



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1764714 B

(45) 授权公告日 2011.01.12

(21) 申请号 200480007851.3

(22) 申请日 2004.03.15

(30) 优先权数据

03100741.2 2003.03.24 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.09.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/050307 2004.03.15

(87) PCT申请的公布数据

W02004/085594 EN 2004.10.07

(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 J·卡施希 R·霍赫伯格

O·贝歇勒尔 G·默克勒 M·肖曼

B·舒尔茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 谭明胜 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C11D 3/42(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2001254100 A, 2001.09.18, 摘要, 权利要求 1.

EP 0008669 A, 1980.03.19, 权利要求 1.

WO 02055646 A1, 2002.07.18, 权利要求 1, 说明书第 12 页.

EP 0542677 A, 1993.05.19, 权利要求 1 - 27.

审查员 陈伊诺

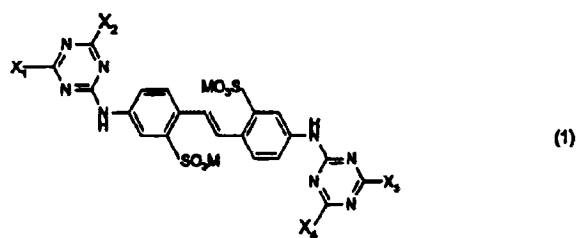
权利要求书 12 页 说明书 40 页

(54) 发明名称

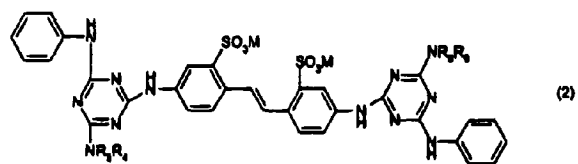
洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种洗涤剂组合物 D 包含至少一种式 (1) 化合物

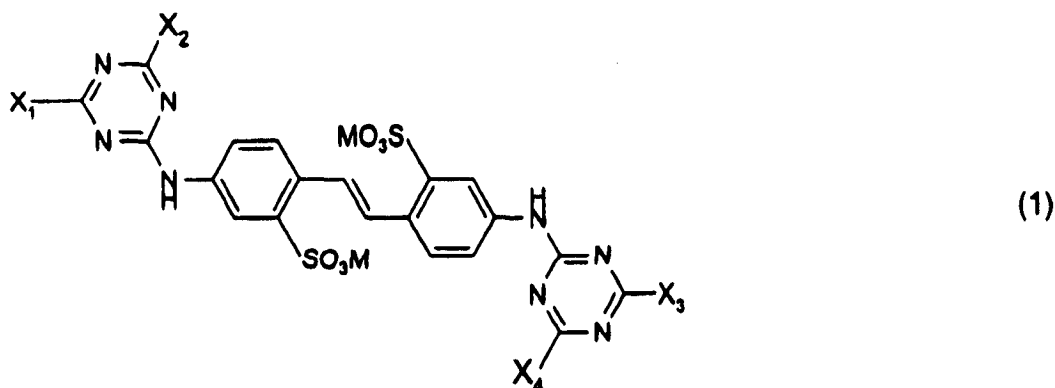


和至少一种式 (2) 化合物



其中所有的取代基的定义见权利要求书;并且提供使用这样的洗涤剂组合物的方法和包含荧光增白剂的混合物。

1. 一种洗涤剂组合物, 包含
至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物:



其中

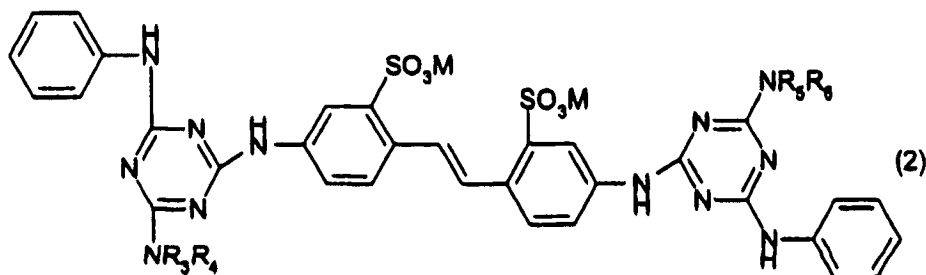
X_1 和 X_3 是氨基, 并且

X_2 和 X_4 是式 $-N(R_1)R_2$ 基团,

其中 R_1 和 R_2 是彼此独立地氢; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基; CH_2CH_2OH ; 未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的环戊基或环己基; 或

R_1 和 R_2 与和它们连接的氮原子一起形成未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的吗啉、哌啶或吡咯烷环, 并且

M 是氢或阳离子;



其中

R_3 和 R_5 彼此独立地是氢、未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基,

R_4 和 R_6 彼此独立地是氢、未被取代的苯基、未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基; 或

NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

M 是氢或阳离子。

2. 根据权利要求 1 的洗涤剂组合物, 其中

R_3 和 R_5 彼此独立地是氢; 未被取代的 C_1-C_4 烷基或被取代的 C_1-C_4 烷基;

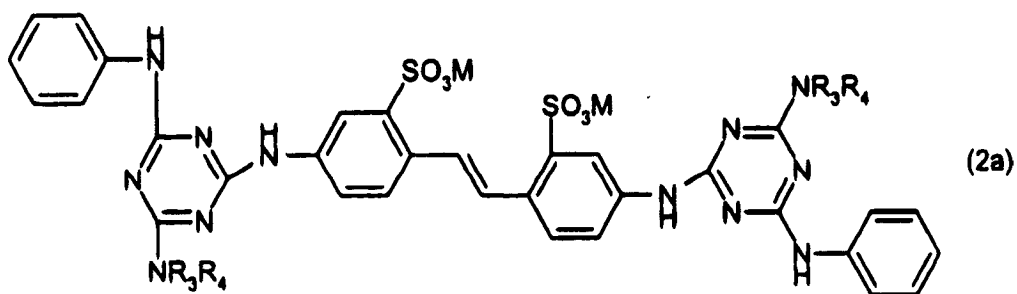
R_4 和 R_6 彼此独立地是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_4 烷基或被取代的 C_1-C_4 烷基;

或

NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

M 是碱金属原子、碱土金属原子、铵离子或由胺形成的阳离子。

3. 根据权利要求 1 至 2 的任意一项权利要求的洗涤剂组合物, 其中式 (2) 化合物是下式 (2a) 的化合物



其中

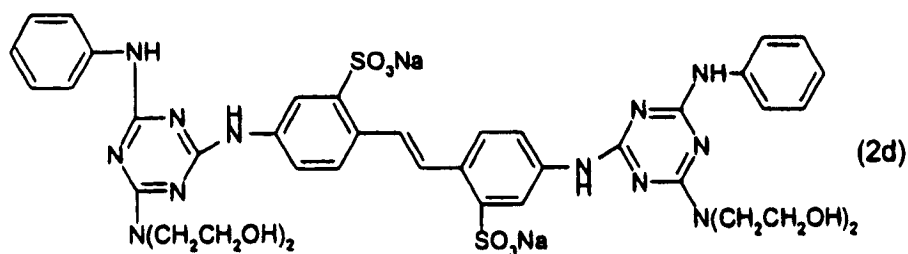
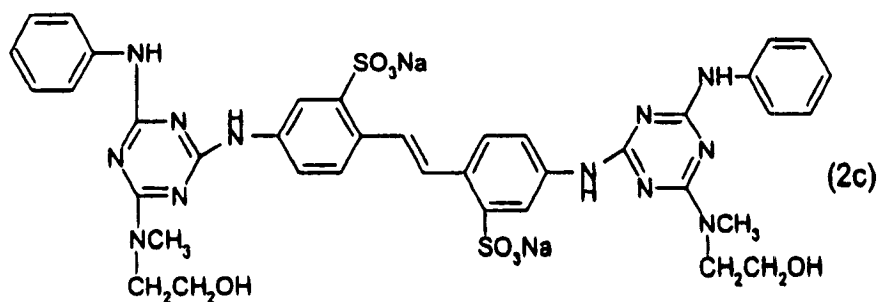
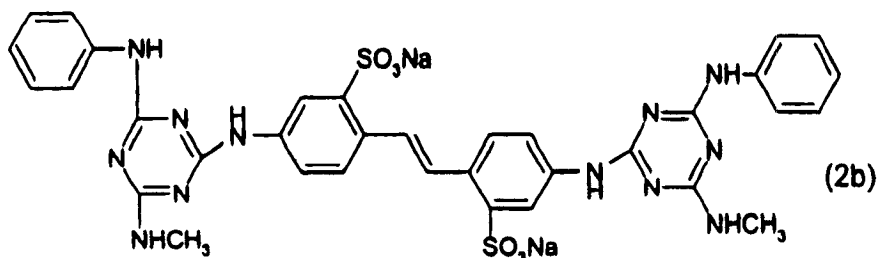
R_3 是氢；未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基；

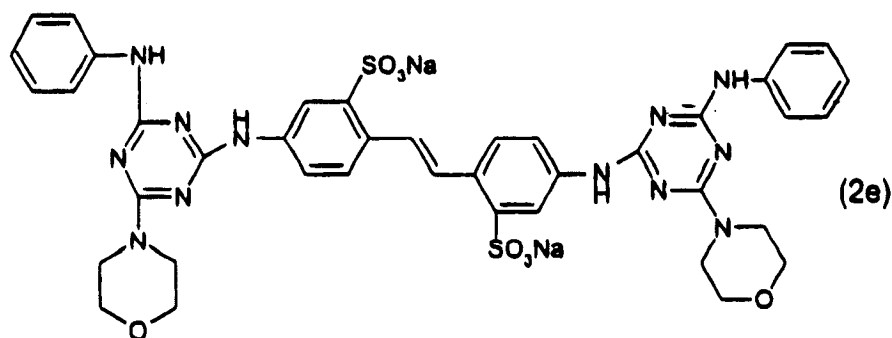
R_4 是未被取代的苯基；未被取代的 C_1-C_2 烷基；或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基；或

NR_3R_4 形成未被取代的或被取代的咪啉环，并且

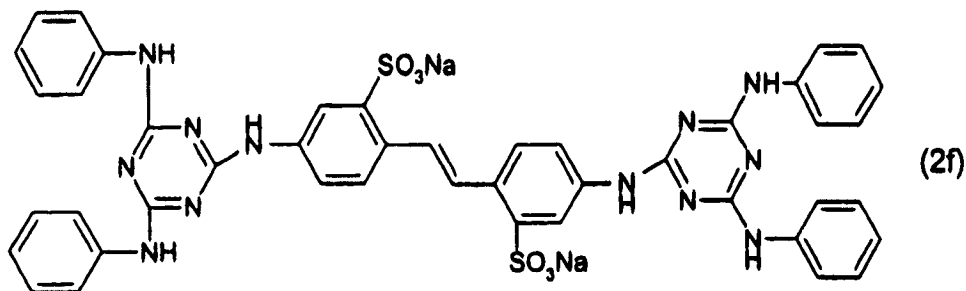
M 是氢或碱金属原子。

4. 根据权利要求 1 至 2 的任意一项权利要求的洗涤剂组合物，其中式 (2) 化合物是下式 (2b)-(2f) 化合物





和



5. 根据权利要求 1 至 4 的任意一项权利要求的洗涤剂组合物, 包含
i) 1-70 重量-% (wt-%) 的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂;

ii) 0-75wt-% 的至少一种助剂;

iii) 0-30wt-% 的至少一种过氧化物;

iv) 0-10wt-% 的至少一种过氧化物活化剂; 和

v) 0.001-5wt-% 的混合物包含如权利要求 1-6 的定义的至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物,

各部分的重量是基于洗涤剂组合物的总重量。

6. 根据权利要求 5 的的洗涤剂组合物, 包含

i) 5-70wt-% 的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂;

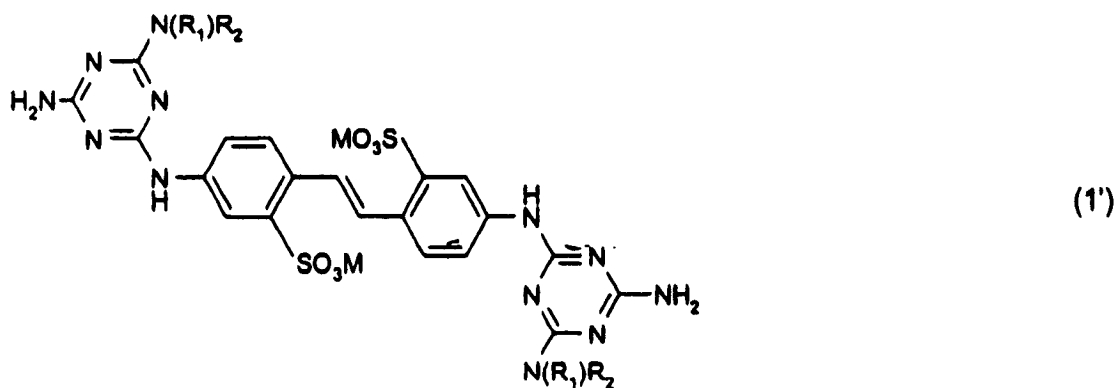
ii) 5-70wt-% 的至少一种助剂;

iii) 0.5-30wt-% 的至少一种过氧化物;

iv) 0.5-10wt-% 的至少一种过氧化物活化剂和 / 或 0.1-2wt-% 的漂白催化剂; 和

v) 0.01-5wt-% 的混合物, 它包含:

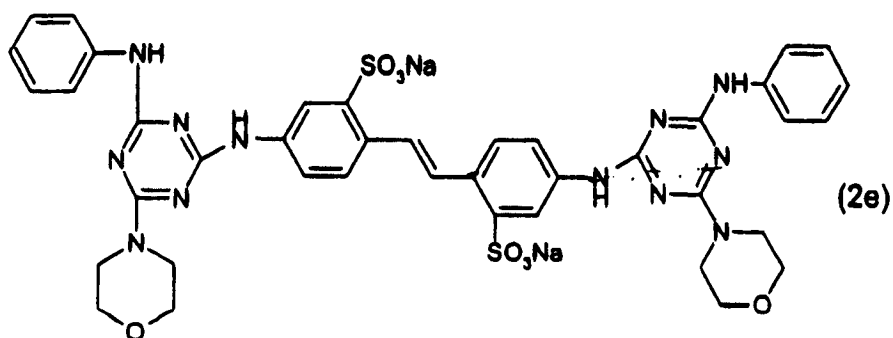
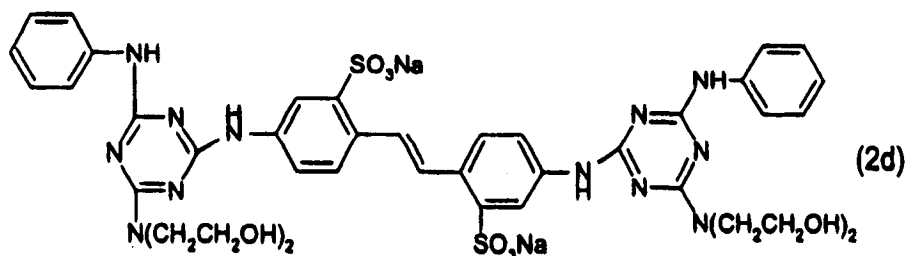
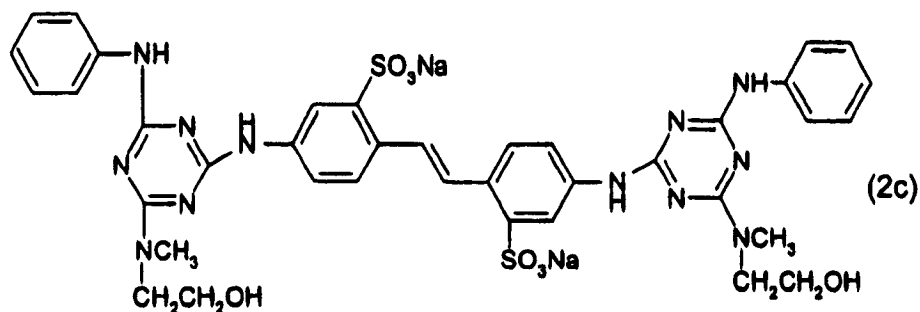
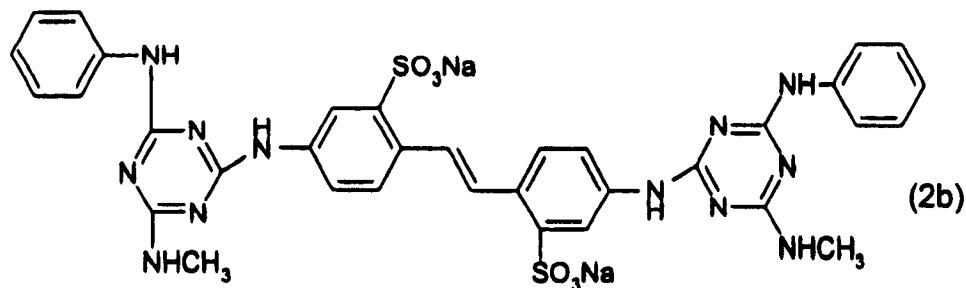
至少一种式 (1') 化合物



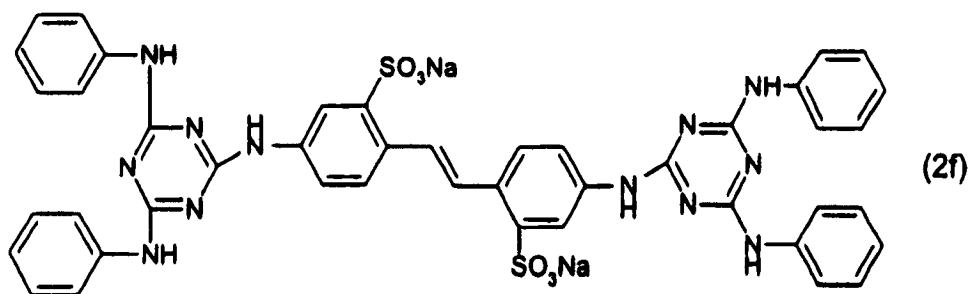
其中 R_1 和 R_2 是彼此独立地氢 ; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ - 烷基 - 取代的环戊基或环己基 ; 或

R_1 和 R_2 与和它们连接的氮原子一起 : 形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的吗啉、哌啶或吡咯烷环 ;

和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物



和 / 或



各部分的重量是基于洗涤剂组合物的总重量。

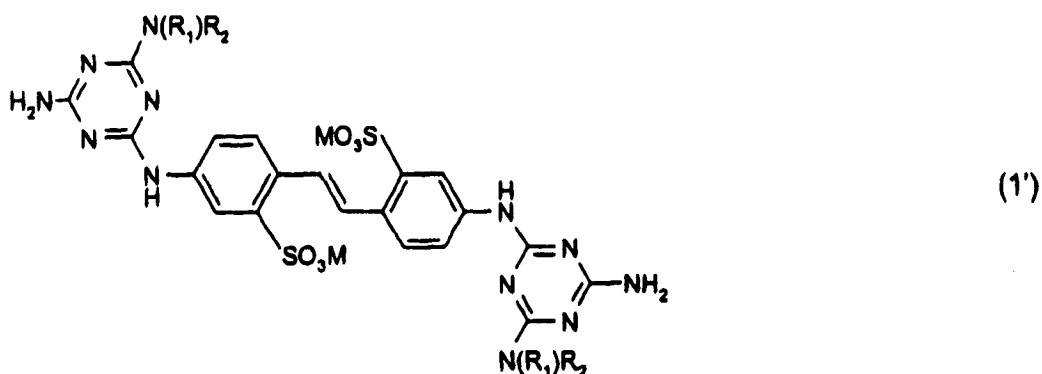
7. 根据权利要求 1 至 6 的任意一项权利要求的洗涤剂组合物,其中所述的洗涤剂组合物包含至少一种酶,选自由纤维素酶、蛋白(水解)酶、淀粉酶和脂肪酶。

8. 根据权利要求 7 的洗涤剂组合物,包含

- i) 1-70wt-%的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂;
- ii) 0-75wt-%的至少一种助剂;
- iii) 0-30wt-%的至少一种过氧化物;
- iv) 0-10wt-%的至少一种过氧化物活化剂;
- v) 0.001-5wt-%的混合物包含如权利要求 1-6 的定义的至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物;和
- vi) 0.05-5wt-%的至少一种酶,选自由纤维素酶、蛋白(水解)酶、淀粉酶和脂肪酶,优选蛋白(水解)酶。

