

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C11D 3/39

C11D 3/395



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98804837. X

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220760C

[22] 申请日 1998.3.6 [21] 申请号 98804837. X

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 7 [33] US [31] 60/039,915

[32] 1997. 3. 7 [33] US [31] 60/040,222

[86] 国际申请 PCT/IB1998/000300 1998.3.6

[87] 国际公布 WO1998/039406 英 1998.9.11

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.5

[71] 专利权人 普罗格特 - 甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·H·布施 S·R·科林森

T·J·胡宾 R·拉贝奎

B·K·威廉斯 J·P·约翰斯顿

D·J·基特科

J·C·T·R·布尔克特斯特劳雷特

C·M·珀金斯

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 吴大建

权利要求书 7 页 说明书 132 页

[54] 发明名称 漂白组合物

[57] 摘要

一种洗衣或清洁组合物，包括(a)催化有效量，优选 1ppb 至 99.9% 的过渡金属漂白催化剂，所述过渡金属漂白催化剂为过渡金属与交联大多环配体的配合物；和(b)至少约 0.1% 的一种或多种洗衣或清洁助剂物质，该助剂物质优选包括氧漂白剂。优选的组合物为通过使用该催化剂提供增强清洗/漂白优点的洗衣组合物和自动餐具洗涤剂。

ISSN 1008-4274

1. 一种洗衣或清洁组合物, 包括:

- 5 (a) 1 ppb 至 99.9% 重量的过渡金属漂白催化剂, 它为过渡金属与交联大多环配体的配合物, 所述大多环配体具有至少 4 个给体原子, 其中至少两个给体原子为桥头给体原子, 所述“交联”是指所述大环的对分, 其中大环的两个给体原子通过连接部分共价连接, 并且其中在通过对分分离的大环的各部分中存在大环的至少一个给体原子; 和
- 10 (b) 平衡至 100% 的一种或多种洗衣或清洁助剂物质, 其中包括氧漂白试剂, 并且其中所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、
- 15 Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III) 和 Ru(IV)。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中

所述大多环刚性配体通过四或五个给体原子与同一过渡金属配位, 并包括:

(i) 含相互被 2 个或 3 个非给体原子的共价链分离的四个或多个给体原子的一个有机大多环, 这些配体中的 2 个至 5 个与配合物中的同一过渡金属配位;

20

(ii) 共价连接有机大环的至少 2 个不相邻给体原子的交联链, 所述共价连接不相邻给体原子为与配合物中的同一过渡金属原子配位的桥头给体原子, 其中所述选交联链包括 2 至 10 个原子; 和

(iii) 所述组合物进一步包括或者不包括一个或多个非大多环配体, 其选自  $H_2O$ 、 $ROH$ 、 $NR_3$ 、 $RCN$ 、 $OH^-$ 、 $OOH^-$ 、 $RS^-$ 、 $RO^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $OCN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、有机磷酸盐、有机膦酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐, 和芳族 N 给体, 其选自吡啶、吡嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑, 其中 R 为 H、烷基, 芳基。

25

30

3. 根据权利要求 2 的组合物, 其中交联大多环配体的有机大环中的给体原子选自 N、O、S 和 P。

4. 根据权利要求 1-3 任何一项的组合, 其中交联大多环配体包括 4 或 5 个给体原子, 所有给体原子与同一过渡金属配位。

5. 根据权利要求 1-3 任何一项的组合, 其中交联大多环配体包括包括含至少 12 个原子的有机大环。

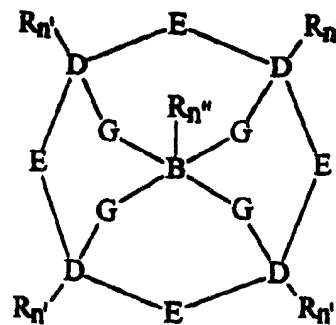
6. 根据权利要求 1 的组合, 包括:

1 ppb 至 49% 重量的所述过渡金属漂白催化剂, 其中:

(1) 所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III) 和 Ru(IV);

(2) 所述大多环刚性配体选自:

