Mn(III) saltren(化合物(2))的粉末X-射线衍射图

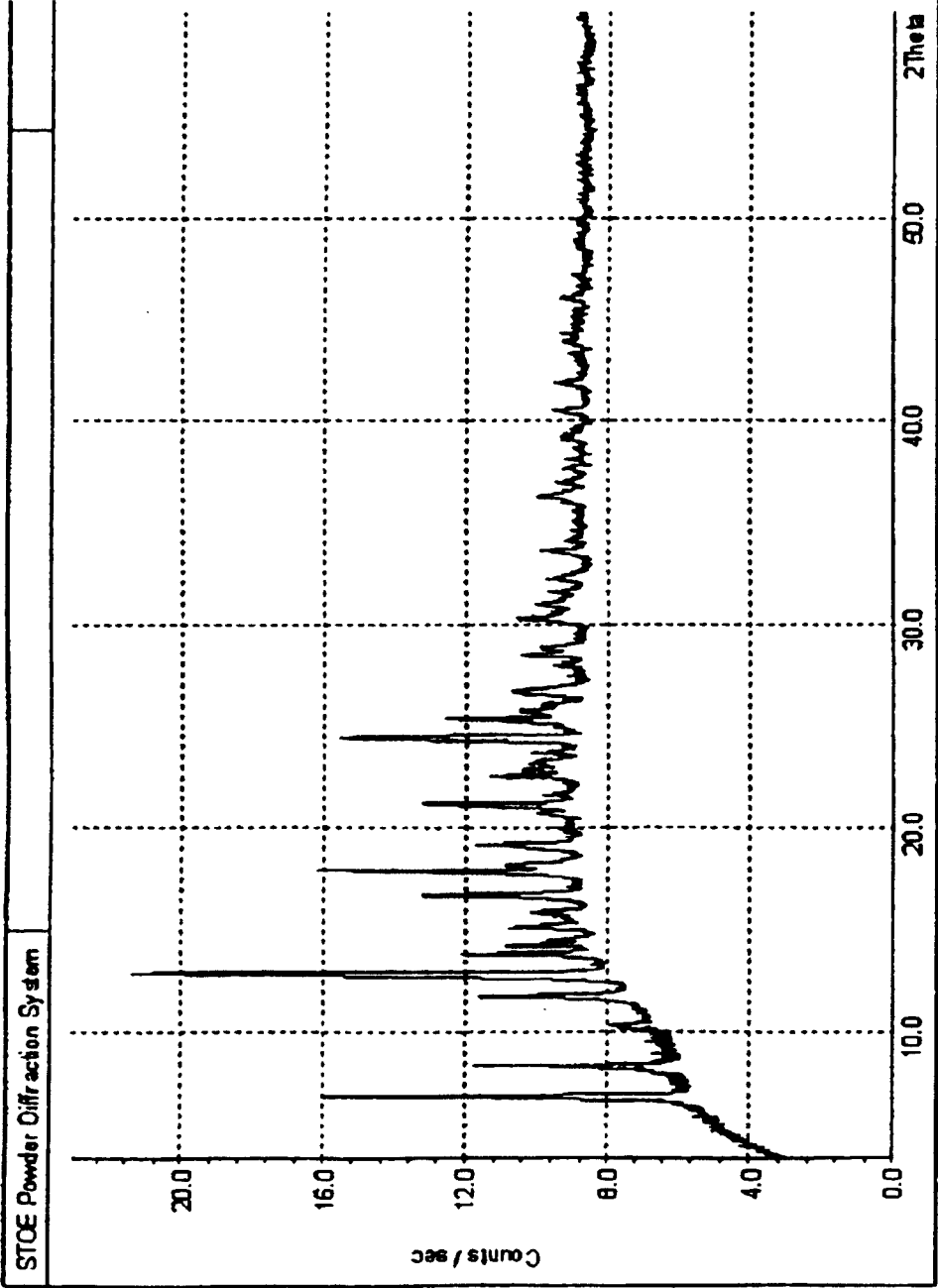


图 2：由实施例2获得的Mn (III) salt tren (化合物 (2)) 的粉末X-射线衍射图