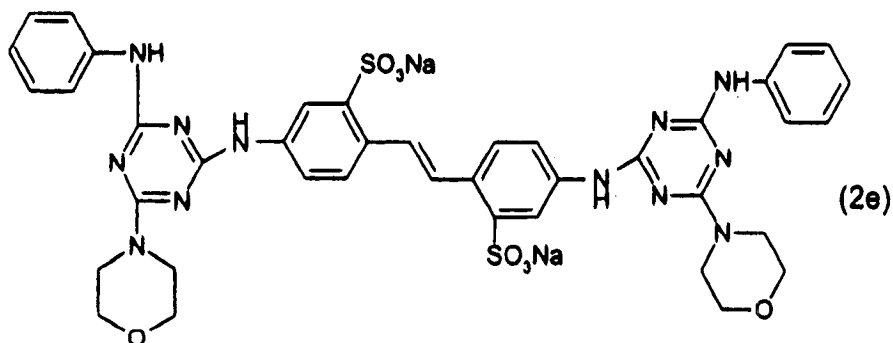
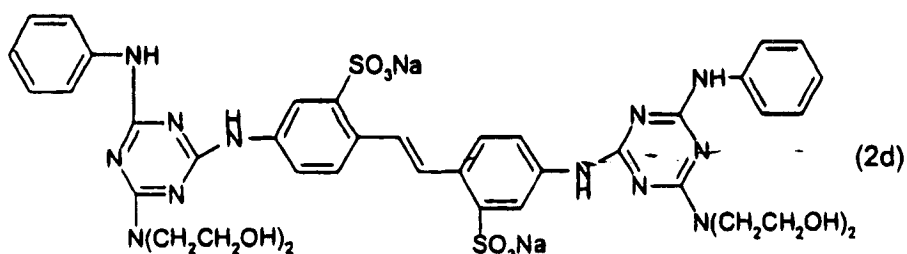
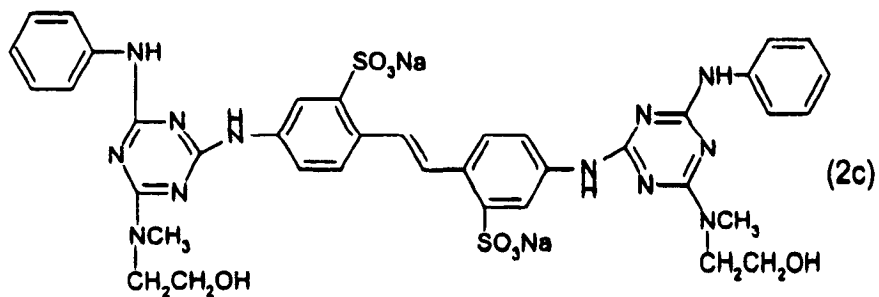
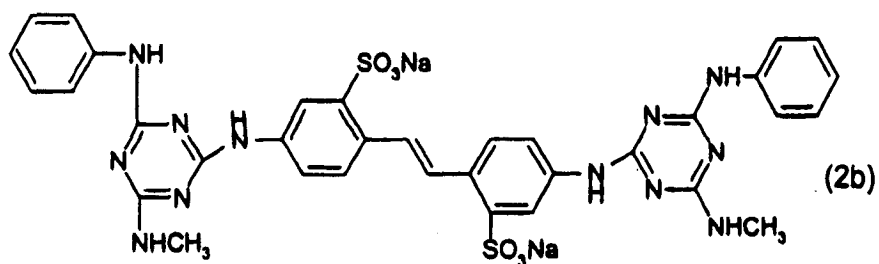
9. 根据权利要求 7 的洗涤剂组合物,包含

- i) 5-70wt-%的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂;
- ii) 5-70wt-%的至少一种助剂;
- iii) 0.5-30wt-%的至少一种过氧化物;
- iv) 0.5-10wt-%的至少一种过氧化物活化剂和 / 或 0.1-2wt-%的漂白催化剂;
- v) 0.01-5wt-%的混合物,包含至少一种式 (1') 化合物

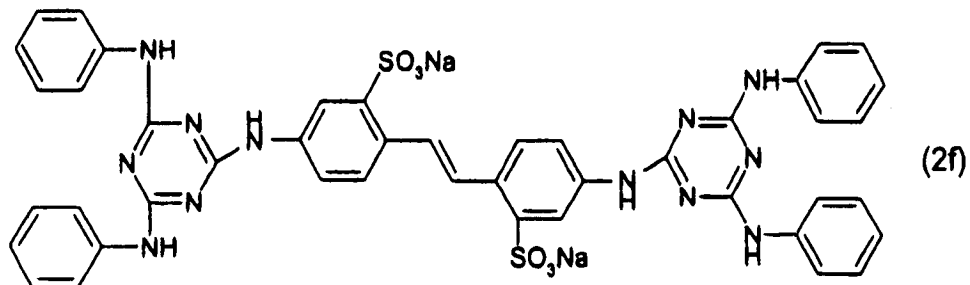


其中 R_1 和 R_2 是氢;未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基-取代的环戊基或环己基;或 R_1 和 R_2 与和它们连接的氮原子一起形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基-取代的吗啉、哌啶或吡咯烷环;并且

和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物



和 / 或



和

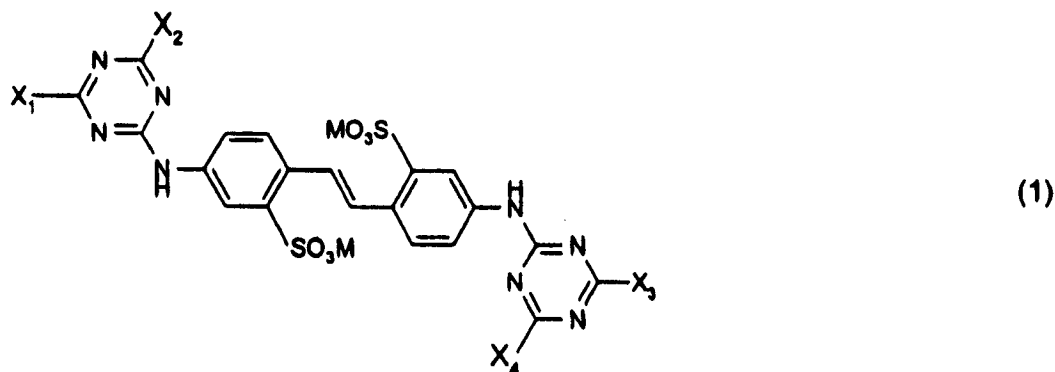
vi) 0.05-5wt-%的至少一种酶,选自由纤维素酶、蛋白(水解)酶、淀粉酶和脂肪酶,优选蛋白(水解)酶。

10. 根据权利要求7至9的任意一项权利要求的洗涤剂组合物,其中所述的酶是蛋白

(水解)酶。

11. 一种织物纤维材料家庭洗涤处理的方法,其中织物纤维材料与洗涤剂组合物的液体溶液接触,所述的洗涤剂组合物包含:

一种式(1)化合物



其中

X_1 和 X_3 是氨基,并且

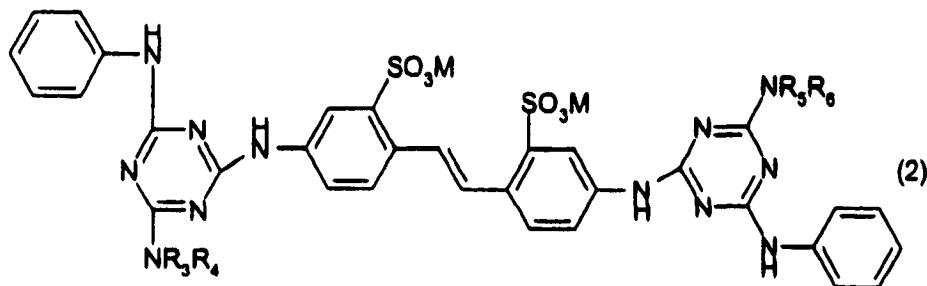
X_2 和 X_4 是式 $-N(R_1)R_2$ 基团;

其中 R_1 和 R_2 是氢;未被取代的或被 $COOH$ 或 CN 取代的甲基; CH_2CH_2OH ;未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的环戊基或环己基;或

R_1 和 R_2 与和它们连接的氮原子一起形成未被取代的或被 C_1-C_4 烷基-取代的吗啉、哌啶或吡咯烷环;

M 是氢或阳离子;

和至少一种式(2)化合物



其中

R_3 和 R_5 彼此独立地是氢;未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基;

R_4 和 R_6 彼此独立地是氢;未被取代的苯基;未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基;或

NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成吗啉环;并且

M 是氢或阳离子;

并且其中洗涤剂组合物包含至少一种酶,选自由纤维素酶、蛋白(水解)酶、淀粉酶和脂肪酶组成的组合;

并且其中的溶液温度是在 $5^{\circ}C$ 到 $40^{\circ}C$ 之间,优选在 5 到 $30^{\circ}C$ 之间,在整个过程之中。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中

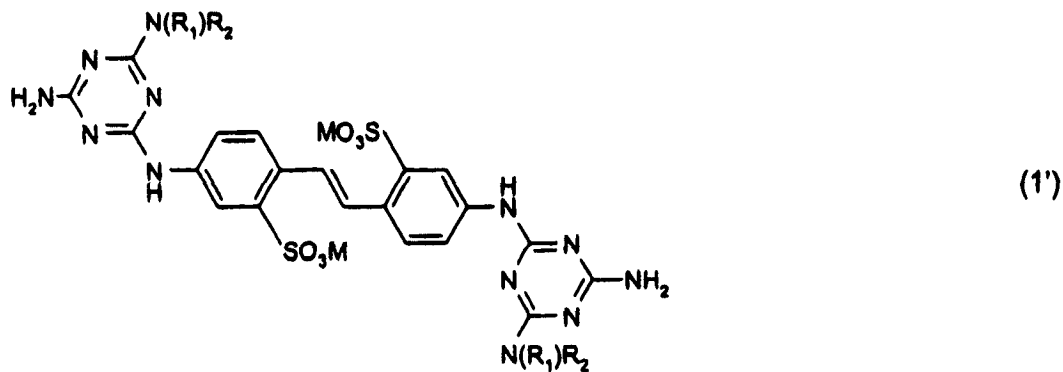
R_3 和 R_5 彼此独立地是氢;未被取代的或被取代的甲基;

R_5 和 R_7 彼此独立地是未被取代的苯基;未被取代的或被取代的甲基;或

NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成被取代的或未被取代的吗啉环 ; 并且
M 是氢或阳离子。

13. 根据权利要求 11 至 12 的任意一项权利要求的方法, 其中织物纤维材料与洗涤剂组合物的液体溶液接触, 所述的洗涤剂组合物包含 :

至少一种式 (1') 化合物

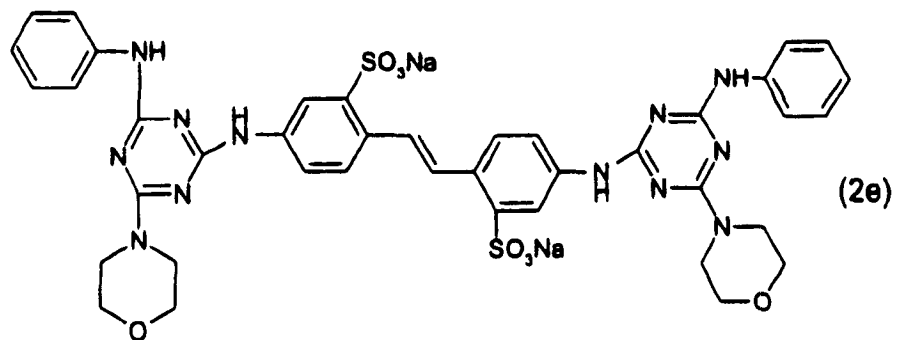
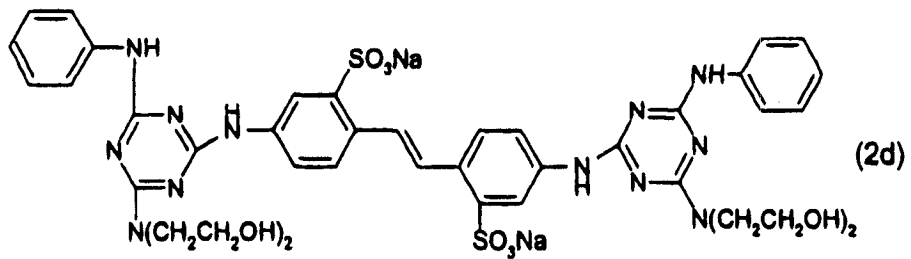
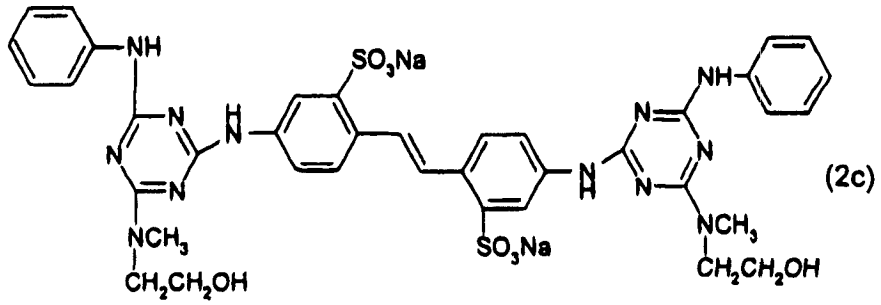
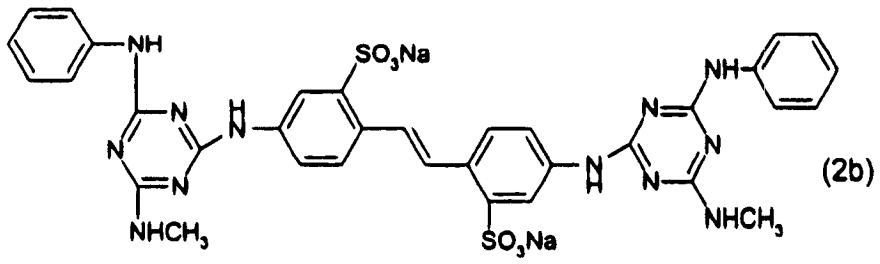


其中

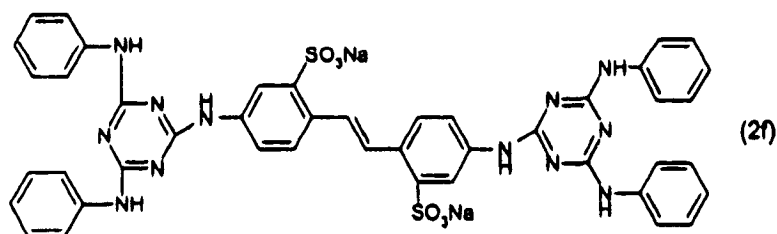
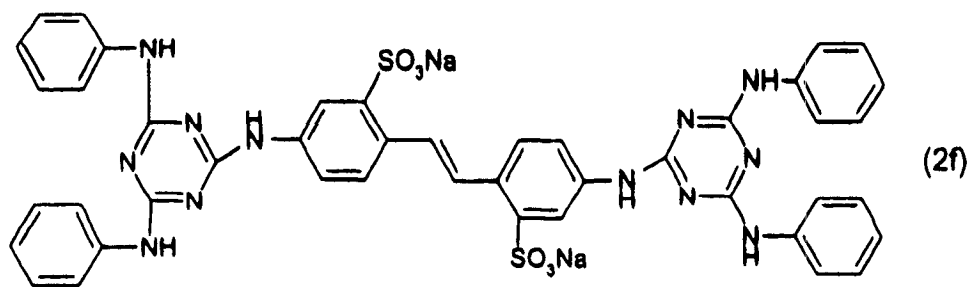
R_1 和 R_2 是彼此独立地氢 ; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ - 烷基 - 取代的环戊基或环己基 ; 或

R_1 和 R_2 与和它们连接的氮原子一起形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的吗啉、哌啶或吡咯烷环 ; 并且

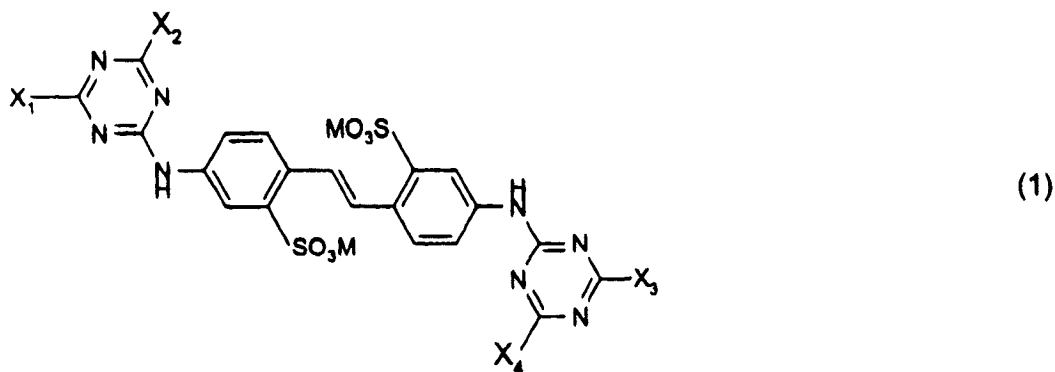
和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物



和 / 或



14. 一种混合物, 包含:
至少一个式 (1) 化合物



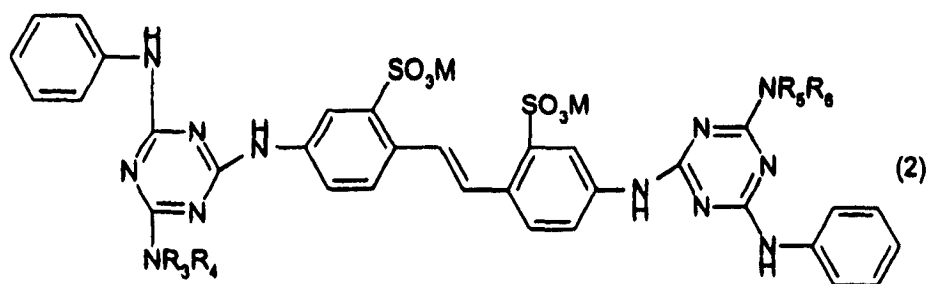
其中

X_1 和 X_3 是氨基; 并且

X_2 和 X_4 是式 $-N(R_1)R_2$ 基团, 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地是氢; 氨基; 未被取代的或被 CN 或 COOH 取代的甲基; CH_2CH_2OH ; 未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的环己基; 或 R_1 和 R_2 与和它们连接的氮原子一起形成未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的吗啉、哌啶或吡咯烷环; 并且

M 是氢或阳离子;

和至少一个式 (2) 化合物



其中

R_3 和 R_5 彼此独立地是氢; 未被取代的 C_1-C_8 -烷基或被取代的 C_1-C_8 -烷基;

R_4 和 R_6 彼此独立地是氢; 未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_8 -烷基或被取代的 C_1-C_8 -烷

基 ;或

NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代的或被取代的吗啉环 ;并且

M 是氢或阳离子。

15. 根据权利要求 14 的混合物,其中

R_3 和 R_5 彼此独立地是氢 ;未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 ;

R_4 和 R_6 彼此独立地是未被取代的苯基 ;未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 ;

或

NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代或被取代的吗啉环 ;和

M 是氢或阳离子。

16. 根据权利要求 14 到 15 的任意一项权利要求的混合物,其中

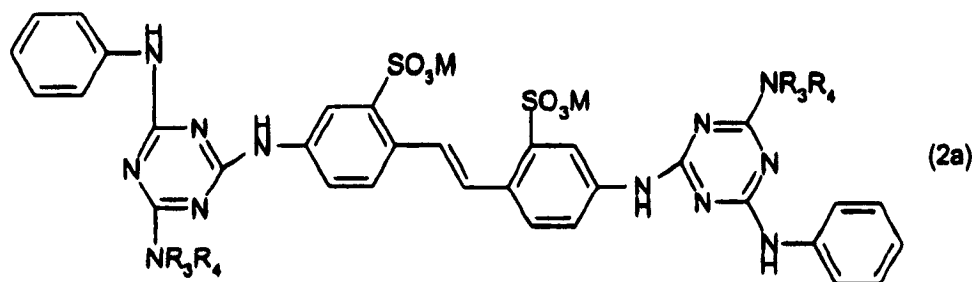
R_3 和 R_5 彼此独立地是氢 ;未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基或被羟基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 ;

R_4 和 R_6 彼此独立地是未被取代的苯基 ;未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基或被羟基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 ;或

NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代或被取代的吗啉环 ;和

M 是氢或阳离子。

17. 根据权利要求 14 到 15 的任意一项权利要求的混合物,其中所述的式 (2) 化合物是下式 (2a) 化合物



其中

R_3 是氢 ;未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基或被羟基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 ;

R_4 是未被取代的苯基 ;未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基 ;或被羟基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 ;或

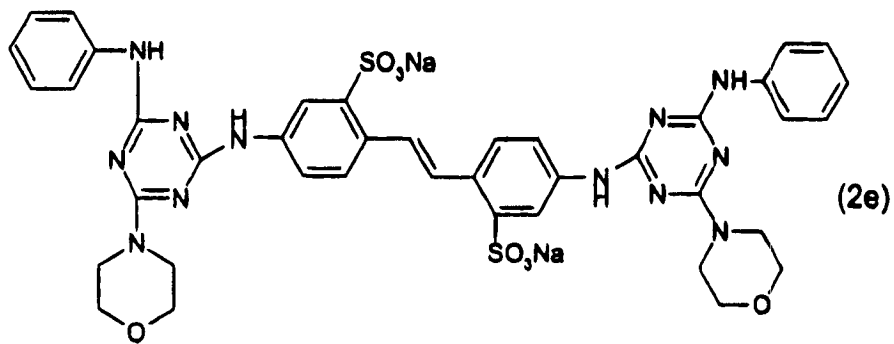
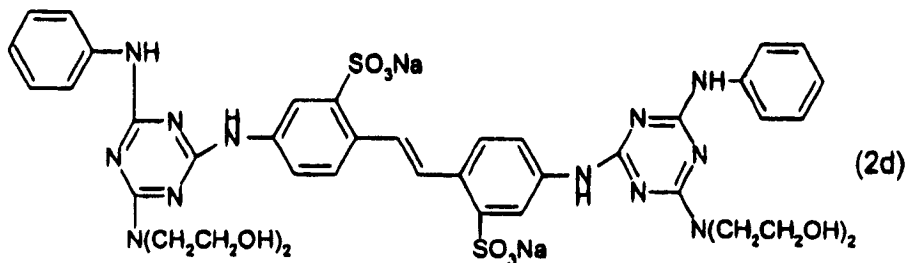
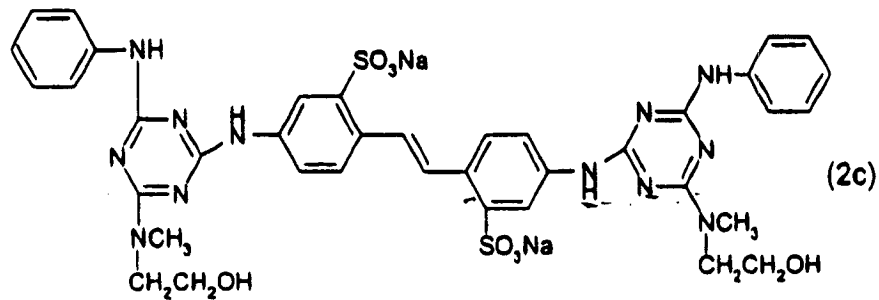
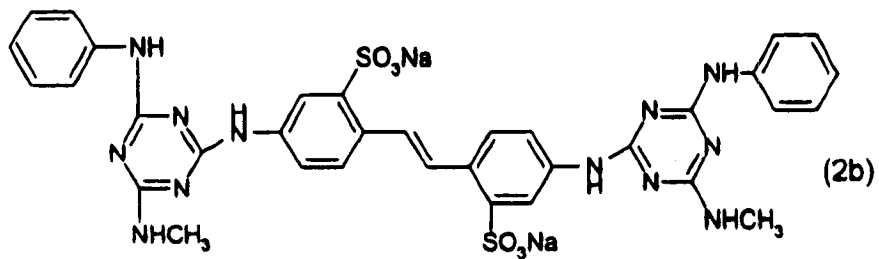
NR_3R_4 形成未被取代或被取代的吗啉环 ;和