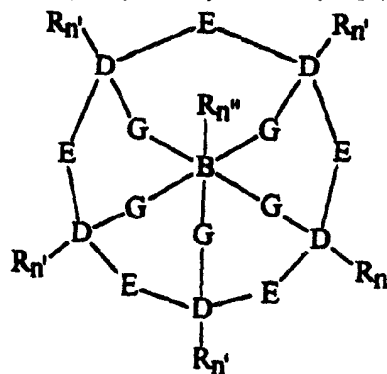
(i) 具有 4 或 5 个配位基的通式 (I) 的交联大多环配体:



( I )

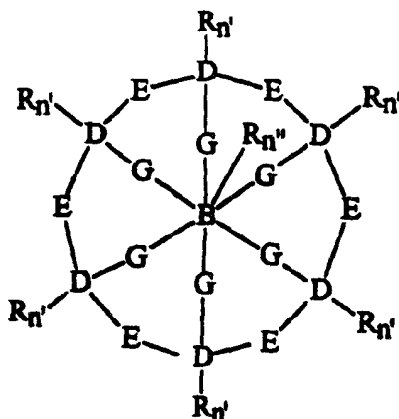
15

(ii) 具有 5 或 6 个配位基的通式 (II) 的交联大多环配体



( II )

(iii) 具有 6 或 7 个配位基的通式 (III) 的交联大多环配体:



( III )

其中在这些通式中：

- 各“E”为  $(CR_n)_a-X-(CR_n)_{a'}$  部分，其中-X-选自 O、S、NR 和 P 或共价键，对于各 E， $a+a'$  的总和独立地选自 1 至 5；
- 各“G”为  $(CR_n)_b$  部分；
- 各“R”独立地选自 H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基，或两个或多个 R 共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环；
- 各“D”为独立地选自 N、O、S 和 P 的给体原子，和至少两个 D 原子为与过渡金属配位的桥头给体原子；
- “B”为碳原子或“D”给体原子，或环烷基或杂环；
- 各“n”为独立地选自 1 和 2 的整数，完成共价键合 R 部分的碳原子的价态；
- 各“n'”为独立地选自 0 和 1 的整数，完成共价键合 R 部分的 D 给体原子的价态；
- 各“n''”为独立地选自 0、1 和 2 的整数，完成共价键合 R 部分的 B 原子的价态；
- 各“a”和“a'”为选自 0-5 的整数，其中在通式(I)的配体中所有“a”加“a'”的总和在 8 至 12 范围内，通式(II)的配体中所有“a”加“a'”的总和在 10 至 15 的范围内，通式(III)的配体中所有“a”加“a'”的总和在 12 至 18 的范围内；
- 各“b”为独立地选自 0-9 的整数，或在任一上述通式中，不存在自任一 D 与 B 原子共价键合的一个或多个  $(CR_n)_b$  部分，只要至少

两个  $(CR_n)_b$  将两个 D 给体原子与通式中的 B 原子键合即可, 和所有“b”的总和在 1 至 5 的范围内; 和

- (iv) 所述组合物进一步包括或不包括一个或多个非大多环配体, 其选自  $H_2O$ 、 $ROH$ 、 $NR_3$ 、 $RCN$ 、 $OH^-$ 、 $OOH^-$ 、 $RS^-$ 、 $RO^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $OCN^-$ 、  
 5  $SCN^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、  
 有机磷酸盐、有机磷酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐, 和芳族 N 给体, 其选自吡啶、吡嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑, 其中 R 为 H、烷基, 芳基。

7. 根据权利要求 6 的组合物, 其中在交联大多环配体中, 所有  
 10 “a”独立地选自 2 和 3 的整数, 所有 X 选自共价键, 所有“a”为 0, 所有“b”独立地选自 0、1 和 2, D 选自 N 和 O。

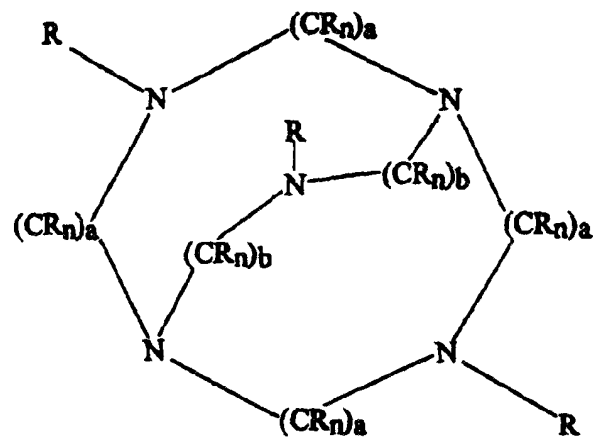
8. 根据权利要求 1-3 任何一项的组合物, 其中过渡金属与交联大多环配体的摩尔比 1:1, 所述过渡金属为锰或铁。