M 是氢或阳离子。

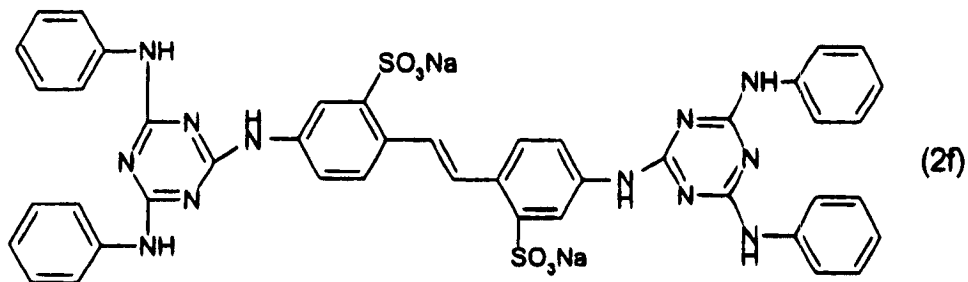
18. 根据权利要求 14 到 17 的任意一项权利要求的混合物,其中

M 是氢、碱金属或碱土金属、或铵,优选钠。

19. 根据权利要求 14 到 18 的任意一项权利要求的混合物,其中所述的式 (2) 化合物是下式 (2b)-(2f) 化合物



和 / 或



洗涤剂组合物

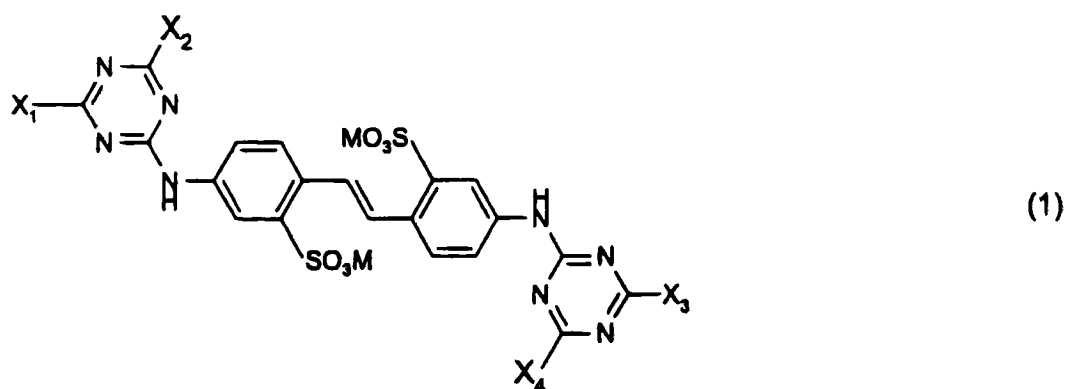
[0001] 本发明涉及包含荧光增白剂混合物的洗涤剂组合物,以及涉及这样的荧光增白剂混合物。

[0002] 荧光增白剂用于洗涤剂组合物中是公知的。它们消耗在对被洗涤物材料进行处理的过程中,由于它们特殊的光吸收/发射特性,结果可以消除微黄色的阴影。

[0003] 然而仍有需要在本申请中寻找更加完善的荧光增白剂。还没有发现下述的式(1)和式(2)化合物的混合物,具备针对,例如,溶解性,复合(build-up)性能,增白耐光度的更优越的性能,并且拥有极好的固态中的增白作用。优越的效果甚至可以在低的洗涤温度下获得。

[0004] 相应地,本发明提供了,作为第一个方面,一种洗涤剂组合物D包含至少一种式(1)化合物

[0005]



[0006] 其中

[0007] X_1, X_2, X_3 和 X_4 是 $-N(R_1)R_2$,

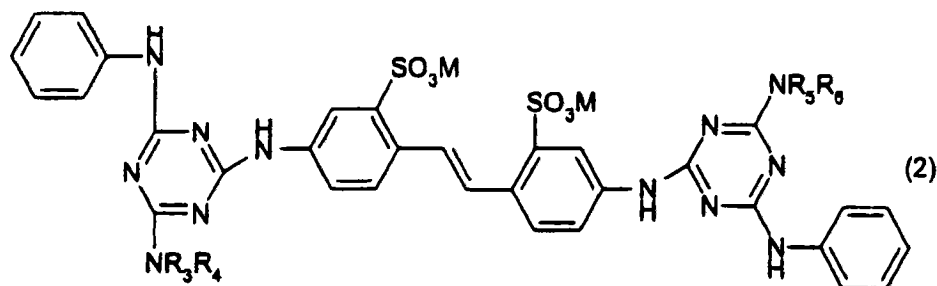
[0008] 其中 R_1 和 R_2 是彼此独立地氢;氰基;甲基;被取代的甲基; CH_2CH_2OH 或 C_5-C_7 环烷基,或

[0009] R_1 和 R_2 , 与连接它们的氮原子一起,形成杂环,并且

[0010] M 是氢或阳离子,

[0011] 和至少一种式(2)化合物

[0012]



[0013] 其中

[0014] R_3 和 R_5 , 彼此独立地,是氢;未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基,

[0015] R_4 和 R_6 , 彼此独立地,是氢;未被取代的苯基;未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的

C₁-C₈ 烷基, 或

[0016] NR₃R₄ 和 / 或 NR₅R₆ 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

[0017] M 是氢或阳离子。

[0018] 在上述的定义范围内, C₁-C₈ 烷基可以是甲基, 乙基, 正或异丙基, 正、二或叔丁基, 或直链或支链戊基, 己基, 庚基或辛基。优选 C₁-C₄ 烷基基团。当烷基基团是被取代的, 则可能的取代基团是羟基, 苯基, 卤素, 例如氟, 氯或溴, 硫, 硫酸根, 羧基和 C₁-C₄ 烷氧基, 例如甲氧基和乙氧基。其它的诸如烷基的取代基团是, 例如, 氰基和 -CONH₂。优选的取代基是羟基, 羧基, 氰基, -CONH₂ 和苯基, 尤其是羟基, 苯基和羧基。进一步地, 更加优选的取代基团是羟基, 苯基和 C₁-C₄ 烷氧基, 尤其是羟基和苯基。烷基基团为未被间断或被 -O- 间断 (当烷基基团中包含两个或更多碳原子时)。

[0019] C₅-C₇ 环烷基基团的例子是环戊基以及尤其是环己基。这些基团可以是未被取代的也可以是被取代的, 例如, 被 C₁-C₄- 烷基, 例如甲基取代。优选的是对应地未被取代的环烷基基团。

[0020] 卤素可以是氟, 氯, 溴或碘, 优选氯。

[0021] 如果 R₁, R₂ 和氮原子一起形成了杂环, 这样的环系统可以是, 例如, 吗啉, 哌啶或吡咯烷。这些杂环可以是未被取代的或被取代的。这样的取代基团的一个例子是 C₁-C₄ 烷基, 尤其是甲基。

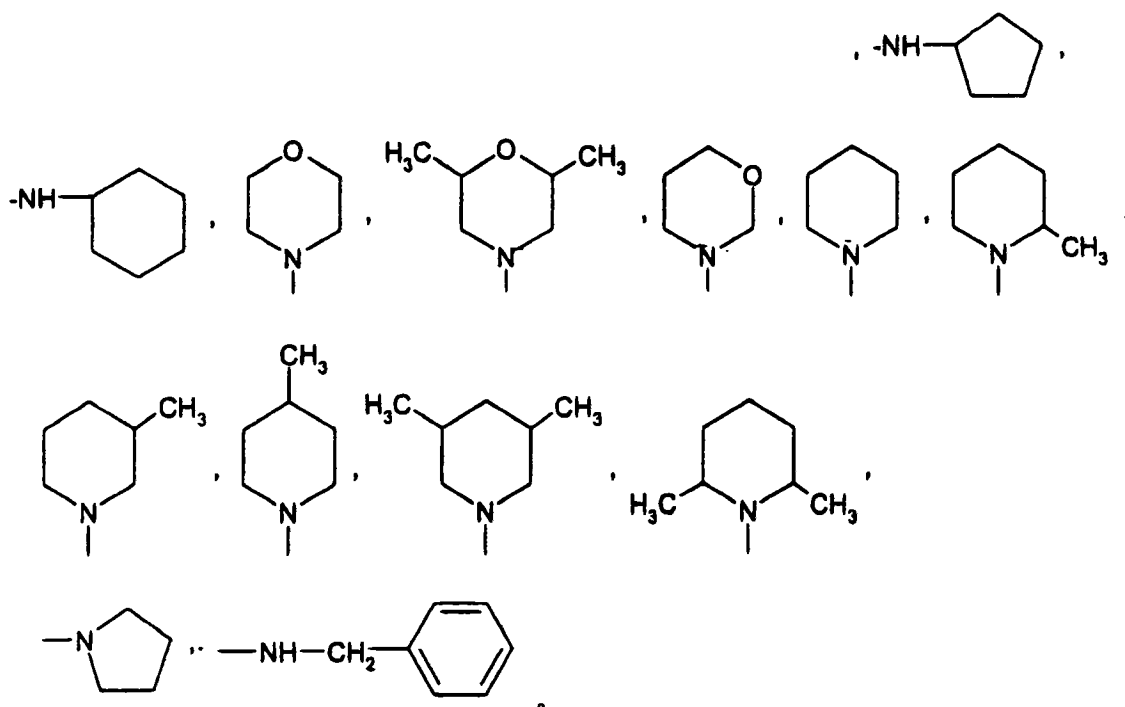
[0022] 阳离子 M 优选碱金属原子, 碱土金属原子, 铵离子或由胺形成的阳离子。优选 Na, K, Ca, Mg, 铵离子, 一 -、二 -、三 - 或四 -C₁-C₄ 烷基铵离子, 一 -、二 -、三 - 或四 -C₂-C₄ 羟基烷基铵离子或被 C₁-C₄- 烷基和 C₂-C₄ 羟基烷基基团的混合物二 - 或三 - 取代的铵离子。特别优选钠。

[0023] R₁ 和 R₂ 优选是彼此独立地氢; 氰基; 甲基; 被羟基, 氰基, -CONH₂, COOH 或苯基取代的甲基, 尤其是被 COOH 取代的甲基; CH₂CH₂OH; 未被取代的或 C₁-C₄- 烷基 - 取代的 C₅-C₇ 环烷基, 尤其是环己基; 或者 R₁ 和 R₂, 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C₁-C₄ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0024] 更优选地, R₁ 和 R₂ 彼此独立地是氢; 甲基; COOH- 取代的甲基; CH₂CH₂OH; 未被取代的或 C₁-C₄ 烷基 - 取代的 C₅-C₇ 环烷基, 或者 R₁ 和 R₂, 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C₁-C₄ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。更加优选地, R₁ 和 R₂ 彼此独立地是氢; 甲基或 -CH₂CH₂OH, 或者 R₁ 和 R₂, 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C₁-C₄ 烷基取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。最优选地是未被取代或 C₁-C₄ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环, 尤其是吗啉, 由 R₁ 和 R₂ 以及它们连接的氮原子一起所形成的。

[0025] -N(R₁)R₂ 基团的例子是 -NH₂, -NHCH₃, -N(CH₃)₂, -NH(CH₂CH₂OH), -N(CH₂CH₂OH)₂, -NH(CH₂COOH), -N(CH₃)(CH₂COOH), -NH(CN),

[0026]



[0027] X_1 和 X_3 的优选具有同样的内容。另外 X_2 和 X_4 也优选具有同样的内容。进一步地, X_1 , X_2 , X_3 和 X_4 优选为不相同的内容。

[0028] 优选的洗涤剂组合物 D 包含至少一种式 (1) 化合物

[0029] 其中

[0030] R_1 和 R_2 是彼此独立地氢; 氰基; 未被取代的甲基或被羟基, 氰基, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$ 或苯基取代的甲基; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 C_1 - C_4 -烷基-取代的 C_5 - C_7 环烷基; 或

[0031] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1 - C_4 烷基-取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0032] 具有特别意义的洗涤剂组合物 D 包含至少一种式 (1) 化合物,

[0033] 其中

[0034] X_1 和 X_3 是氨基, 并且

[0035] X_2 和 X_4 是式 $-\text{N}(\text{R}_1)\text{R}_2$ 基团,

[0036] 其中 R_1 和 R_2 是彼此独立地氢; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 C_1 - C_4 -烷基-取代的环戊基或环己基, 或

[0037] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1 - C_4 烷基-取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0038] 优选的洗涤剂组合物 D 包含至少一种式 (2) 化合物

[0039] 其中

[0040] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1 - C_4 烷基或被取代的 C_1 - C_4 烷基,

[0041] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1 - C_4 烷基或被取代的 C_1 - C_4 烷基, 或

[0042] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成吗啉环, 并且

[0043] M 是氢或碱金属原子, 碱土金属原子, 铵离子或由胺形成的阳离子。

[0044] 更优选的洗涤剂组合物 D 包含至少一种式 (2) 化合物

[0045] 其中

[0046] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基,

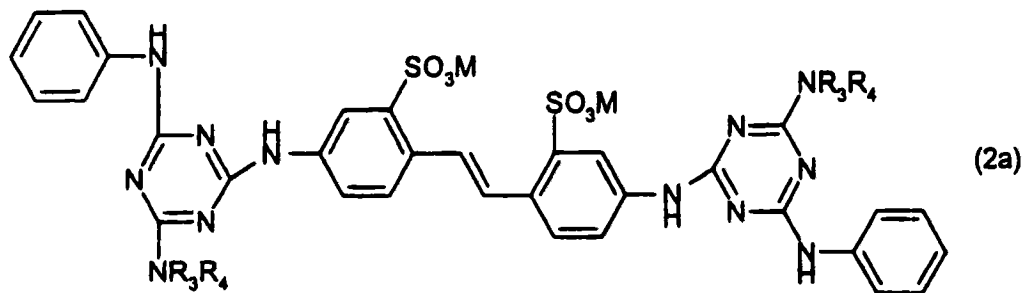
[0047] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基, 或

[0048] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成吗啉环, 并且

[0049] M 是氢或碱金属原子。

[0050] 特别优选的洗涤剂组合物 D 包含至少一种式 (2a) 化合物

[0051]



[0052] 其中

[0053] R_3 是氢; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基,

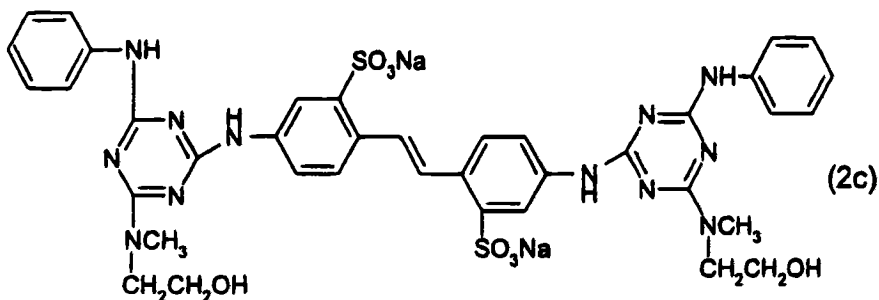
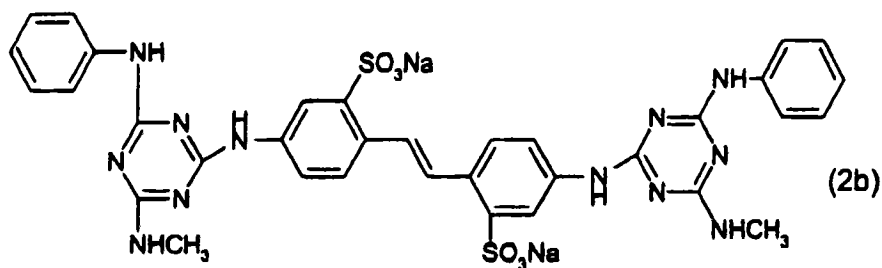
[0054] R_4 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基, 或

[0055] NR_3R_4 形成吗啉环, 并且

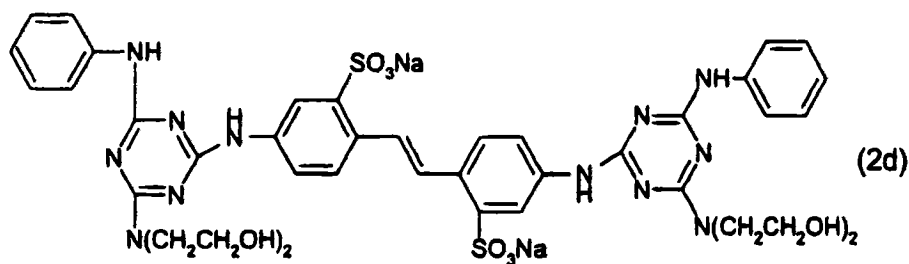
[0056] M 是氢或碱金属原子, 优选钠。

[0057] 这样优选的式 (2a) 化合物的例子是那些式 (2b)-(2f)

[0058]

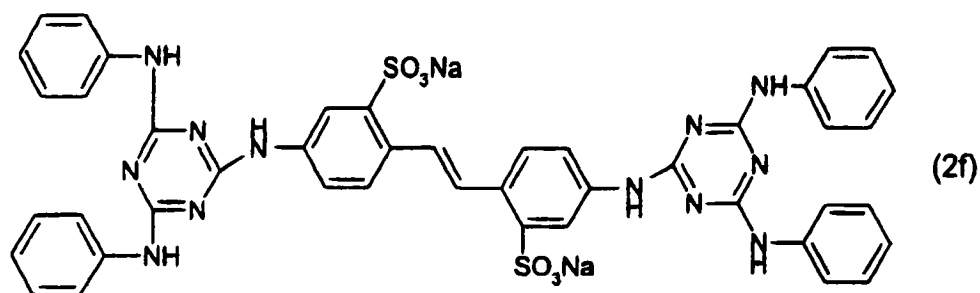


[0059]



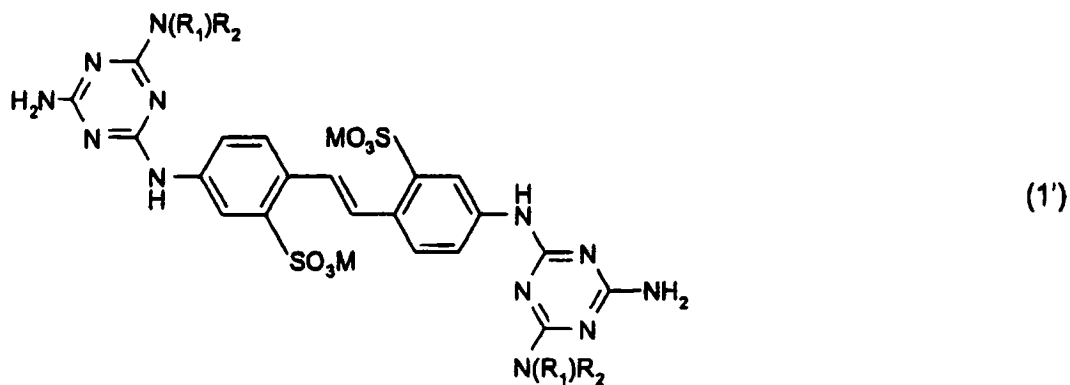
[0060] 和

[0061]



[0062] 特别优选的洗涤剂组合物 D 包含至少一种式 (1') 化合物

[0063]



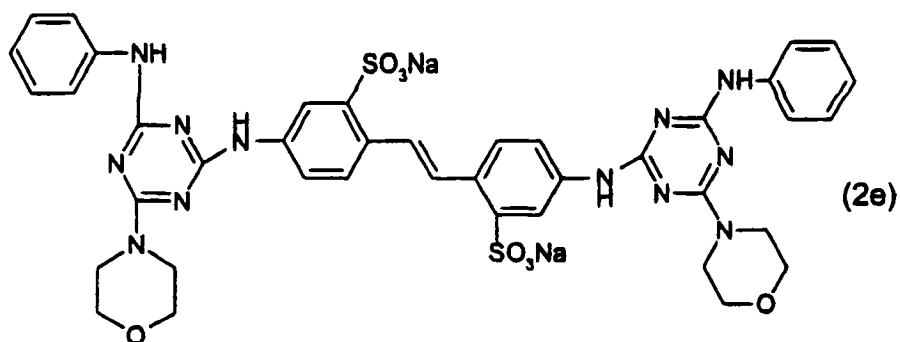
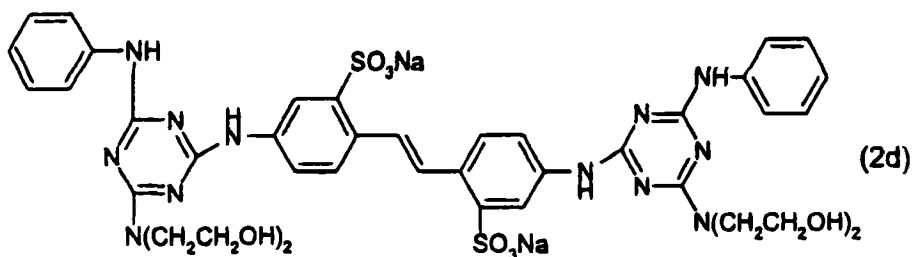
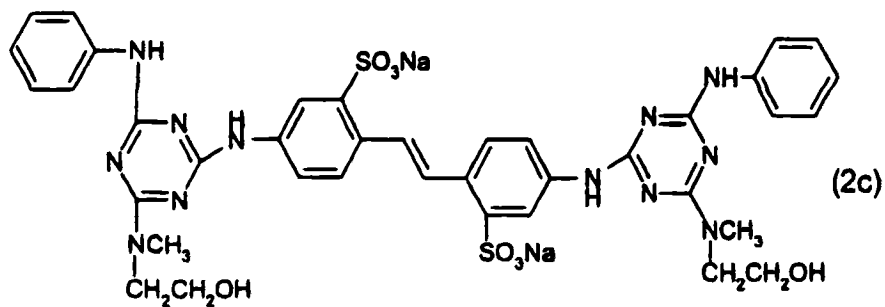
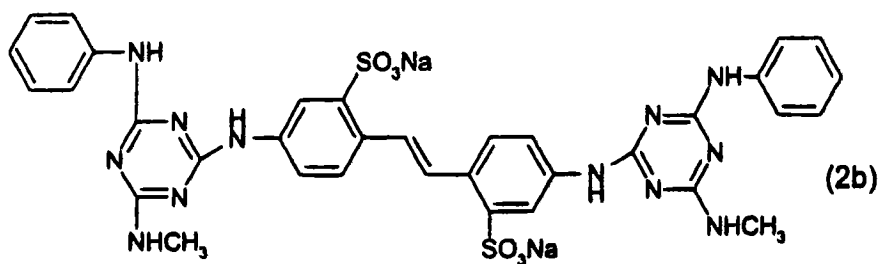
[0064] 其中

[0065] R_1 和 R_2 是彼此独立地氢 ; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ - 烷基 - 取代的 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 环戊基或环己基, 或

[0066] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环, 并且

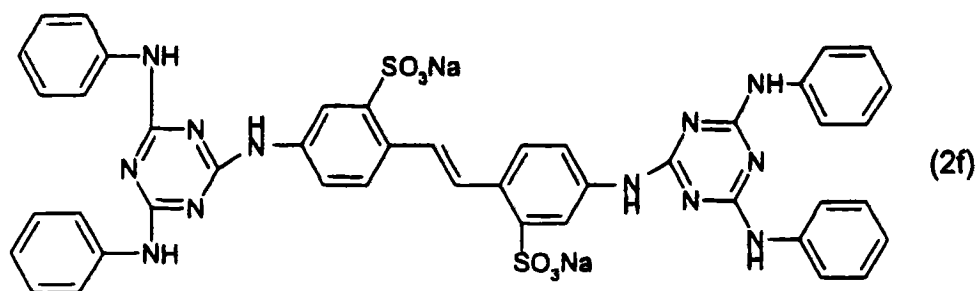
[0067] 和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物

[0068]



[0069] 和 / 或

[0070]



[0071] 在式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的混合物中, 式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的摩尔比的范围通常是从 0.1 : 99.9

到 99.9 : 0.1, 优选是从 1 : 99 到 99 : 1 并且更优选是从 5 : 95 到 95 : 5。更加优选是摩尔比为从 10 : 90 到 90 : 10, 尤其是 20 : 80 到 80 : 20。最重要的摩尔比是从 30 : 70 到 70 : 30, 尤其是 40 : 60 到 60 : 40。

[0072] 式 (1) 和 (2) 化合物为公知的或用类似公知的工艺制备。

[0073] 式 (1) 化合物可以通过反应制备, 在公知的反应条件下, 将氰尿酸氯, 连续地, 以任何合理次序, 与 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸, 以及能引入 X_1, X_2, X_3 和 X_4 基团的氮化合物反应制得。优选地, 2 摩尔的氰尿酸氯最初与 1 摩尔的 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸反应, 然后将所得中间体以任意顺序和能引入 X_1, X_2, X_3 和 X_4 基团的氮化合物反应。为了制备的化合物其中 X_1 和 X_3 具有相同的内容, 同时 X_2 和 X_4 具有相同的内容, 优选将获得的中间体首先和能引入 X_1 和 X_3 基团的氮化合物反应, 并且最后与能引入 X_2 和 X_4 基团的氮化合物反应。与氮化合物在一步中进行反应也是可能的, 通过将中间体与氮化合物的混合物反应; 在这样的情况下, 通常得到相应的式 (1) 化合物的混合物。

[0074] 优选洗涤剂组合物包含

[0075] i) 1-70 重量-% (wt-%) 的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂;

[0076] ii) 0-75wt-% 的至少一种助剂;

[0077] iii) 0-30wt-% 的至少一种过氧化物;

[0078] iv) 0-10wt-% 的至少一种过氧化物活化剂; 和

[0079] v) 0.001-5wt-% 的混合物包含至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物,

[0080] 各部分的重量是基于洗涤剂组合物的总体重量。

[0081] 更优选洗涤剂组合物包含

[0082] i) 5-70wt-% 的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂;

[0083] ii) 5-70wt-% 的至少一种助剂;

[0084] iii) 0.5-30wt-% 的至少一种过氧化物;

[0085] iv) 0.5-10wt-% 的至少一种过氧化物活化剂和 / 或 0.1-2wt-% 的漂白催化剂; 和

[0086] v) 0.01-5wt-% 的混合物包含至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物,

[0087] 各部分的重量是基于洗涤剂组合物的总体重量。

[0088] 所有对于式 (1) 化合物和式 (2) 化合物的以上定义的优选方案也适用于洗涤剂组合物的成分 v) 中。

[0089] 一般的, 所用的包含至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物的混合物的量为 0.001-5wt-%, 尤其是用量为 0.01-5wt-%。更加优选的量为 0.05-5wt-%, 尤其是 0.05 到 2%。一般的, 用百分比给出的量可以理解为重量百分比, 是基于洗涤剂组合物的总体重量, 除非另有说明。

[0090] 洗涤剂组合物可以制成固体、含水液体包含, 例如 5-50wt-%, 优选 10-35wt-% 的水或非水的液体洗涤剂, 包含不超过 5wt-%, 优选 0-1wt-% 的水, 并且基于在非离子表面活性剂中洗涤助剂的悬浮, 见 GB-A-2158454 的叙述。

[0091] 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, 烯基磺酸盐, 链烷磺酸盐, 脂肪酸盐, 烷基或烯基醚羧酸盐或 α -磺基脂肪酸盐或它们的醚。优选在烷基中具有 10 到 20 个碳原子的烷基苯磺酸盐, 具有 8 到 18 个碳原子的烷基

硫酸盐,具有 8 到 18 个碳原子的烷基醚硫酸盐,得自棕榈油或动物脂(牛脂)的具有 8 到 18 个碳原子的脂肪酸盐。加入烷基醚硫酸盐中的乙烯氧化物的摩尔数优选是 1 到 20,优选 1-10。盐优选得自于碱金属例如钠和钾,优选钠。更加优选的羧酸盐是具有式 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ 的碱金属肌氨酸盐,其中 R 是烷基或烯基,在烷基和烯基基团中有 9-17 个碳原子, R^1 是 C_1-C_4 烷基并且 M^1 是碱金属,特别是钠。

[0092] 非离子表面活性剂成分可以是,例如,初级和二级醇乙氧基化物(alcohol ethoxylates),特别是 C_8-C_{20} 脂肪醇乙氧基化物,其具有平均每摩尔醇 1 到 20 摩尔的乙烯氧化物,更加特别的是 $C_{10}-C_{15}$ 初级和二级醇乙氧基化物,其具有平均每摩尔醇 1 到 10 摩尔的乙烯氧化物。非-乙氧基化物的非离子表面活性剂包括烷基多糖苷(Alkylpolyglycoside),单醚多元醇(glycerol monoethers),和多羟基氨基化合物(烷基葡糖酰胺 glucamide)。

[0093] 阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的总量优选为 5-50wt-%,优选 5-40wt-%,更优选 5-30wt-%。这些表面活性剂优选其下限为 10wt-%,基于洗涤剂组合物的总重量。

[0094] 助剂成分可以是碱金属磷酸盐,尤其是三聚磷酸盐;碳酸盐或重碳酸盐,尤其是它们的钠盐;硅酸盐或二矽酸盐;铝矽酸盐;聚羧酸盐;聚羧酸;有机膦酸盐;或氨基烷基多(亚烷基膦酸盐);或它们的混合物。

[0095] 优选的硅酸盐是晶体的层状硅酸钠,具有式 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$,其中 m 的数值是 1.9 到 4 并且 p 是 0 到 20。

[0096] 优选的铝矽硅酸是商业上可获得的合成材料,被命名为沸石 A, B, X 和 HS,或它们的混合物。优选沸石 A。

[0097] 优选的聚羧酸盐包括羟基聚羧酸盐,特别是柠檬酸盐,聚丙烯酸酯,以及它们和马来酞的共聚物。

[0098] 优选的聚羧酸包括次氨基三乙酸和乙二胺四乙酸。

[0099] 优选的有机膦酸盐或氨基烷基多(亚烷基膦酸盐)是乙烷 1-羟基二膦酸碱金属盐(羟乙二膦酸碱金属盐 alkali metal ethane 1-hydroxydiphosphonates),次氨基三亚甲基膦酸盐,乙二胺四亚甲基膦酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐。

[0100] 助剂的量优选为 5-70wt-%,优选 5-60wt-%,更优选 10-60wt-%。这些助剂优选其下限为 15wt-%,尤其是 20wt-%,基于洗涤剂组合物的总重量。

[0101] 合适的过氧化剂成分包括,例如,有机和无机过氧化物(如过氧化钠),其为文献中已知及商业上可获得的并且在传统的洗涤温度下漂白织物材料,例如从 5 到 95°C。

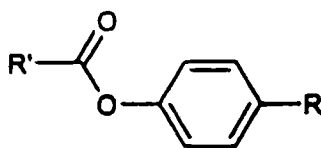
[0102] 特别地,有机过氧化物是,例如,单过氧化物(monoperoxides)或聚过氧化物(polyperoxides)在其烷基链上有至少 1 个,优选 2-20 个,碳原子;特别是过氧乙酸或二过氧二碳酸盐,其有 6 到 12 个 C 原子,例如有意义的二过氧过壬二酸盐(diperoxyperazelates),二过氧过癸二酸盐(diperoxypersebacates),二过氧酞酸盐和/或二过氧癸二酸盐(diperoxydodecanedioates),尤其是它们相应的自由酸。优选地,并且是采用非常有活性的无机过氧化物,例如过硫酸盐,过硼酸盐和/或过碳酸盐。当然也可以选用有机和/或无机过氧化物的混合物。

[0103] 过氧化物的量优选为 0.5-30wt-%,优选 1-20wt-%,更优选 1-15wt-%。使用过氧

化物时,这些过氧化物优选其下限为 2wt-%,尤其是 5wt-%,基于洗涤剂组合物的总重量。

[0104] 过氧化物,尤其是无机过氧化物,优选漂白活化剂包合物活化。优选的这类化合物是,在水解(perhydrolysis)的条件下,产生未被取代的或被取代的过苯(perbenzo-)和/或过氧-羧酸盐,其具有 1 到 10 个碳原子,尤其是 2 到 4 个碳原子。适合的化合物包括那些有 O- 和/或 N- 酰基基团并具有所述碳原子个数的和/或未被取代或被取代的苯甲酰基基团。优选的是聚酰基化的亚烷基双胺(polyacylatedalkylenediamines),尤其是四乙酰乙二胺(TAED),酰基化甘脲,尤其是四乙酰甘脲(TAGU),N,N-二乙酰-N,N-二甲基-尿素(DDU),酰基化三嗪衍生物,尤其是 1,5-二乙酰-2,4-二氧六氢-1,3,5-三嗪(DADHT),下式化合物

[0105]



[0106] 其中 R 是磺酸盐基团,羧酸基团或羧酸盐基团,并且其中 R' 是直链的或支链的(C₇-C₁₅) 烷基;也有活化剂以下列名字所熟知 SNOBS, SLOBS, NOBS 和 DOBA,酰基化多元醇,尤其是甘油三乙酸酯,乙二醇二乙酸酯和 2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃和酰基化山梨醇和甘露糖醇和酰基化糖类衍生物,尤其是五乙酰葡萄糖(PAG),蔗糖聚乙酸盐(SUPA),五乙酰果糖,四乙酰木糖和八乙酰乳糖,和乙酰化的,优选 N-乙酰化的,葡萄糖胺和葡萄糖酸内酯。传统漂白活化剂的组合可以被应用,所述活化剂在德国专利申请 DE-A-44 43 177 公开。与过氧化物形成过氧亚氨酸的腈化合物也是适合的漂白活化剂。优选四乙酰乙二胺和 nonyloxybenzene 磺酸盐。

[0107] 漂白活化剂的量优选为 0-10wt-%,优选 0-8wt-%。使用漂白活化剂时,优选其下限为 0.5wt-%,尤其是 1wt-%,基于洗涤剂组合物的总重量。

[0108] 可加入的漂白催化剂,包括,例如酶的过氧化物前体和/或金属络合物。优选的金属络合物是锰、钴或铁络合物例如锰或铁酞菁素或 EP-A-0509787 公开的络合物。使用漂白催化剂时,用量优选为 0.005 到 2wt-%,更优选 0.01 到 2wt-%,尤其是 0.5 到 2wt-%,更加优选是 0.1-2wt-%,基于洗涤剂组合物的总重量。

[0109] 漂白催化剂的例子在下面提及:

[0110] -WO-A-95/30681(见式(I)和随后的定义第 1 页,第 7 行到 30 行;尤其是式(I)和随后的定义第 2 页第 29 行到第 11 页第 11 行)。优选第 13 页第 12 行到第 26 页第 11 行给出的配基。

[0111] -WO-A-01/09276(见式(1)、(2)和(3)和随后的定义第 2 页到第 3 页)。

[0112] -WO-A-01/05925(见式(1)和随后的定义第 1 页,最后一段到第 2 页第一段。优选的金属络合物尤其见第 3 页式(2)给出和第 4 页式(3)给出的那些)。

[0113] -WO-A-02/088289(见式(1)和随后的定义第 2 页。优选的金属络合物尤其见式(3)给出配体和优选第 3 页第 4 段到第 4 页第 7 段给出的)。

[0114] 进一步地,洗涤剂组合物优选包含酶。酶加在洗涤剂组合物中是为了出去污点。酶可以提高以处理蛋白质-或淀粉-基础的污点性能,例如那些由血液,牛奶,草或果汁造成的。优选的酶是纤维素酶,蛋白(水解)酶,淀粉酶和脂肪酶。优选的酶是纤维素酶和蛋白

(水解)酶,尤其是蛋白(水解)酶。纤维素酶是作用于纤维素或其衍生物并将其水解成葡萄糖,纤维(素)二糖,低聚纤维糖(Cellooligosaccharide)的酶。纤维素酶移走赃物质并将带来触感。可用的酶的例子包括,但不局限于,下列:

[0115] 蛋白(水解)酶在 US-B-6, 242, 405, 栏 14, 第 21 到 32 行;

[0116] 脂肪酶在 US-B-6, 242, 405, 栏 14, 第 33 到 46 行;

[0117] 淀粉酶在 US-B-6, 242, 405, 栏 14, 第 47 到 56 行;

[0118] 纤维素酶在 US-B-6, 242, 405, 栏 14, 第 57 到 64 行;

[0119] 酶优选加入在洗涤剂组合物中。当被使用时,酶的量通常为 0.01-5wt-%, 优选 0.05-5wt-% 并且更优选 0.1-4wt-%, 基于洗涤剂组合物的总重量。

[0120] 根据本发明洗涤剂组合物进一步优选的添加剂是高分子,它们能在洗涤织物的过程中,防止清洗液中由织物释放的染料在清洗的过程再形成污点(染料固定试剂,染料转移抑制剂)。这样的高分子优选聚乙烯吡咯烷酮,聚乙烯基咪唑或聚乙烯基吡啶 N-氧化物,它们可以通过和阴离子或阳离子取代基组合来修正,尤其是那些分子量在范围 5000-60000 中的,更优选 10000 到 50000。所述的高分子通常用量为 0.01 到 5wt-%, 优选 0.05 到 5wt-%, 尤其是 0.1 到 2wt-%, 基于洗涤剂组合物的总重量。优选的高分子是那些在 WO-A-02/02865 中公开的(见尤其是第 1 页,最后一段和第 2 页第一段)。

[0121] 所用的洗涤剂组合物通常包含一种或多种辅助剂例如污物悬浮剂,例如羧甲基纤维素钠;调解 pH 值的盐,例如碱金属或碱土金属硅酸盐;泡沫调节剂,例如肥皂;调整喷雾干燥和粒化性质的盐,例如硫酸钠;香料;并且在适合时有抗静电和软化剂;例如近晶粘土;光漂白剂;色素;和/或遮蔽剂。这些成分当然在所应用的漂白系统中是稳定的。所述的辅助剂的量为,例如,0.1 到 20wt-%, 优选 0.5 到 10wt-%, 尤其是 0.5 到 5wt-%, 基于洗涤剂组合物的总重量。

[0122] 洗涤剂组合物可以是多种物理形状包括粉末,粒状,块状和液体。它们的例子是传统的粉末重型洗涤剂,浓缩和超浓缩重型洗涤剂和块状,如重型洗涤块。一种重要的物理形状是称作浓缩粒状,用于加入洗衣机中。

[0123] 同样重要的是被称作浓缩(或超浓缩)洗涤剂。在洗涤剂的制造领域,最近有向浓缩洗涤剂方向发展的趋势,所述的洗涤剂包含了增加量的活性物质。在洗涤过程中,为了减少能量的消耗,浓缩洗涤剂被要求在 40°C 的温度下,或甚至在室温下,例如 25°C,有效发挥作用。这样的洗涤剂通常仅包含少量的填充或运行辅助剂,例如硫酸钠或氯化钠。填充料通常是 0-10wt-%, 优选 0-5wt-%, 尤其是 0-1wt-%, 基于洗涤剂组合物的总重量。这样的洗涤剂组合物通常有大的密度 650-1000g/l, 优选 700-1000g/l 并且尤其是 750-1000g/l。

[0124] 洗涤剂组合物也可以制成块状。块状的相关特点是易于分配和操作简单。块状是最浓缩的固体洗涤剂并且拥有大的密度,例如,0.9 到 1.3kg/litre。为了能快速分解洗涤块通常包含特殊的分解质。

[0125] - 起泡剂例如碳酸盐 / 碳酸氢盐 / 柠檬酸;

[0126] - 膨胀剂例如纤维素,羧甲基纤维素,交联的聚(N-乙烯吡咯烷酮);

[0127] - 快速溶解材料例如羧酸 Na(K), 或柠檬酸 Na(K);

[0128] - 快速溶解水溶性硬质覆盖料例如二羧酸。

[0129] 块状洗涤剂可以包含以上分解质的任意组合物。

[0130] 洗涤剂组合物可以制成含水液体包含 5-50wt-%, 优选 10-35wt-% 或制成无水的液体洗涤剂, 包含不多于 5wt-%, 优选 0-1wt-% 的水, 基于洗涤剂组合物的总重量。非水液体洗涤剂组合物可以包含其他的试剂作为载体。低分子量初级和二级醇是适合的, 例如甲醇, 乙醇, 丙醇, 和异丙醇。一元醇是优选的溶解性表面活性剂, 然而多元醇例如那些包含 2 到大约 6 个碳原子和包含 2 到大约 6 的羟基基团 (例如 1,3- 丙二醇, 乙二醇, 甘油, 和 1,2- 丙二醇) 也可以使用。组合物中可以包含 5 到 90wt-%, 特别是 10 到 50wt-% 所述的载体, 基于洗涤剂组合物的总重量。洗涤剂组合物也可以制成被称为“单位液体剂量”形式。

[0131] 尤其优选的洗涤剂组合物包含

[0132] i) 5-70wt-% 的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂 ;

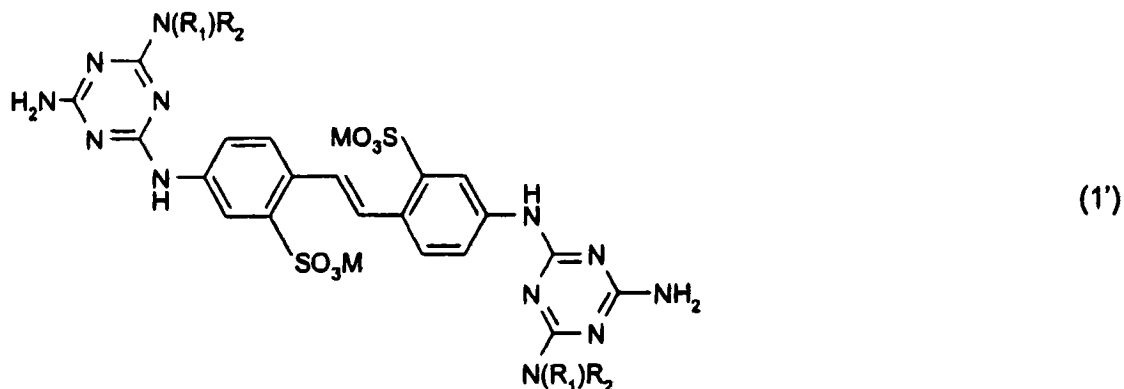
[0133] ii) 5-70wt-% 的至少一种助剂 ;