9. 根据权利要求 1 的组合物, 包括:

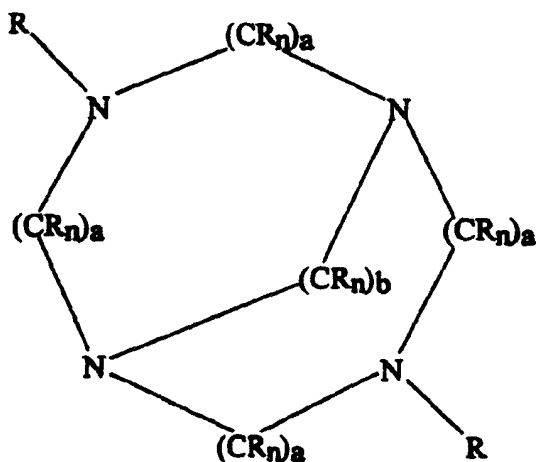
- 15 1 ppb 至 99.9% 重量的过渡金属漂白催化剂, 其中:

(1) 所述过渡金属选自  $Mn(II)$ 、 $Mn(III)$ 、 $Mn(IV)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Cr(IV)$ 、 $Cr(V)$  和  $Cr(VI)$ ; 并且

(2) 所述交联大多环配体选自:



(I) 和



( II )

其中在这些通式中

5 -各“R”独立地选自H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基、和杂芳基，或两个或多个R共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环；

-各“n”为独立地选自0、1和2的整数，完成共价键合R部分的碳原子的价态；

-各“b”为独立地选自2和3的整数；

10 -各“a”为独立地选自2和3的整数；

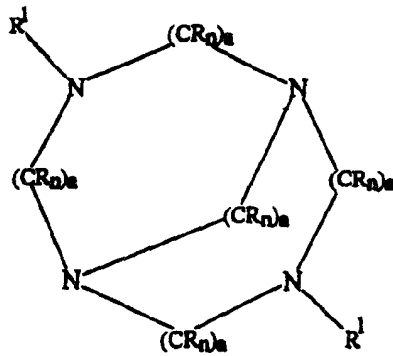
(3) 所述组合物进一步包括或不包括一个或多个非大多环配体。

10. 根据权利要求1-3任何一项的组合物，其中在大多环中的所有氮原子都与过渡金属配位。

15 11. 根据权利要求1-3任何一项的组合物，其中过渡金属漂白催化剂包括四配位基或无配位基交联大多环配体。

12. 根据权利要求1的组合物，包括：

1 ppb至99.9%重量的过渡金属漂白催化剂，所述过渡金属漂白催化剂包括选自Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)的催化锰金属与具有如下通式的交联大多环配体的1:1摩尔配合物，和所述组合物进一步包  
20 括或不包括一种或多种大多环配体，



其中在该通式中：

-各“n”为独立地选自1和2的整数，完成共价键合R部分的碳原子的价态；

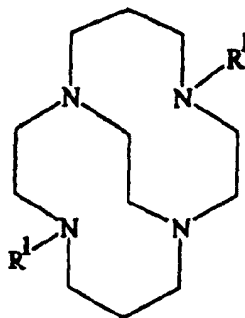
- 5 -各“R”和“R<sup>1</sup>”独立地选自H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基，或R和/或R<sup>1</sup>共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基或杂环烷基环；

-各“a”为独立地选自2或3的整数；

-交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

- 10 13. 根据权利要求1的组合物，包括：

1 ppb至99.9%重量的过渡金属漂白催化剂，所述过渡金属漂白催化剂包括选自Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)的催化锰金属与具有如下通式的四配位基的交联大多环配体的1:1摩尔配合物，和所述组合物进一步包括或不包括一种或多种非大多环配体，



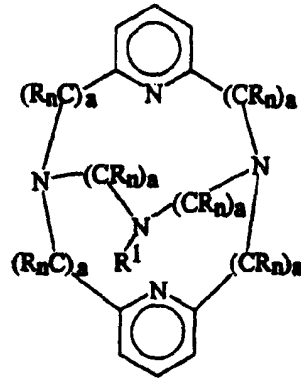
15

其中在该通式中，各R<sup>1</sup>独立地选自H，和直链或支化的取代或未取代C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、链烯基或链炔基；和交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

14. 根据权利要求1的组合物，包括：

- 20 1 ppb至99.9%重量的过渡金属漂白催化剂，所述过渡金属漂白

催化剂包括选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 的催化锰金属与具有如下通式的交联大多环配体的 1:1 摩尔配合物, 和所述组合物进一步包括或不包括一种或多种非大多环配体,



5 其中在该通式中:

-各“n”为独立地选自 1 和 2 的整数, 完成共价键合 R 部分的碳原子的价态;

-各“R”和“R<sup>1</sup>”独立地选自 H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基, 或 R 和/或 R<sup>1</sup> 共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基或杂环烷基环;

10

-各“a”为独立地选自 2 或 3 的整数;

-交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

15. 根据权利要求 1 的组合物, 包括:

1 ppb 至 99.9% 重量的过渡金属漂白催化剂, 所述过渡金属漂白  
15 催化剂包括选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 的催化锰金属与具有如下通式的交联大多环配体的 1:1 摩尔配合物, 和所述组合物进一步包括或不包括一种或多种非大多环配体,



其中在该通式中, 各 R<sup>1</sup> 独立地选自 H, 和直链或支化的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、  
20 链烯基或链炔基; 和交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。



## 漂白组合物

技术领域

5 本发明涉及洗涤剂 and 洗涤剂添加剂组合物及其使用方法。这些组合物包括选取的过渡金属如 Mn、Fe 或 Cr，和选取的许多环刚性配体，优选交联许多环配体，本发明更具体涉及使用包括所述金属催化剂的清洁组合物催化氧化污垢和污点，这些污垢和污点处于表面如织物、器皿、countertops、托牙等；以及在在洗涤织物时抑制染料转移。这些组合物包括洗涤剂添加剂和催化剂，所述催化剂包括锰、铁、铬和其它合适过渡金属与某些交联许多环配体的配合物。优选的催化剂包括配体的过渡金属配合物，所述配体为聚氮杂许多环，尤其包括特定的氮杂大双环，如 cyclam 的交联衍生物

## 15 发明背景

自 19 世纪已经知道在漂白期间锰对织物的破坏作用。在六十年代和七十年代，尝试将简单的 Mn(II) 盐包括于洗涤剂中，但未看到工业成功。最近，已公开将含大环配体的含金属催化剂用于漂白组合物。优选的催化剂包括描述为少量大环，特别是化合物 1, 4, 7-三甲基-20 1, 4, 7-三氮杂环壬烷的含锰催化剂。这些催化剂据说催化过氧化物抗各种污点的漂白作用。据说几种催化剂对洗涤和漂白基材（包括洗衣和清洁应用），以及在纺织、纸张和木浆工业中有效。然而，这些含金属的漂白催化剂，特别是这些含锰的催化剂，仍具有缺点，例如破坏纺织织物的趋势、相对高的成本、深色、和局部玷污基材或使基材褪色。

25 在 Bush 的 US 4, 888, 032 (1989 年 12 月 19 日) 中，公开了可逆配合氧的阳离子金属干燥空穴配合物盐，并教导了可用作氧清除剂和从空气中分离出氧。还公开了各种可用的配体，其中一些配体包括大环结构和桥连基团。还可参见：D. H. Busch, 化学综述, (1993), 93, 30 847 -880 页，例如在 856-857 页中对多配位基配体上超结构的讨论，和其中引用的参考文献；由 E. H. R Barton 等人编辑，(Plenum Press, NY; 1993), 活化分子氧和均相催化氧化, 359-380 页中的 B. K.