[0134] iii) 0.5-30wt-% 的至少一种过氧化物 ;

[0135] iv) 0.5-10wt-% 的至少一种过氧化物活化剂和 / 或 0.1-2wt-% 的漂白催化剂 ; 和

[0136] v) 0.01-5wt-% 的混合物包含至少一种式 (1')

[0137]



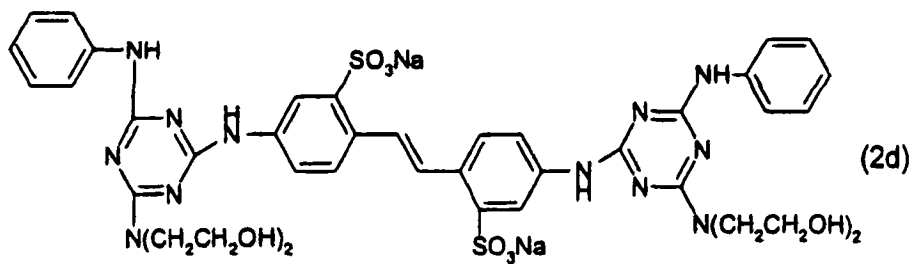
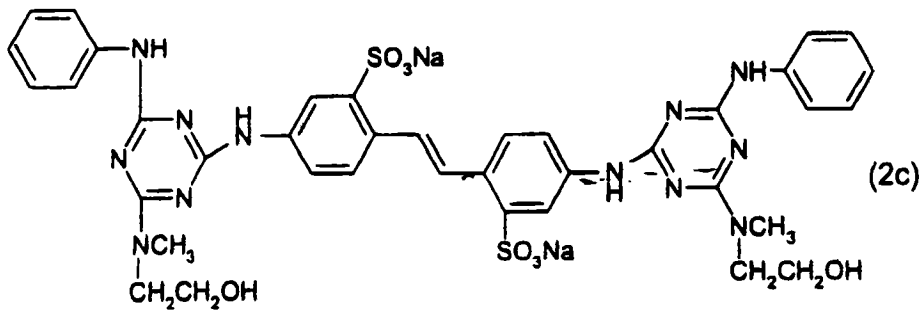
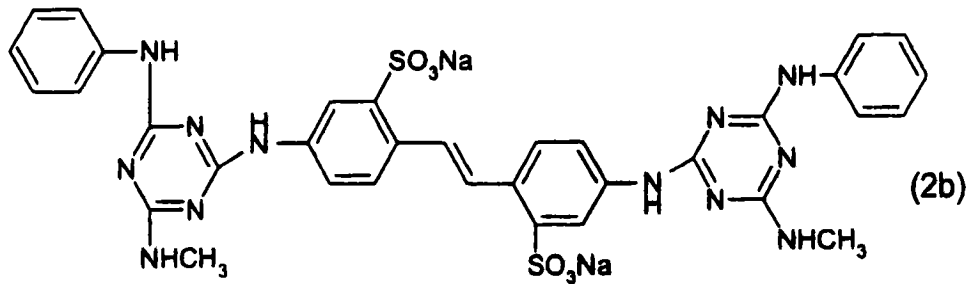
[0138] 其中 R_1 和 R_2 是氢 ; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基 ;

[0139] $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 C_1 - C_4 - 烷基 - 取代的环戊基或环己基, 或

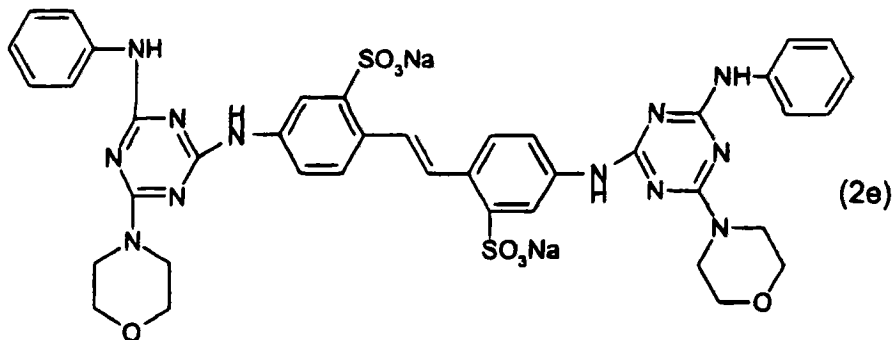
[0140] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1 - C_4 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环, 并且

[0141] 和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物

[0142]

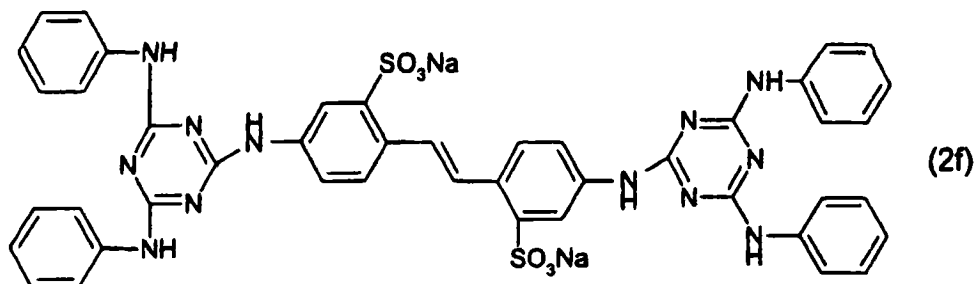


[0143]



[0144] 和 / 或

[0145]

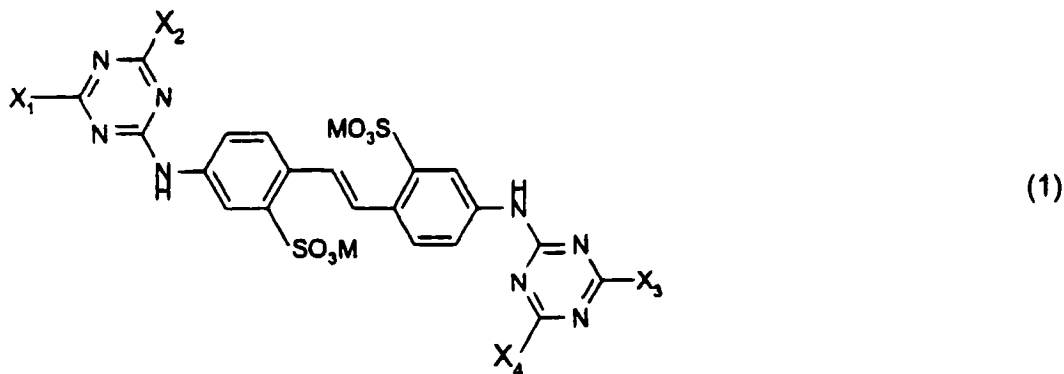


[0146] 每一重量, 是基于洗涤剂组合物的总重量。

[0147] 在式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的混合物中, 式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的摩尔比的范围通常是从 0.1 : 99.9 到 99.9 : 0.1, 优选是从 1 : 99 到 99 : 1 并且更优选是从 5 : 95 到 95 : 5。更加优选是摩尔比为从 10 : 90 到 90 : 10, 尤其是 20 : 80 到 80 : 20。最重要的摩尔比是从 30 : 70 到 70 : 30, 尤其是 40 : 60 到 60 : 40。

[0148] 进一步地, 本发明设计洗涤剂组合物 D' 包含至少一种式 (1) 化合物

[0149]



[0150] 其中

[0151] X_1, X_2, X_3 和 X_4 是, 彼此独立地, $-N(R_1)R_2$,

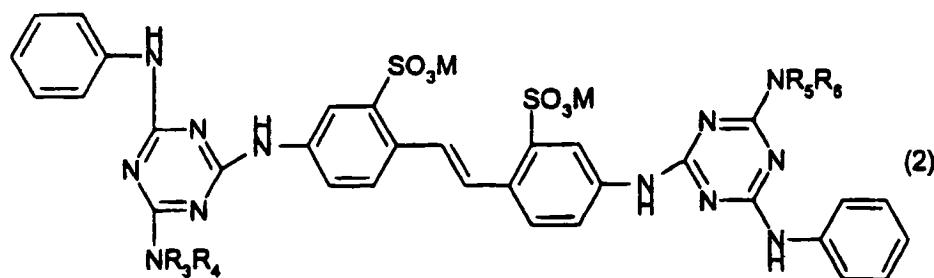
[0152] 其中 R_1 和 R_2 是彼此独立地氢; 氰基; 未被取代的甲基或被羟基, 氰基, $-CONH_2$ 或苯基取代的甲基; CH_2CH_2OH ; 未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的 C_5-C_7 环烷基; 或

[0153] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0154] M 是氢或阳离子,

[0155] 和至少一中的式 (2) 化合物

[0156]



[0157] 其中

[0158] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基,

[0159] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基, 或

[0160] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

[0161] M 是氢或阳离子。

[0162] 并且所述的洗涤剂组合物包含至少一种酶选自纤维素酶, 蛋白(水解)酶, 淀粉酶和脂肪酶组成的组合。

[0163] 至于式 (1) 和 (2) 化合物和它们的取代基, 以上的内容和优选方案同样适用。

[0164] 优选的洗涤剂组合物 D' 包含至少一种式 (1) 化合物

[0165] 其中

[0166] R_1 和 R_2 是彼此独立地氢 ; 氰基 ; 未被取代的甲基或被羟基, 氰基, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$ 或苯基取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 C_1 - C_4 - 烷基 - 取代的 C_5 - C_7 环烷基 ; 或

[0167] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1 - C_4 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0168] 具有特别意义的洗涤剂组合物 D' 包含至少一种式 (1) 化合物, 其中

[0169] X_1 和 X_3 是氨基, 并且

[0170] X_2 和 X_4 是式 $-\text{N}(\text{R}_1)\text{R}_2$ 基团,

[0171] 其中 R_1 和 R_2 是彼此独立地氢 ; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 C_1 - C_4 - 烷基 - 取代的环戊基或环己基, 或

[0172] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1 - C_4 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0173] 有意义的洗涤剂组合物 D' 包含至少式 (2) 化合物

[0174] 其中

[0175] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢 ; 未被取代的或被取代的甲基,

[0176] R_5 和 R_7 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基 ; 未被取代的或被取代的甲基, 或

[0177] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成吗啉环, 并且

[0178] M 是氢或阳离子。

[0179] 具有优选意义的洗涤剂组合物 D' 包含至少一种式 (2) 化合物, 其中

[0180] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢 ; 未被取代的 C_1 - C_2 烷基或被羟基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的 C_1 - C_4 烷基,

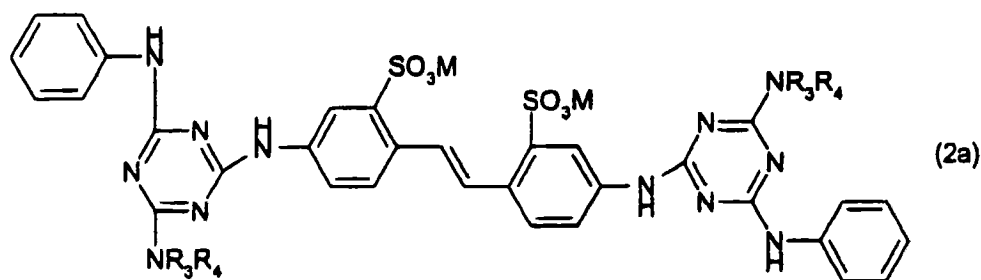
[0181] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基 ; 未被取代的 C_1 - C_2 烷基或被羟基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的 C_1 - C_4 烷基, 或

[0182] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

[0183] M 是氢或阳离子。

[0184] 具有更优选意义的洗涤剂组合物 D' 包含至少一种式 (2a) 化合物

[0185]



[0186] 其中

[0187] R_3 是氢 ; 未被取代的 C_1 - C_2 烷基或被羟基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的 C_1 - C_4 烷基,

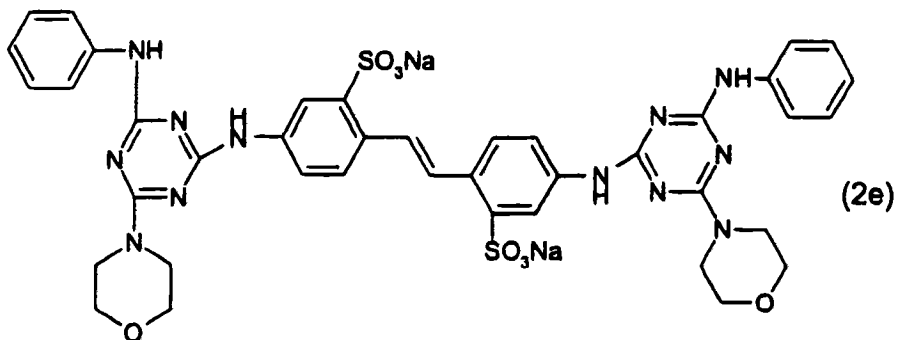
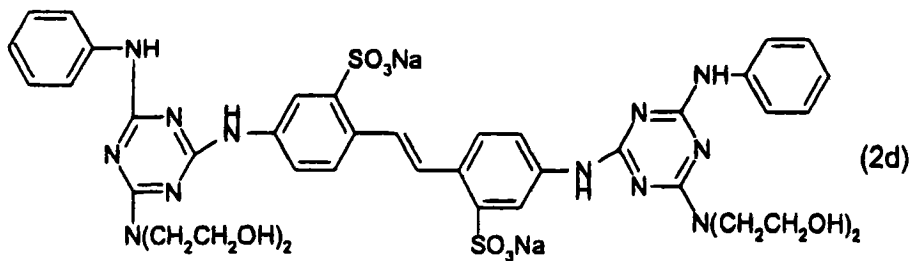
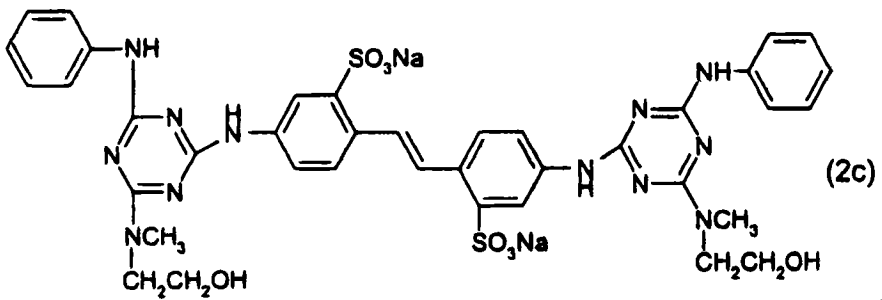
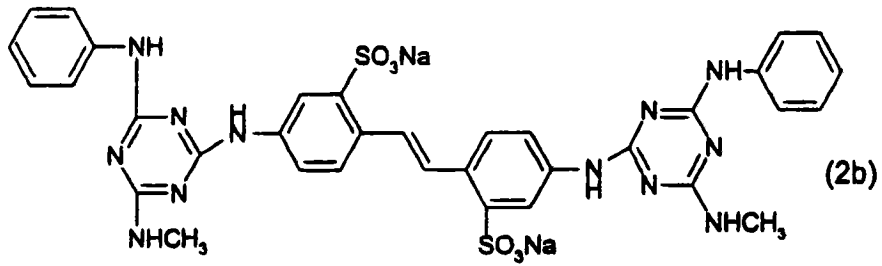
[0188] R_4 是未被取代的苯基 ; 未被取代的 C_1 - C_2 烷基或被羟基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的 C_1 - C_4 烷基, 或

[0189] NR_3R_4 形成吗啉环, 并且

[0190] M 是氢或碱金属原子, 优选钠。

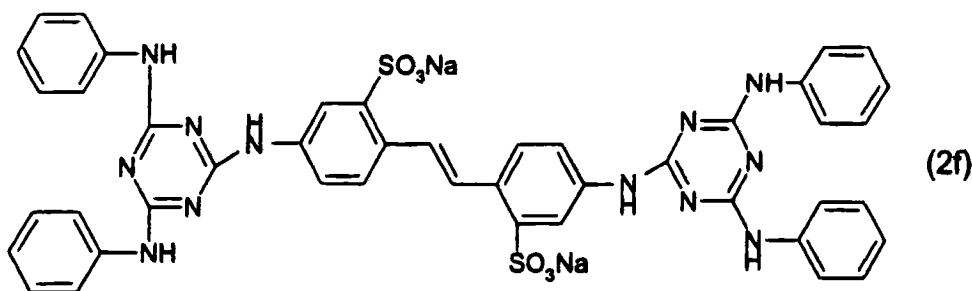
[0191] 这样优选的式 (2a) 化合物的例子是那些式 (2b)-(2f)

[0192]



[0193] 和

[0194]



[0195] 更优选的是相应的洗涤剂组合物 D' 包含酶以及过氧化物,过氧化物活化剂和 / 或漂白剂催化剂。

[0196] 优选的洗涤剂组合物包含

[0197] i) 1-70wt-%的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂 ;

[0198] ii) 0-75wt-%的至少一种助剂 ;

[0199] iii) 0-30wt-%的至少一种过氧化物 ;

[0200] iv) 0-10wt-%的至少一种过氧化物活化剂 ;

[0201] v) 0.001-5wt-%的混合物包含至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物 ;
和

[0202] vi) 0.05-5wt-%的至少一种酶选自自由纤维素酶,蛋白(水解)酶,淀粉酶和脂肪酶组成的组合,优选蛋白(水解)酶。

[0203] 更优选的洗涤剂组合物包含

[0204] i) 5-70wt-%的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂 ;

[0205] ii) 5-70wt-%的至少一种助剂 ;

[0206] iii) 0.5-30wt-%的至少一种过氧化物 ;

[0207] iv) 0.5-10wt-%的至少一种过氧化物活化剂和 / 或 0.1-2wt-%的漂白催化剂 ;

[0208] v) 0.01-5wt-%的混合物包含至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物 ;和

[0209] vi) 0.05-5wt-%的至少一种酶选自自由纤维素酶,蛋白(水解)酶,淀粉酶和脂肪酶组成的组合,优选蛋白(水解)酶。

[0210] 所有对于式 (1) 化合物和式 (2) 化合物的以上定义的优选方案也适用于洗涤剂组合物的成分 v) 中。

[0211] 更加优选的洗涤剂组合物包含

[0212] i) 5-70wt-%的至少一种阴离子表面活性剂和 / 或至少一种非离子表面活性剂 ;

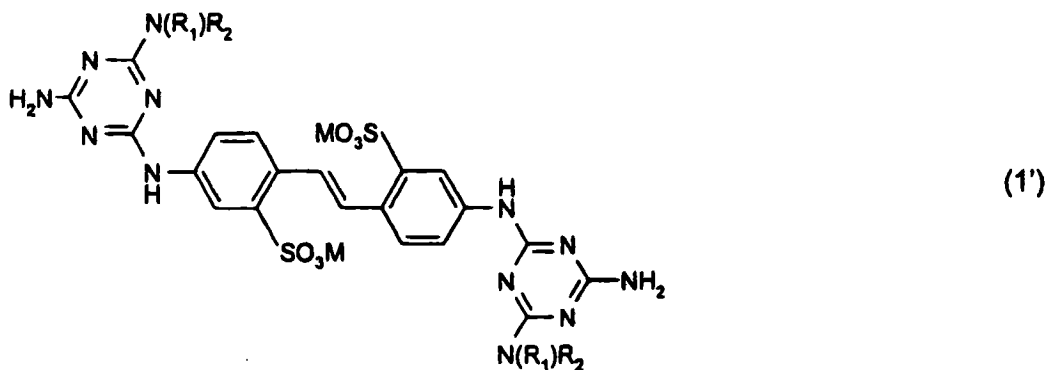
[0213] ii) 5-70wt-%的至少一种助剂 ;

[0214] iii) 0.5-30wt-%的至少一种过氧化物 ;

[0215] iv) 0.5-10wt-%的至少一种过氧化物活化剂和 / 或 0.1-2wt-%的漂白催化剂 ;

[0216] v) 0.01-5wt-%的混合物包含至少一种式 (1') 化合物

[0217]

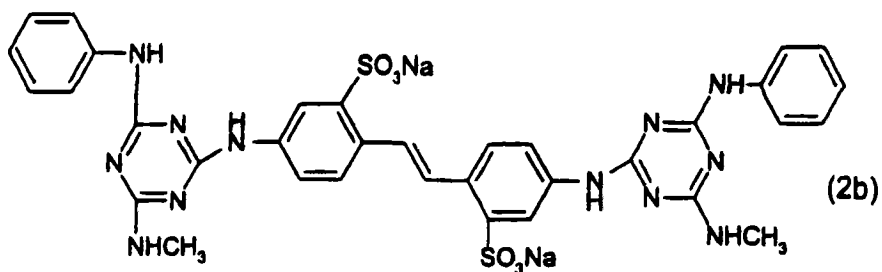


[0218] 其中 R_1 和 R_2 是氢；未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基； $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基-取代的环戊基或环己基，或