Coltrain 等人, “通过大双环 Cyclidene 配体过渡金属配合物进行的  
氧活化”。

最近, 关于氮杂大环的技术文献快速增长。在这些参考资料中,  
有: Hancock 等人, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1978), 1129-1130  
5 页; Weisman 等人., “新交联四胺配体的合成和过渡金属配合物”,  
Chem. Commun., (1996), 947-948 页; Burrows 等人的 US5, 428, 180,  
5, 504, 075 和 5, 126, 464; Kiefer 等人的 US 5, 480, 990; Rousseaux  
等人的 US 5, 374, 416. 这数百篇文献都未证实这许多新配体和/或配  
10 合物可在工业上用作漂白组合物。这些文献未揭示催化氧化可改变几  
乎所有有机化合物以获得有价值的产品可能性, 但成功用作织物硬表  
面漂白取决于一系列复杂的关系, 包括假定的催化剂的活性、它在反  
应条件下的寿命、它的选择性, 和不存在副反应或过度反应。

考虑到长期(long-felt)需要, 正在寻找含过渡金属漂白催化剂  
的优异漂白组合物; 考虑到对此, 特别是对于具有过渡金属漂白催化  
15 剂的织物洗涤组合物在工业上未获得成功; 考虑到不断需要提供优异  
漂白和除去污点而无诸如趋于损害要清洗的材料或使其褪色的缺点,  
还考虑到已有过渡金属漂白催化剂在洗涤剂应用, 特别是高 pH 溶液中  
已知技术缺陷, 非常需要鉴别数千种可能的过渡金属配合物中何种可  
20 成功加入洗衣和清洁产品中。因此本发明的一个目的是提供包括选取  
的过渡金属漂白催化剂与洗衣或清洁助剂的极好清洗组合物, 该组  
合物解决了这类组合物的一个或多个已知缺陷。

已令人吃惊地发现, 对于用于洗衣和硬表面清洗产品, 具有特定  
交联大多环配体的过渡金属催化剂具有独特的动态稳定性, 这样以致  
25 于金属离子在损害具有普通配体的配合物的条件下仅非常慢地解离,  
且具有突出的热稳定性。因此, 用于本发明组合物中的催化剂可提供  
一种或多种优点。这些优点包括组合物的改进效果, 并在某些情况下  
与一种或多种主氧化剂如过氧化氢、亲水或疏水活化过氧化氢、预形  
成过酸或单过硫酸盐具有协同性; 清洁组合物特别包括那些含 Mn(II)  
的组合物, 其中催化剂与其它洗涤剂组分在颜色上特别匹配, 催化剂  
30 具有很浅的颜色或无色。这些组合物对于产品外观特别重要的消费产  
品提供很大的配方灵活性, 且对很多污物和弄污的基材(包括各种弄  
污的织物或硬表面)有效。这些组合物可获得加入的很多类型的洗涤

添加剂（包括疏水漂白活化剂）的极好相容性。此外，这些组合物可降低或甚至最大限度地减少弄污或损害这些表面的趋势。

这里得到的这些目的和其它目的，可从下面的公开中看到。

## 5 背景技术

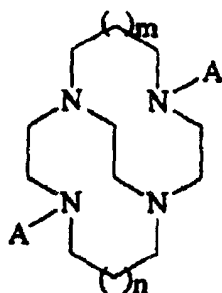
在 Kirk Othmer 化工技术百科全书第 3 版和第 4 版中以标题“漂白剂”、“洗涤剂”和“环氧化合物”综述了洗衣漂白，洗衣洗涤剂中使用的酰胺衍生漂白剂描述于 US 4,634,551 中。将锰与各种配体一起使用以增强漂白公开于下列 US 专利中：US 4,430,243、US 4,728,455、  
 10 US5,246,621、US5,244,594、US 5,284,944、US 5,194,416、US 5,246,612、US 5,256,779、US 5,280,117、US 5,274,147、US 5,153,161、US 5,227,084、US 5,114,606、US 5,114,611。还可参见 EP 549,271 A1、EP 544,490 A1、EP 549,272 A1 和 EP 544,440 A2。