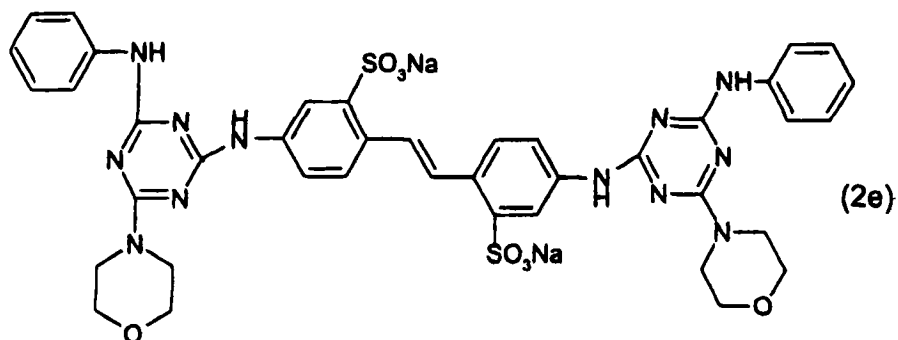
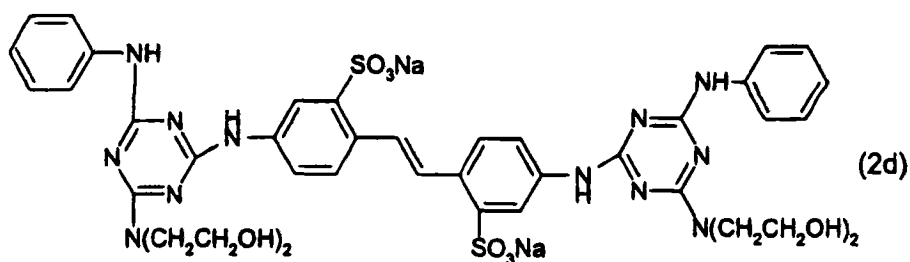
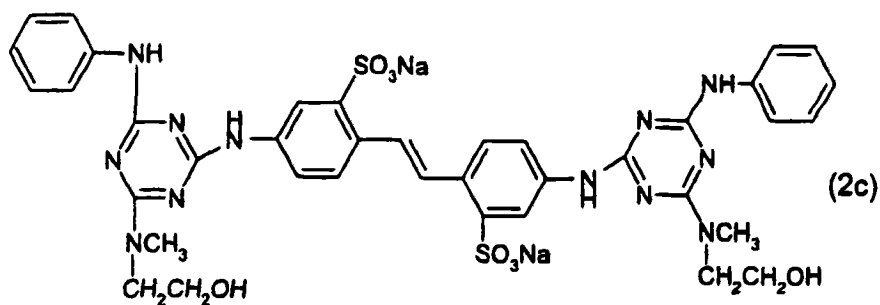
[0219] R_1 和 R_2 ，与和它们连接的氮原子一起，形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基-取代的吗啉，哌啶或吡咯烷环，并且

[0220] 和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物

[0221]

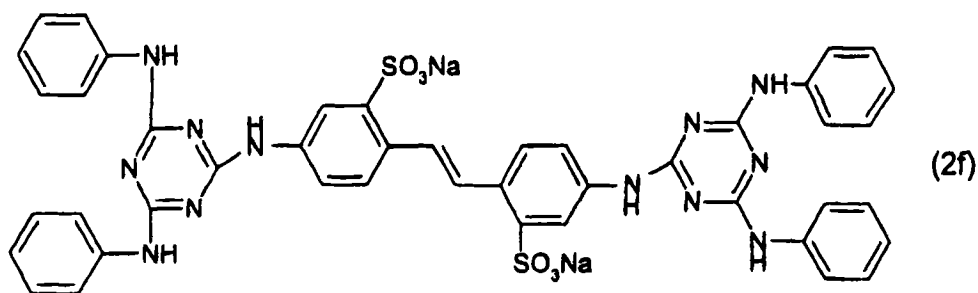


[0222]



[0223] 和 / 或

[0224]



[0225] 和

[0226] vi) 0.05-5wt-%的至少一种酶选自纤维素酶, 蛋白(水解)酶, 淀粉酶和脂肪酶组成的组合, 优选蛋白(水解)酶。

[0227] 在式(1)或(1')化合物与式(2)或(2a)或(2b)-(2f)化合物的混合物中, 式(1)或(1')化合物与式(2)或(2a)或(2b)-(2f)化合物的摩尔比的范围通常是从0.1:99.9到99.9:0.1, 优选是从1:99到99:1并且更优选是从5:95到95:5。更加优选是摩尔比为从10:90到90:10, 尤其是20:80到80:20。最重要的摩尔比是从30:70到70:30, 尤其是40:60到60:40。

[0228] 对于酶,洗涤剂 and 它们的成分,定义和优选方案也同样适用。

[0229] 被处理的织物纤维可以是天然的或合成的纤维或者是它们的混合物。天然纤维的例子包括棉花,粘胶纤维,亚麻纤维,人造纤维或亚麻布,优选面花和动物纤维例如羊毛,马海毛,喀什米尔羊毛,安哥拉羊毛和丝,优选羊毛。合成纤维包括聚酯,聚酰胺和聚丙烯腈纤维。优选地,根据本发明方法处理的植物纤维具有的密度少于 $1000\text{g}/\text{m}^2$, 尤其少于 $500\text{g}/\text{m}^2$ 并且最优选少于 $250\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0230] 据此处理过程,基于织物纤维材料的重量,通常 0.01 到 3.0wt-%,特别是 0.05 到 3.0wt-% 用量的包含至少一种式 (1) 化合物和至少一种式 (2) 化合物的混合物被应用。

[0231] 该处理过程通常在温度范围是 5 到 100°C 内操作,尤其是 5 到 60°C 。优选的是温度范围为 5 到 40°C , 尤其是 5 到 35°C 并且更优选 5 到 30°C 。

[0232] 这里的洗涤剂组合物优选地被制造成在液体洗涤操作中,使清洗的水具有的 pH 的值在约 6.5 和约 11 之间,优选在约 7.5 到 11 之间。洗涤物通常的 pH 值为 9-11。用于控制 pH 值在推荐使用水平上的技术包括用缓冲剂,碱,酸等等,和在本领域所公知的技术。

[0233] 这里的机洗方法通常包括将脏的洗涤物在洗衣机中用液体洗液处理,在其中溶解了或分解了有效剂量的根据本发明的机洗洗涤剂组合物。有效剂量的洗涤剂组合物是指,例如,20g 到 30g 产品溶解到或分散在体积为 5 到 85 升 (litres) 的洗涤液中,如通常在传统机洗方法中一般所用的产品剂量和洗涤液体积数。

[0234] - 上开门,垂直轴 U.S.-型自动洗衣机,在洗浴中用 45 到 83 升水,洗涤循环约 10 到 14 分钟并且洗涤水的温度是约 10 到约 50°C ;

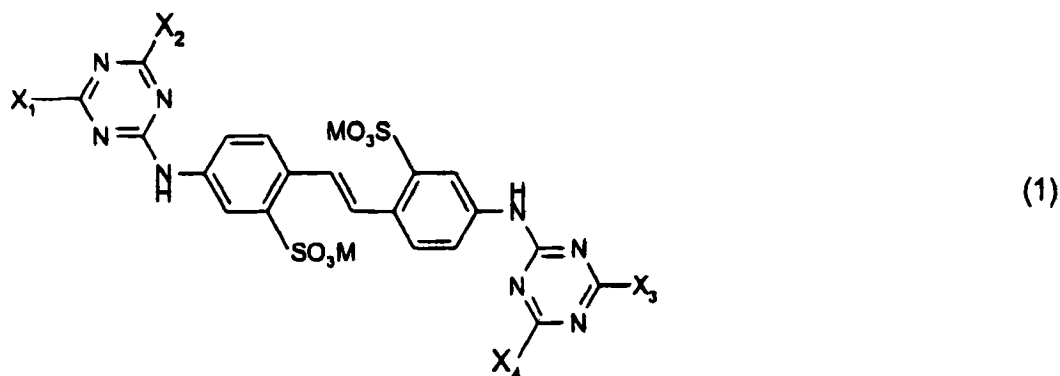
[0235] - 前开门,水平轴欧洲-型自动洗衣机,在洗浴中用 8 到 15 升水,洗涤循环约 10 到 60 分钟并且洗涤水的温度是约 30 到约 95°C ;

[0236] - 上开门,垂直轴日本-型自动洗衣机,在洗浴中用 26 到 52 升水,洗涤循环约 8 到 15 分钟并且洗涤水的温度是约 5 到约 25°C ;

[0237] 溶液比例优选 1 : 4 到 1 : 40, 尤其是 1 : 4 到 1 : 15。更优选的是溶液比例是 1 : 4 到 1 : 10, 尤其是 1 : 5 到 1 : 9。

[0238] 本发明另一个目的是提供织物纤维材料家庭洗涤处理的方法 (P), 其中织物纤维材料与洗涤剂组合物的液体溶液接触,所述的洗涤剂组合物包含的混合物包含至少一种式 (1) 化合物

[0239]



[0240] 其中

[0241] X_1, X_2, X_3 和 X_4 是,彼此独立地, $-\text{N}(\text{R}_1)\text{R}_2$, 其中

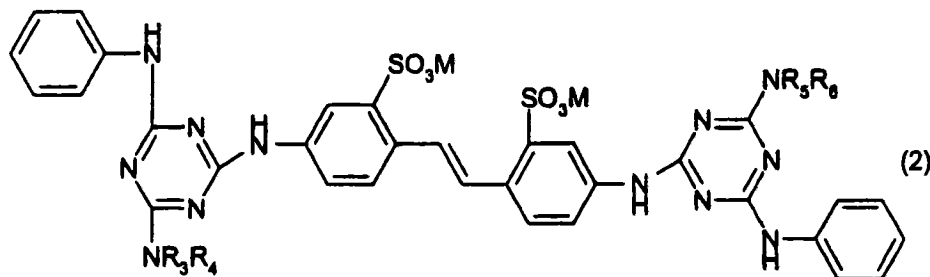
[0242] R_1 和 R_2 是氢 ; 氰基 ; 未被取代的甲基或被羟基, 氰基, $-\text{CONH}_2$ 或苯基取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ - 烷基 - 取代的 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 环烷基 ; 或

[0243] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0244] M 是氢或阳离子,

[0245] 和至少一种式 (2) 化合物

[0246]



[0247] 其中

[0248] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢 ; 未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基,

[0249] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是氢 ; 未被取代的苯基 ; 未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, 或

[0250] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

[0251] M 是氢或阳离子。

[0252] 并且其中洗涤剂组合物包含至少一种酶选自纤维素酶, 蛋白 (水解) 酶, 淀粉酶和脂肪酶组成的组合。

[0253] 并且其中的溶液温度是在 5°C 到 40°C 之间, 优选在 5 到 30°C 之间, 在整个过程之中。

[0254] 至于式 (1) 和 (2) 化合物和它们的取代基, 以上的内容和优选方案同样适用。

[0255] 有意义的方法 (P) 所用的洗涤剂组合物包含至少一种式 (1) 化合物, 其中

[0256] X_1 , X_2 , X_3 和 X_4 是, 彼此独立地, $-\text{N}(\text{R}_1)\text{R}_2$, 其中

[0257] R_1 和 R_2 是氢 ; 未被取代的或被 CN 或 COOH 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基 ;

[0258] $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ - 烷基 - 取代的 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 环烷基, 或

[0259] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0260] M 是氢或阳离子,

[0261] 有特别意义的方法 (P) 所用的洗涤剂组合物包含至少一种式 (1) 化合物, 其中

[0262] X_1 和 X_3 是氨基, 并且

[0263] X_2 和 X_4 是式 $-\text{N}(\text{R}_1)\text{R}_2$ 基团,

[0264] 其中 R_1 和 R_2 是氢 ; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ - 烷基 - 取代的环戊基或环己基, 或

[0265] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0266] 有意义的方法 (P) 所用的洗涤剂组合物包含至少一种式 (2) 化合物, 其中

[0267] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1-C_4 烷基或被取代的 C_1-C_4 烷基,

[0268] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_4 烷基或被取代的 C_1-C_4 烷基, 或

[0269] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成吗啉环, 并且

[0270] M 是氢或阳离子。

[0271] 有优选意义的方法 (P) 所用的洗涤剂组合物包含至少一种式 (2) 化合物, 其中

[0272] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基,

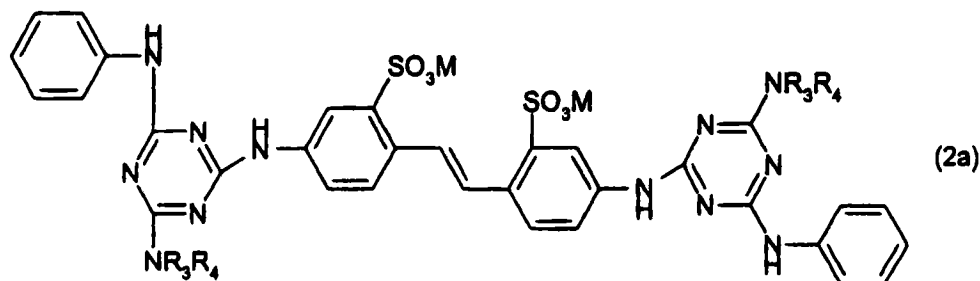
[0273] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基, 或

[0274] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成吗啉环, 并且

[0275] M 是氢或阳离子。

[0276] 更具有优选意义的方法 (P) 所用的洗涤剂组合物包含至少一种式 (2a) 化合物,

[0277]



[0278] 其中

[0279] R_3 是氢; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基,

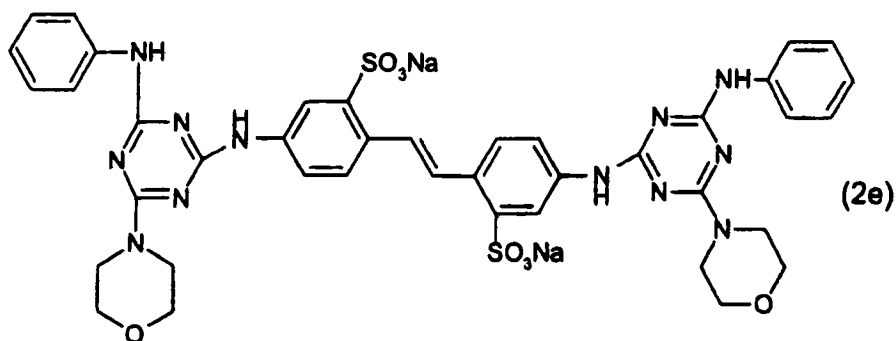
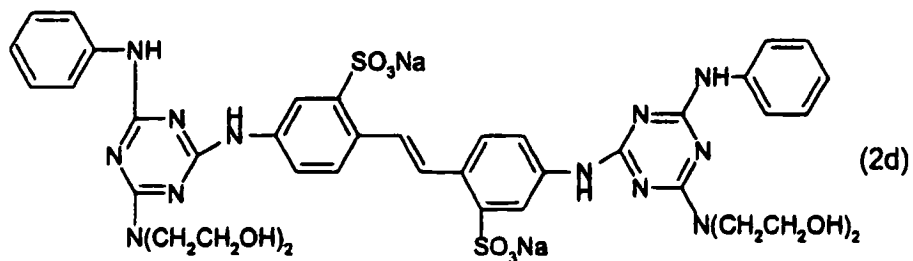
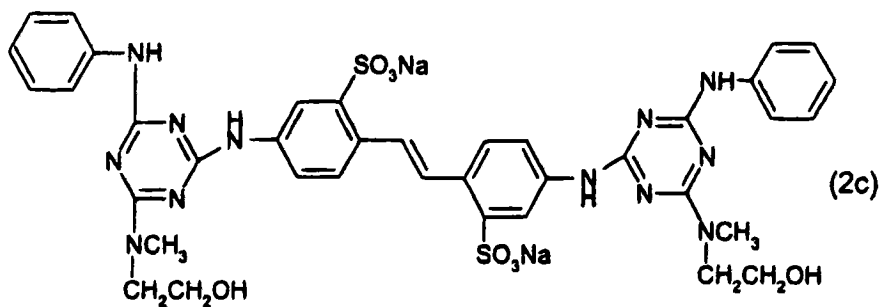
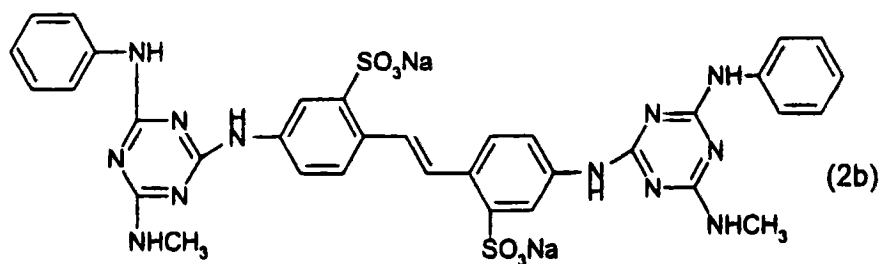
[0280] R_4 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_2 烷基或被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_4 烷基, 或

[0281] NR_3R_4 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

[0282] M 是氢或碱金属原子, 优选钠。

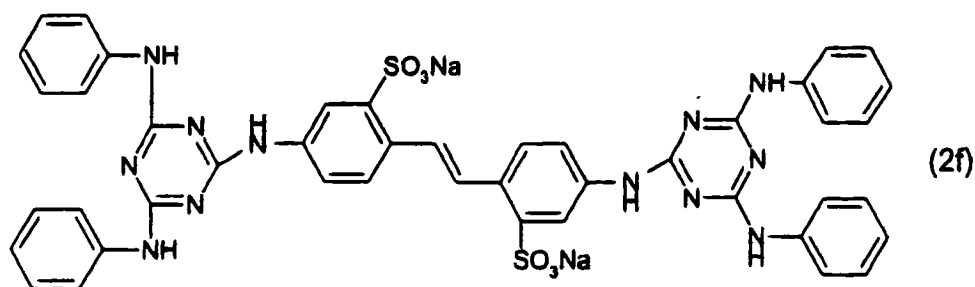
[0283] 具有特殊意义的方法 (P) 所用的洗涤剂组合物包含至少一种式 (2b)-(2f) 化合物

[0284]



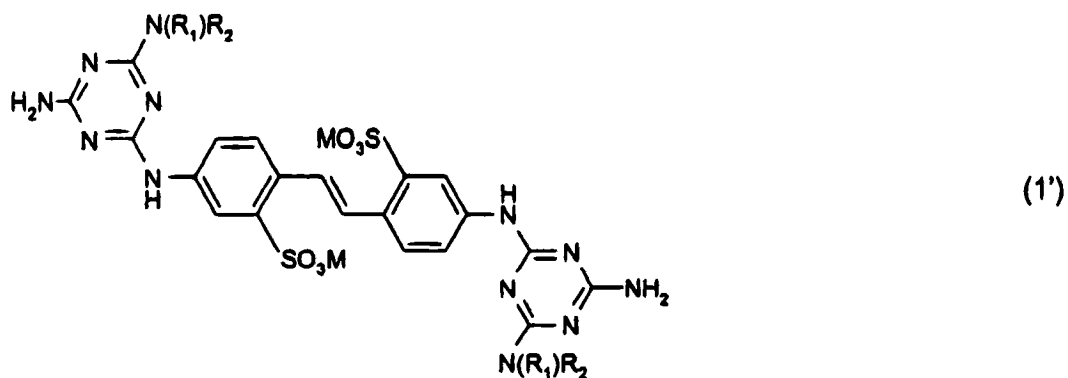
[0285] 和 / 或

[0286]



[0287] 特别优选的织物纤维材料家庭洗涤处理的方法 (P), 其中织物纤维材料与洗涤剂组合物的液体溶液接触, 所述的洗涤剂组合物包含的混合物包含至少一种式 (1') 化合物

[0288]



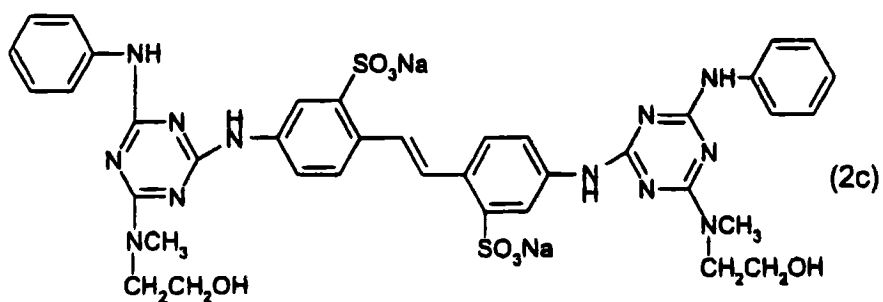
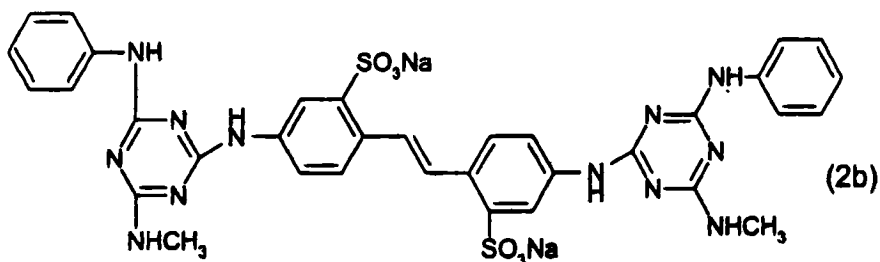
[0289] 其中

[0290] R_1 和 R_2 是彼此独立地氢 ; 未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ - 烷基 - 取代的环戊基或环己基, 或

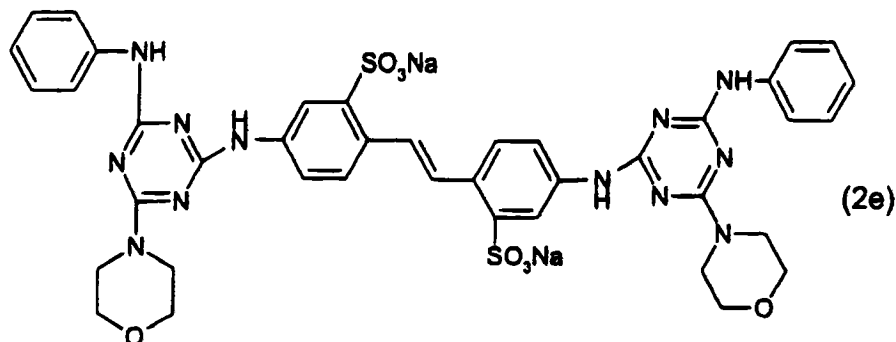
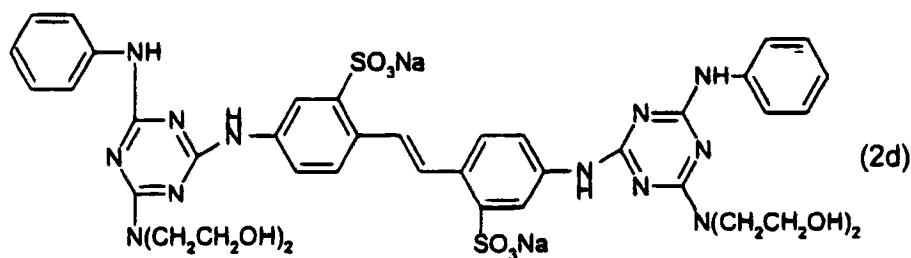
[0291] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环, 并且

[0292] 和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物

[0293]

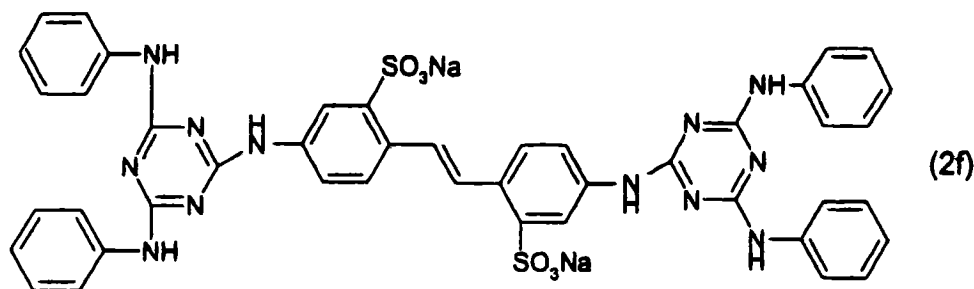


[0294]



[0295] 和 / 或

[0296]



[0297] 并且所述的洗涤剂组合物包含至少一种酶选自纤维素酶, 蛋白(水解)酶, 淀粉酶和脂肪酶组成的组合。

[0298] 并且其中的溶液温度是在 5°C 到 40°C 之间, 优选在 5 到 30°C 之间, 在整个过程之中。

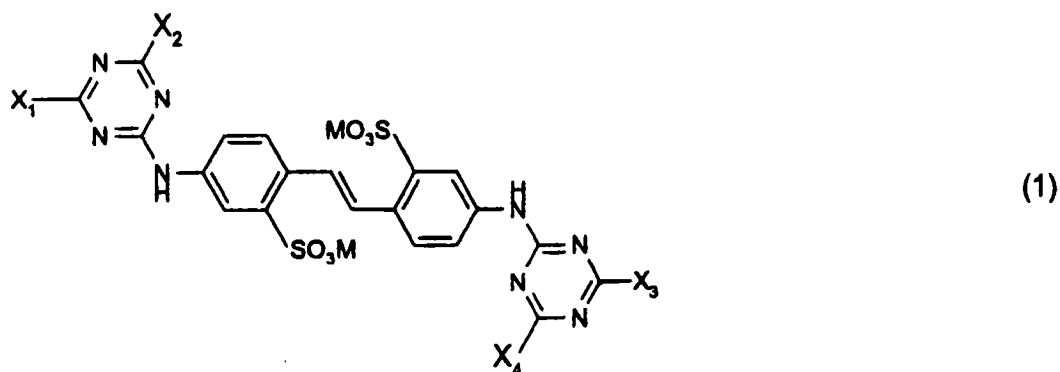
[0299] 根据本方法通常混合物用量是 0.01 到 3.0wt-%, 尤其是 0.05 到 3.0wt-%, 基于植物纤维材料的总重量, 所述混合物包含至少一种式 (1) 或 (1') 化合物和至少一种式 (2), (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物。

[0300] 在式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的混合物中, 式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的摩尔比的范围通常是从 0.1 : 99.9 到 99.9 : 0.1, 优选是从 1 : 99 到 99 : 1 并且更优选是从 5 : 95 到 95 : 5。更加优选是摩尔比为从 10 : 90 到 90 : 10, 尤其是 20 : 80 到 80 : 20。最重要的摩尔比是从 30 : 70 到 70 : 30, 尤其是 40 : 60 到 60 : 40。

[0301] 根据本发明的所用混合物特殊优点不仅仅在于显示出特别好的漂白能力, 另外也在很多情况下有很强的水溶性并且在固态下具有好的漂白能力。本发明的另一优点是洗涤剂组合物提供了改善的漂白性能和织物手感。进一步地, 混合物在消耗性能上显示了非常好的结果。

[0302] 本发明的一个实施例是混合物 M 包含至少一个式 (1) 化合物

[0303]



[0304] 其中

[0305] X_1, X_2, X_3 和 X_4 是, 彼此独立地, $-N(R_1)R_2$, 其中

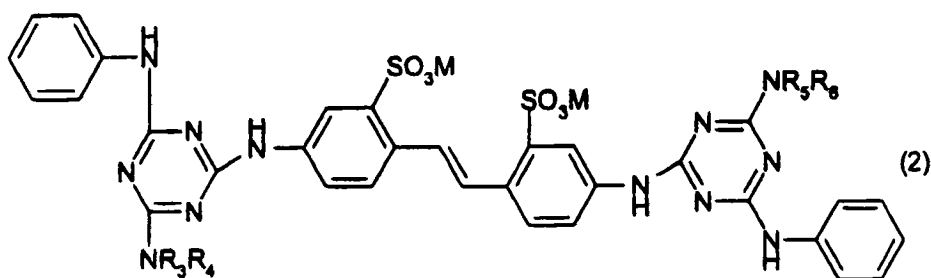
[0306] R_1 和 R_2 是氢; 氰基; 未被取代的或被取代的甲基; CH_2CH_2OH 或 C_5-C_7 环烷基, 或

[0307] R_1 和 R_2 , 与连接它们的氮原子一起, 形成杂环, 并且

[0308] M 是氢或阳离子,

[0309] 和至少一个式 (2) 化合物

[0310]



[0311] 其中

[0312] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基,

[0313] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_8 烷基或被取代的 C_1-C_8 烷基, 或

[0314] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代的或被取代的吗啉环, 并且

[0315] M 是氢或阳离子。

[0316] 有意义的混合物 M 包含至少一种式 (1) 化合物, 其中

[0317] R_1 和 R_2 是彼此独立地氢; 氰基; 未被取代的甲基或被羟基, 氰基, $-CONH_2$, $-COOH$ 或苯基取代的甲基; CH_2CH_2OH ; 未被取代的或 C_1-C_4 - 烷基 - 取代的 C_5-C_7 环烷基; 或

[0318] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1-C_4 烷基 - 取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0319] 具有特别意义的混合物 M 包含至少一种式 (1) 化合物,

[0320] 其中

[0321] X_1 和 X_3 是氨基, 并且

[0322] X_2 和 X_4 是式 $-N(R_1)R_2$ 基团,

[0323] 其中 R_1 和 R_2 是彼此独立地氢; 未被取代的或被 $COOH$ 或 CN 取代的甲基; CH_2CH_2OH ;

未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的环戊基或环己基, 或

[0324] R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0325] 最有意义的混合物 M 包含至少一种式 (1) 化合物, R_1 和 R_2 , 与和它们连接的氮原子一起, 形成未被取代的或 C_1-C_4 -烷基-取代的吗啉, 哌啶或吡咯烷环。

[0326] 有意义的混合物 M 包含至少一种式 (2) 化合物, 其中

[0327] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1-C_4 -烷基或被取代的 C_1-C_4 -烷基,

[0328] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_4 -烷基或被取代的 C_1-C_4 -烷基, 或

[0329] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代或被取代的吗啉环, 并且

[0330] M 是氢或阳离子。

[0331] 有优选意义的混合物 M 包含至少一种式 (2) 化合物, 其中

[0332] R_3 和 R_5 , 彼此独立地, 是氢; 未被取代的 C_1-C_2 -烷基或被羟基或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_4 -烷基,

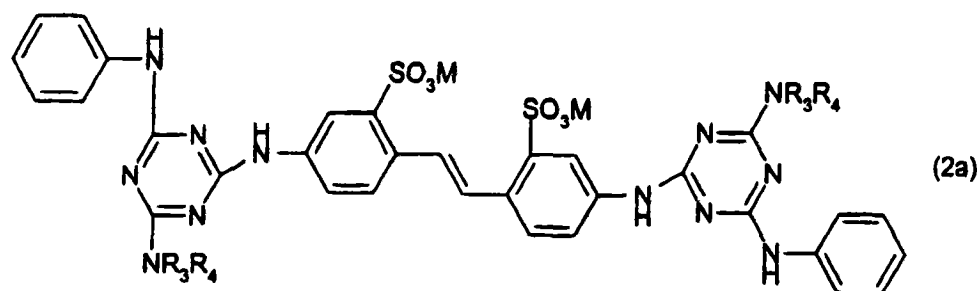
[0333] R_4 和 R_6 , 彼此独立地, 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_2 -烷基或被羟基或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_4 -烷基, 或

[0334] NR_3R_4 和 / 或 NR_5R_6 形成未被取代或被取代的吗啉环, 并且

[0335] M 是氢或阳离子。

[0336] 有更有选意义的混合物 M 包含至少一种式 (2a) 化合物,

[0337]



[0338] 其中

[0339] R_3 是氢; 未被取代的 C_1-C_2 -烷基或被羟基或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_4 -烷基,

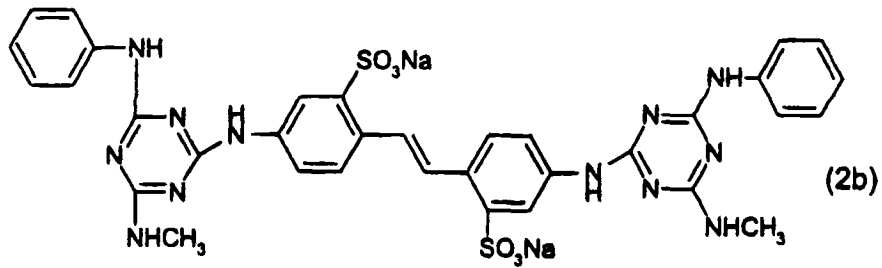
[0340] R_4 是未被取代的苯基; 未被取代的 C_1-C_2 -烷基或被羟基或 C_1-C_4 -烷氧基取代的 C_1-C_4 -烷基, 或

[0341] NR_3R_4 形成未被取代或被取代的吗啉环, 并且

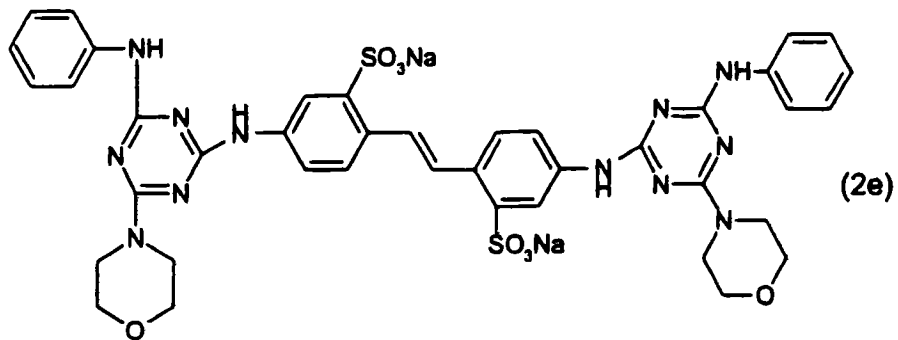
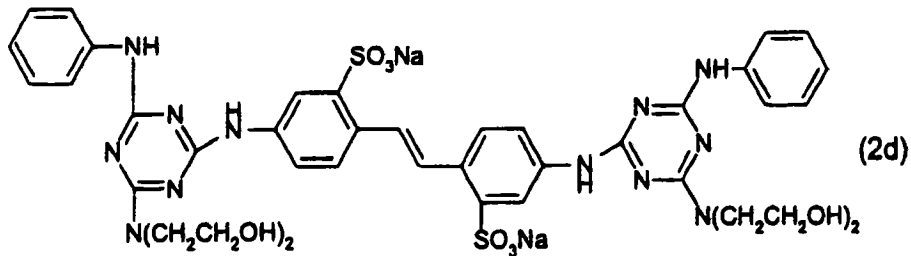
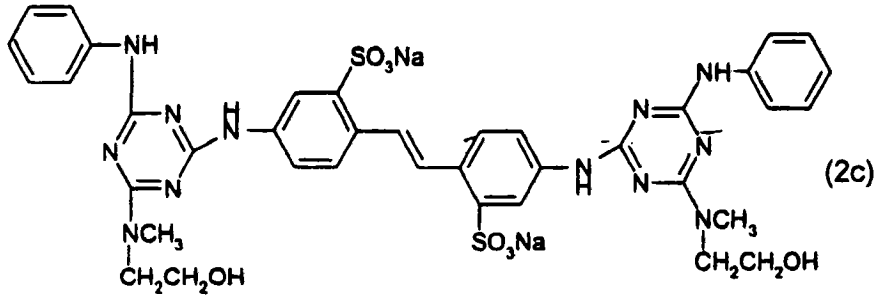
[0342] M 是氢或碱金属原子, 优选钠。

[0343] 有特殊意义的混合物 M 包含至少一个式 (2) 化合物, 其中这样的式 (2a) 化合物是那些式 (2b)-(2f)

[0344]

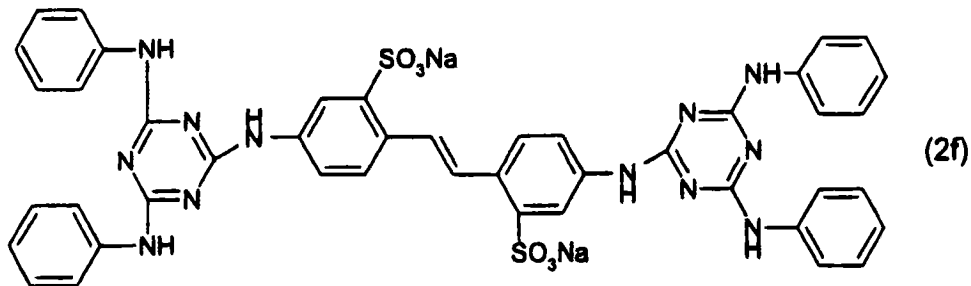


[0345]



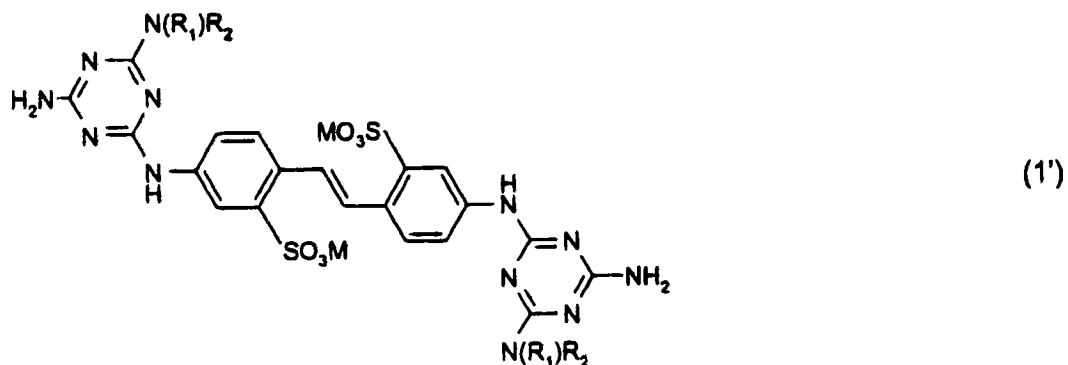
[0346] 和 / 或

[0347]



[0348] 尤其优选的混合物 M 是那些包含至少一种式 (1') 化合物

[0349]



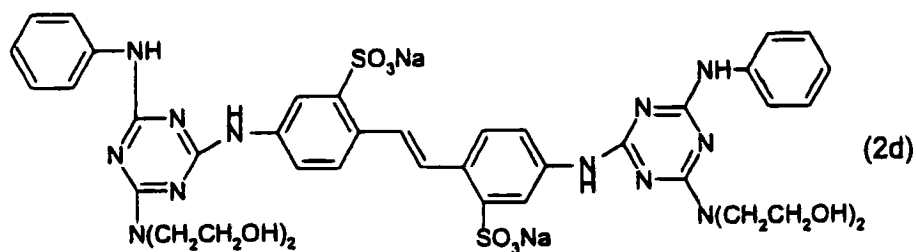
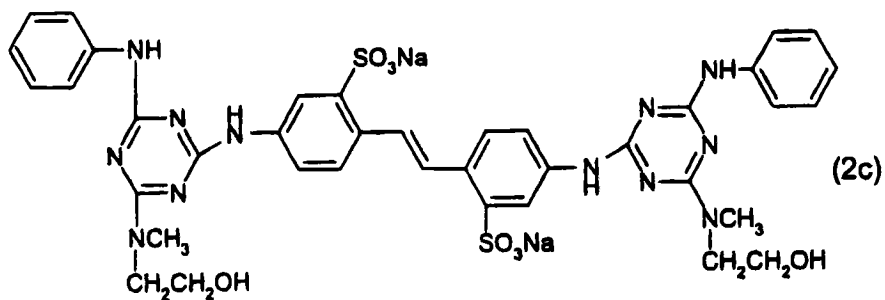
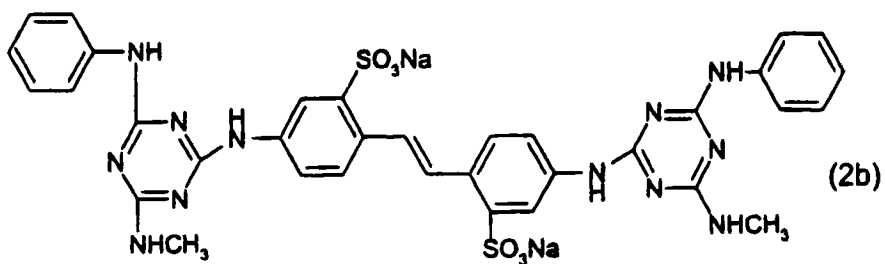
[0350] 其中

[0351] R_1 和 R_2 是彼此独立地氢；未被取代的或被 COOH 或 CN 取代的甲基； $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基-取代的环戊基或环己基，或

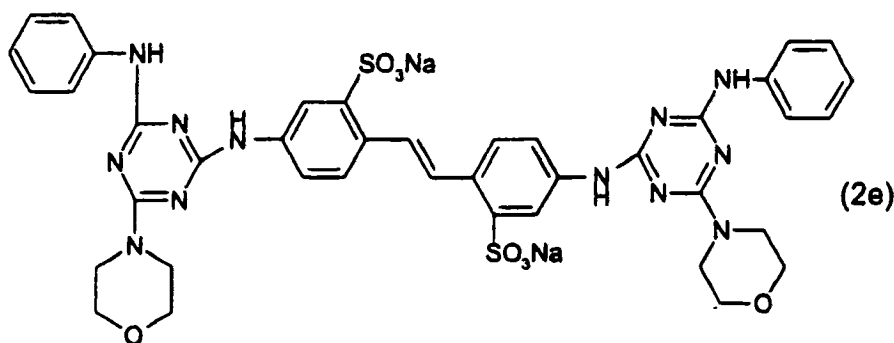
[0352] R_1 和 R_2 ，与和它们连接的氮原子一起，形成未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基-取代的吗啉，哌啶或吡咯烷环，并且

[0353] 和至少一种式 (2b)-(2f) 化合物

[0354]

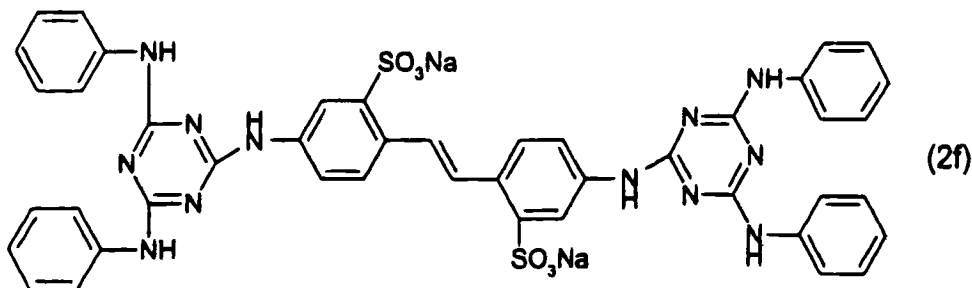


[0355]



[0356] 和 / 或

[0357]



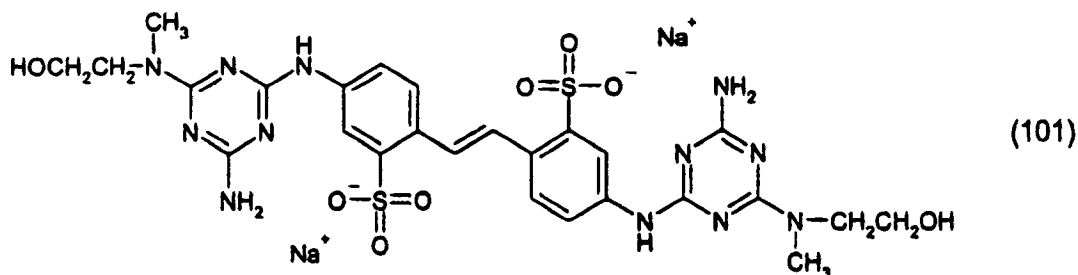
[0358] 在式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的混合物中, 式 (1) 或 (1') 化合物与式 (2) 或 (2a) 或 (2b)-(2f) 化合物的摩尔比的范围通常是从 0.1 : 99.9 到 99.9 : 0.1, 优选是从 1 : 99 到 99 : 1 并且更优选是从 5 : 95 到 95 : 5。更加优选是摩尔比为从 10 : 90 到 90 : 10, 尤其是 20 : 80 到 80 : 20。最重要的摩尔比是从 30 : 70 到 70 : 30, 尤其是 40 : 60 到 60 : 40。