US 5,580,485 描述了包括通式  $A[LFex_n]^zY_q(A)$  的铁配合物的漂白  
 15 和氧化催化剂或其前体，其中 Fe 为处于 II、III、IV 或 V 氧化态的铁，X 表示配位部分如  $H_2O$ 、 $ROH$ 、 $NR_3$ 、 $RCN$ 、 $OH^-$ 、 $OOH^-$ 、 $RS^-$ 、 $RO^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $OCN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  或芳族 N 给体如吡啶、咪唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噻啶、三唑和噻唑，其中 R 为 H、任选的取代烷基、任选的取代芳基；n 为 0-3；  
 20 Y 为抗衡离子，其类型取决于配合物的电荷； $q=z/[电荷 Y]$ ；z 表示配合物的电荷，可为正整数、0 或负整数；若 z 为正整数，Y 为阴离子如  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $BPh_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $RSO_3^-$ 、 $RSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $RCOO^-$  等；若 z 为负数，Y 为普通阳离子如碱金属、碱土金属或(烷基)铵阳离子等；L 表示含很多杂原子如 N、P、O、S 等的有机分子  
 25 的配体，该配体通过所有或某些杂原子和/或碳原子与铁中心配位。最优选的配体为 N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-双(吡啶-2-基)甲基胺， $N_4P_7$ 。Fe-配合物催化剂可用于包括过氧化物或其前体的漂白体系，并适用于洗涤和漂白基材，包括洗衣、洗餐具和硬表面清洗。此外，Fe-配合物催化剂还可用于织物、纸和木浆工业中。

30 大环过渡金属化学技术很多；例如，参见“杂环化合物：氮杂冠大环”，J. S. Bradshaw 等，Wiley-Interscience, (1993)，它还描述了这些配体的多种合成方法，特别参见 p 604 开始时的表。US

4, 888, 032 描述了阳离子金属干燥空穴配合物。

- cyclam(1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷)的交联(即通过不相邻氮桥连)由 Weisman 描述于美国化学会志 (1990), 112(23), 8604-8605 页中。Weisman 等人, 化学通讯, (1996), 947-948 页更特别描述了新的交联四胺配体(它们为双环[6.6.2]、[6.5.2]和[5.5.2]体系), 和与 Cu(II)和 Ni(II)配合, 说明配体在裂缝处与金属配位。报道的具体配体包括配体 1.1 的那些:



1.1

- 10 其中 A 为氢或苄基, (a)  $m=n=1$ ; (b)  $m=1$  和  $n=0$ ; 或 (c)  $m=n=0$ , 包括具有  $A=H$  和  $m=n=1$  的配体的 Cu(II) 氯配合物; 其中  $A=H$  和  $m=n=1$  或  $m=n=0$  的 Cu(II) 高氯酸盐配合物; 具有  $A=$ 苄基和  $m=n=0$  的配体的 Cu(II) 氯配合物; 和具有  $A=H$  和  $m=n=1$  的配体的 Ni(II) 溴配合物。在这些情况下, 这些配合物中的卤化物为配体, 在另一些情况下它以阴离子形式存在。这小数配合物好象是已知其中交联不沿“相邻”氮原子连接的那些的总数。

- 相反, Ramasubbu 和 Wainwright, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982), 277-278 页描述了通过桥连相邻氮给体在结构上增强环化。Ni(II)在正方平面构型中形成具有 1 mol 配体的浅黄色单核二过氧酸盐配合物。Kojima 等人, 化学通讯 (1996), 153-154 页描述了结构增强三环大环的新的光学活性双核 Cu(II)配合物。

- 桥烷基化饱和聚氮杂大环作为赋予结构刚性的一种方式由 Wainwright 描述于无机化学, (1980), 19(5), 1396-8 页中。Mali, Wade 和 Hancock 描述了结构增强大环的钴(III)配合物, 参见 J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1992), (1), 67-71 页中。Seki 等人描述了据说新的增强六氮杂大环配体的手性双核铜(II)配合物的合成和结