[0359] 本化合物具有的优点还表现在有活性氯供给体, 例如次氯酸盐存在的条件是有效性并且在洗域中有非离子洗涤剂, 例如烷基苯酚聚二醇醚, 化合物可以使用而不会丢失本质上的效果。在过硼酸盐或过酸和活化剂, 例如四乙酰甘脲或乙二胺-四乙酸存在下, 这些化合物的混合物在粉状洗涤剂和洗域中都保持稳定。另外, 他们能带来在阳光下的好的外观。

[0360] 下面的例子是用来解释本发明的; 份和百分数都用重量来表示的并且温度使用摄氏温度, 除非另有说明。

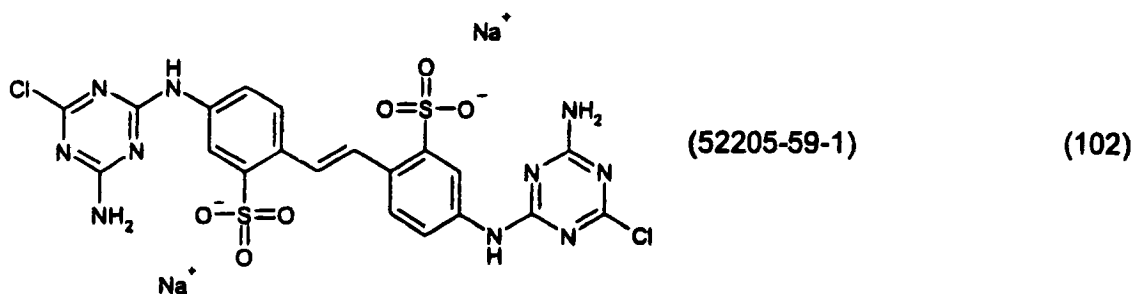
[0361] 制备例 1:

[0362]



[0363] 1 升烧瓶中的 0.05 摩尔的下式化合物,

[0364]

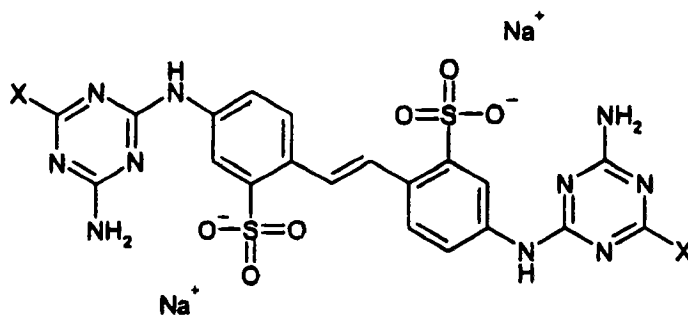


[0365] 与 600ml 水混合并且加热到温度为 60℃。然后加入 7.8g 甲基乙醇胺并将反应混合物加热到温度为 98℃；在加热过程中通过加入 4- 摩尔氢氧化钠水溶液来保持 pH 值在 8.5 和 9 之间。反应混合物冷却到 30℃。沉淀过滤，用 100ml 的 10% 的氯化钠水溶液洗涤并且真空干燥。用这种方法，得到 29.3g 淡黄色式 (101) 化合物的产物。

[0366] 制备例 2 到 12：

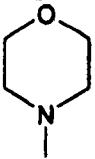

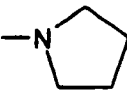

[0367] 下式化合物

[0368]



[0369] 可以通过类似制备例 1 的方法制得，将甲基乙醇胺用等摩尔量的对应胺替代。X 用下面的表 1 定义。在冷却到 50℃ 沉淀的化合物直接以钠盐孤立 (isolated) 而不加入盐酸，然后在真空中干燥。

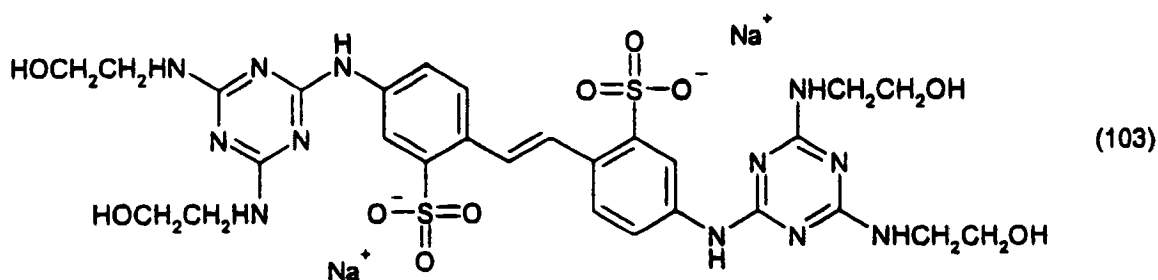
[0370] 表 1

例	X
2	
3	
4	-NHCH ₂ COOH
5	-NHCH ₂ CH ₂ OH
6	-NHCH ₂ CH ₂ COOH
7	-N(CH ₃)CH ₂ COOH
8	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
9	
10	

[0371]

[0372] 制备例 11:

[0373]



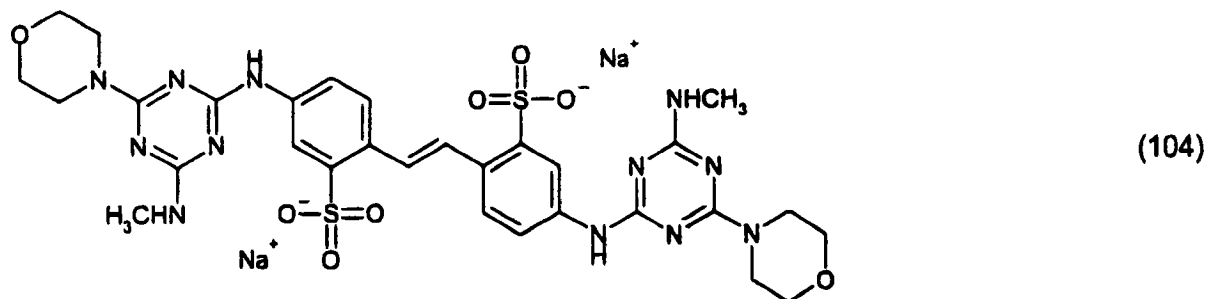
[0374] 在 2 升烧瓶中加入 130ml 甲基乙基甲酮, 80ml 升去离子水, 150g 冰和 18.5g 氰尿酸氯混合。30 分钟后逐滴加入 185ml 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(作为二钠盐)的水溶液(浓度 100g/l), 温度在 -8 和 +5°C 之间。通过加入碳酸钠水溶液使 pH 值保持在 4.5 到 5 之间。得到淡黄色悬浮液。然后用滴液漏斗加入 27.2g 乙醇胺(99%)。pH 值升到 10 然后将到较低的值, 同时温度升至 10 到 15°C。然后反应混合物加温到 45°C 并保持在 20 分钟。30 分钟内加热到 98°C 甲基乙基甲酮和水被蒸馏出; 通过加入氢氧化钠水溶液使 pH 值保持在 8.5 到 9 之间。

[0375] 当不需要进一步滴加氢氧化钠水溶液来维持 pH 值在常数时冷却反应混合物到 50°C。

[0376] 淡黄色晶状沉淀被过滤出。干燥,得到 29g 淡黄色式 (103) 化合物的产物。

[0377] 制备例 12:

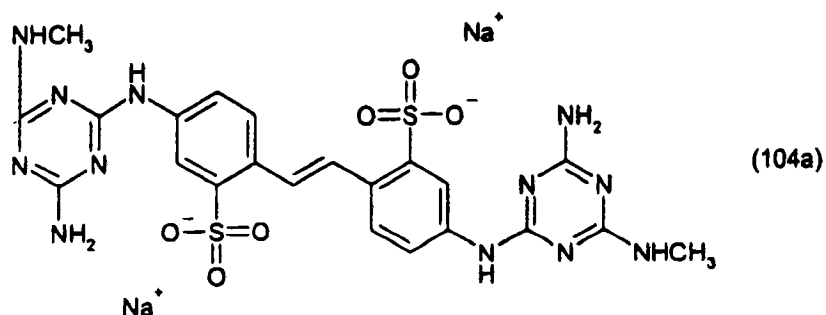
[0378]



[0379] 在 1 升压力容器中 0.037 摩尔 N, N' - 双 - (4- 吗啉 -6- 氯 -1,3,5- 三嗪 -2- 基) (4-morpholino-6chloro-1,3,5-triazine-2-yl) -4,4' - 二氨基二苯乙烯 -2,2' - 二磺酸 (作为二钠盐) 悬浮在 500ml 水中。加入 18g 的甲基胺水溶液 (40%) 并将反应混合物加热到温度 100 到 105°C 并且搅拌 4.5 小时。反应混合物冷却到 25°C 并过滤沉淀,用 100ml 的 10% 的氯化钠水溶液洗涤并在 70°C 条件下真空干燥。这样得到 21.2g 淡黄色式 (104) 化合物的粉末。

[0380] 制备例 13:

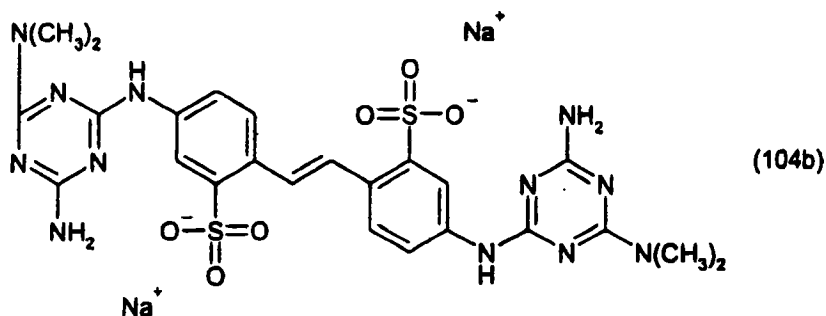
[0381]



[0382] 式 (104a) 化合物可以通过类似制备例 12 的方法制得,将 N, N' - 双 - (4- 吗啉 -6- 氯 -1,3,5- 三嗪 -2- 基) -4,4' - 二氨基二苯乙烯 -2,2' - 二磺酸用等摩尔量的式 (101) 化合物替代。

[0383] 制备例 14:

[0384]

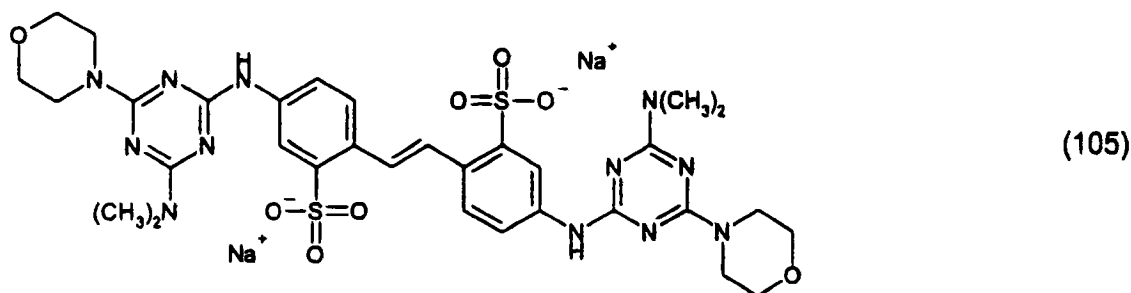


[0385] 式 (104b) 化合物可以通过类似制备例 13 的方法制得,将甲基胺用等摩尔量的二

甲基胺替代。

[0386] 制备例 15:

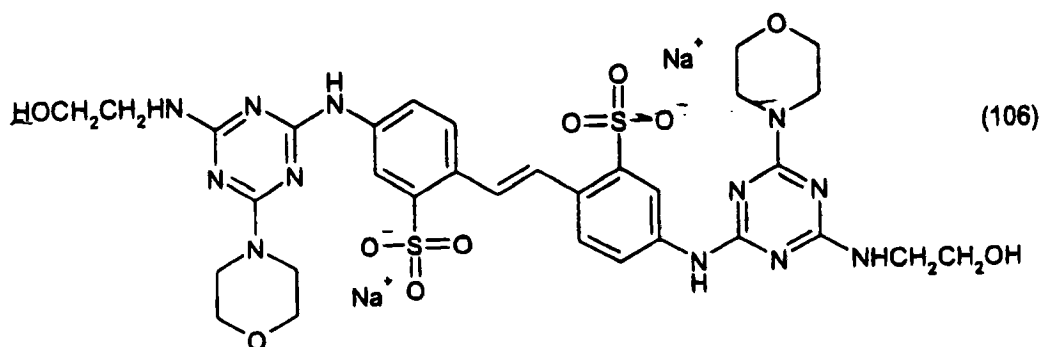
[0387]



[0388] 式 (105) 化合物可以通过类似制备例 14 的方法制得, 将 18g 甲基胺水溶液 (40%) 用相应的包含等摩尔量二甲基胺的溶液替代。

[0389] 制备例 16:

[0390]



[0391] 在 1 升烧瓶中 0.05 摩尔 N,N'-双-(4-吗啉-6-氯-1,3,5-三嗪-2 基)-4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸 (作为二钠盐) 悬浮在 600ml 水中并加热到温度 60°C。加入 6.4g 乙醇胺并将反应混合物加热到温度 98°C。通过加入 4-摩尔氢氧化钠水溶液来保持 pH 值在 8.5 和 9 之间。反应混合物冷却到 25°C 并加入体积百分比 10% 的氯化钠。过滤沉淀, 用 100ml 的 10% 的氯化钠水溶液洗涤, 并且在 70°C 下真空干燥。用这种方法, 得到 41.8g 淡黄色粉末。

[0392] 应用例 1:

[0393] 洗涤液通过将 0.8g 洗涤粉末溶解在 200ml 自来水中。10g 漂白过的棉花纤维放入到洗浴中在 40°C 下洗涤 15 分钟并且随后漂洗, 离心脱水并且在 160°C 下熨烫。

[0394] 下面是所用的洗涤粉末 A 和 B (用量在下面的表格 2a 和 2b 中以单位 g 给出):

[0395] 表 2a (洗涤粉末 A 和 B 的成分)

[0396]

成分	A	B
十二烷基苯磺酸钠 (LAS)	10g	10g
乙氧基化烷基硫酸钠 (AES)	3g	3g

Dobanol 23-6.5 (非离子醇乙氧基化物)	4g	4g
三聚磷酸钠	30g	---
沸石 A	---	20g
碳酸钠	15g	15g
硅酸钠	5g	5g
硫酸钠	11g	17g
过硼酸钠 (一水)	10g	10g
TAED	3g	3g
聚碳酸盐 (co-builder)	---	4g
羧甲基纤维素	2g	2g
香料	0.1g	0.1g
水	5g	5g
荧光增白剂	Xg	Xg

[0397] 表 2b (应用的洗涤粉末)

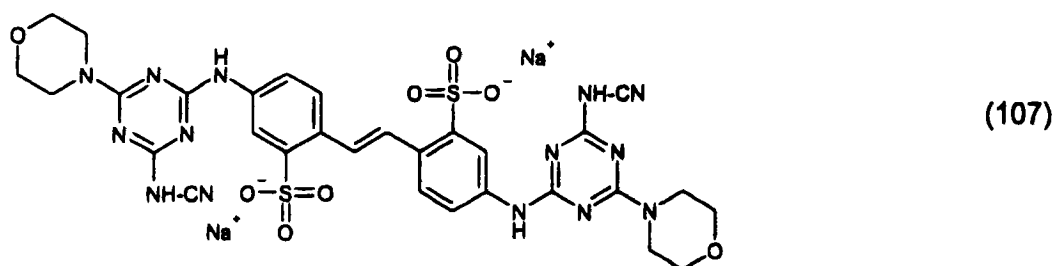
[0398]

	荧光增白剂的量	洗涤粉末
制备例 6 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.2g	A
制备例 12 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.1g	B
制备例 14 的化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.3g	A
制备例 1 的化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2g	A

制备例 2 的化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 2]	0.4g	A
制备例 3 的化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 5]	0.15g	B
制备例 4 的化合物和式 (2e) 化合物的混合物 [重量比 5 : 1]	0.1g	B
制备例 5 的化合物和式 (2e) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.3g	B
制备例 6 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 3 : 7]	0.2g	A
制备例 7 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 1 : 9]	0.3g	A
制备例 8 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 9 : 1]	0.2g	B
制备例 9 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.1g	A
式 (107) 化合物和式 (2b) 化 合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.3g	B

[0399] 式 (107) 化合物的结构 :

[0400]



[0401] 棉花纤维用表 2b 给出的洗涤剂根据一般程序洗涤显示了良好的增白性。

[0402] 应用例 2 :

[0403] 一般程序 :

[0404] 洗涤液通过将 0.8g 洗涤粉末溶解在 200ml 自来水中。10g 漂白过的棉花纤维放入到洗浴中在 30℃ 下洗涤 15 分钟并且随后漂洗, 离心脱水并且在 160℃ 下熨烫。

[0405] 下面是所用的洗涤粉末 (用量在下面的表格 3a 和 3b 中以重量百分比给出, 基于洗涤剂总重量) :

[0406] 表 3a (洗涤粉末 C 和 D 的成分)

[0407]

成分	C	D
十二烷基苯磺酸钠 (LAS)	8%	8%
乙氧基化烷基硫酸钠 (AES)	3%	3%
Dobanol 23-6.5 (非离子醇乙氧基化物)	5%	5%
沸石 A	20%	20%
聚碳酸盐 (co-builder)	5%	5%
苏打灰 (soda ash)	18%	18%
硅酸钠	4%	4%
硫酸钠	5%	5%
羟乙基二膦酸 (复合试剂)	0.5%	0.5%
纤维素酶	1.5%	---
蛋白 (水解) 酶	---	1.5%
羧甲基纤维素	1%	1%
过硼酸钠 (一水)	15%	15%
TAED	5%	5%
肥皂	2%	2%
荧光增白剂	X%	X%

[0408] 上面的每种洗涤剂都有充足的水使其达到 100%。

[0409] 表 3b (应用的洗涤粉末)

[0410]

	荧光增白剂的量	洗涤粉末
制备例 13 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.2%	C

制备例 10 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.2%	C
制备例 11 的化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.3%	C
制备例 1 的化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2%	D
制备例 14 的化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 2]	0.2%	C
制备例 2 的化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 5]	0.4%	C
制备例 3 的化合物和式 (2e) 化合物的混合物 [重量比 5 : 1]	0.2%	D
制备例 4 的化合物和式 (2e) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2%	C
制备例 13 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 3 : 7]	0.3%	D
制备例 5 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 1 : 9]	0.2%	C
制备例 6 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 9 : 1]	0.4%	C
制备例 7 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.3%	C
式 (107) 化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.5%	C
式 (107) 化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.3%	D

[0411] 关于式 (109) 化合物的结构见应用例 1 :

[0412] 棉花纤维用表 3b 给出的洗涤剂根据一般程序洗涤显示了良好的增白性。

[0413] 应用例 3 :

[0414] 一般程序 :

[0415] 洗涤液通过将 0.8g 洗涤粉末溶解在 200ml 自来水中。10g 漂白过的棉花纤维放入到洗浴中在 40℃ 下洗涤 15 分钟并且随后漂洗, 离心脱水并且在 160℃ 下熨烫。

[0416] 下面是所用的洗涤粉末 A 和 B(用量在下面的表格 4a 和 4b 中以单位 g 给处)：

[0417] 表 4a(洗涤粉末 A 和 B 的成分)

[0418]

成分	A	B
十二烷基磺酸钠 (LAS)	10g	10g
乙氧基化烷基硫酸钠 (AES)	3g	3g
Dobanol 23-6.5(非离子)	4g	4g
三聚磷酸钠	30g	---
沸石 A	---	20g
碳酸钠	15g	15g
硅酸钠	5g	5g
硫酸钠	11g	17g
纤维素酶	1.5g	---
蛋白(水解)酶	---	1.5g
聚碳酸盐 (co-builder)	---	4g
羧甲基纤维素	2g	2g
香料	0.1g	0.1g
水	5g	5g
荧光增白剂或荧光增白剂混合物	Xg	Xg

[0419] 表 4b(应用的洗涤粉末)

[0420]

	荧光增白剂的量	洗涤粉末
制备例 13 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.2g	A

制备例 10 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.1g	B
制备例 11 的化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 7 : 3]	0.3g	A
制备例 1 的化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2g	A
制备例 14 的化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 2]	0.4g	A
制备例 2 的化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 5]	0.15g	B
制备例 3 的化合物和式 (2e) 化合物的混合物 [重量比 5 : 1]	0.1g	B
制备例 4 的化合物和式 (2e) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.3g	B
制备例 13 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 3 : 7]	0.2g	A
制备例 5 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 1 : 9]	0.4g	B
制备例 6 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 9 : 1]	0.3g	A
制备例 7 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2g	B
式 (107) 化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.5g	B
式 (107) 化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.3g	B
式 (107) 化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2g	B
制备例 2 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2g	B

制备例 13 的化合物和式 (2c) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.1g	A
制备例 10 的化合物和式 (2d) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.1g	B
制备例 2 的化合物和式 (2e) 化 合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.2g	B
制备例 13 的化合物和式 (2f) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.4g	B
制备例 13 的化合物和式 (2b) 化合物的混合物 [重量比 1 : 1]	0.3g	B

[0421] 关于式 (107) 化合物的结构见应用例 1。