- 构; 参见分子晶体, 液晶科学技术, Sect. A (1996), 276, 79-94 页; 还可参见相同作者在同一期刊 276, 85-90 页和 278, 235-240 页上的相关工作。Koek 等人描述了衍生自一系列 N-取代 1, 4, 7-三氮杂环壬烷的  $\text{Mn(III)}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2\text{L}_2]^{2+}$  和  $[\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2]^{2+}$  配合物, 参见 J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1996), 353-362 页。Wieghardt 和其合作者关于 1, 4, 7-三氮杂环壬烷过渡金属配合物(包括锰的配合物)的重要工作描述于 Weighardt 等人 Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., (1986), 25, 1030-1031 页和 Wieghardt 等人美国化学会志 (1988), 110, 7398 页中。Ciampolini 等人 J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984), 1357-1362 页描述了大环 1, 7-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂环十二烷及其某些 Cu(II) 和 Ni(II) 配合物(包括以折叠构型与围绕中心镍原子的四个点配位的正方平面形 Ni 配合物和顺八面体配合物)的合成和特征。Hancock 等人在 无机化学, (1990), 29, 1968-1974 页描述了打算在水溶液中配位的配体的方法, 包括作为控制金属离子尺寸基选择性的螯合环尺寸。大环与阳离子、阴离子和中性分子相互作用的热力学数据由 Izatt 等人在 化学综述, (1995), 95, 2529-2586 页(478 个参考文献)综述。Bryan 等人, 在 无机化学, (1975), 14, No. 2., 296-299 页描述了内消旋-5, 5, 7-12, 12, 14-六甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四环([14]aneN4)的 Mn(II) 和 Mn(III) 的合成和特征。该分离的固体据信常常被游离配体或“过量金属盐”污染, 并试图制备氯化物和溴化物衍生物, 得到不能通过重复结晶纯化的可变组合物固体。Costa 和 Delgado, 无机化学, (1993), 32, 5257-5265 页描述了金属配合物如含吡啶的大环配合物的 Co(II)、Ni(II) 和 Cu(II) 配合物。Bencini 等人描述了交联环 cyclen 的衍生物, 如 4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5.5.2]十四烷的盐, 参见 超分子化学, 3, 141-146 页, US 5, 428, 180 及 Cynthia Burrows 和合作者在 US 5, 272, 056 和 US 5, 504, 075 中的相关工作描述了用 cyclam 或其衍生物氧化, 用这些衍生物的金属配合物氧化链烯至环氧化物, 和药物应用的 pH 依赖性。Hancock 等人, Inorganica Chimica Acta., (1989), 164, 73-84 页以标题“高配体场强度的结构增强四氮杂大环配体的配合物”描述了合成具有三个据称新双环大环的低自旋 Ni(II) 配合物。该配合物表现上涉及四个给体原子和金属原子的几乎共平面排列, 尽

- 管存在双环配体排列。Bencini 等人, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990), 174-175 页描述了合成“包封”锂的小氮杂-笼 4,10-二甲基-1,4,7,10,15-五氮杂双环[5.5.5]十七烷。Hancock 和 Martell, 化学综述, (1989), 89, 1875-1914 页综述了打算用于在水溶液中金属离子选择配位的配体。在 1894 页中讨论了 cyclam 的共形成体, 包括折叠共形成体, 参见图 18 (cis-V)。该论文包括术语汇编。在标题为“显示基于金属离子与大环空穴之间的匹配和尺寸的金属离子极大增强选择性的结构增强大环配体”, Hancock 等人, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987), 1129-1130 页描述某些具有类似哌嗪结构的桥连大环的 Cu(II)、Ni(II) 和其它金属配合物的形成常数。现有技术中描述了很多其它大环, 包括具有侧基及各种内环和外环取代基类型。简而言之, 尽管大环和过渡金属配合物的文献很多, 但关于交联四氮杂和五氮杂大环的报道相当少, 且在大量的化学文献中显然挑选不到单独的这些物质或作为其过渡金属配合物用作漂白洗涤剂的材料。

### 发明概述

本发明涉及以下的技术方案:

1. 一种洗衣或清洁组合物, 包括:
  - 20 (a) 1 ppb 至 99.9% 重量的过渡金属漂白催化剂, 它为过渡金属与交联大多环配体的配合物, 所述大多环配体具有至少 4 个给体原子, 其中至少两个给体原子为桥头给体原子, 所述“交联”是指所述大环的对分, 其中大环的两个给体原子通过连接部分共价连接, 并且其中在通过对分分离的大环的各部分中存在大环的至少一个给体原子; 和
  - 25 (b) 平衡至 100% 的一种或多种洗衣或清洁助剂物质, 其中包括氧漂白试剂, 并且其中所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、
  - 30 Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III) 和 Ru(IV)。
2. 根据技术方案 1 的组合物, 其中

所述大多环刚性配体通过四或五个给体原子与同一过渡金属配位，并包括：

(i) 含相互被 2 个或 3 个非给体原子的共价键分离的四个或多个给体原子的一个有机大多环，这些配体中的 2 个至 5 个与配合物中的同一过渡金属配位；

(ii) 共价连接有机大环的至少 2 个不相邻给体原子的交联链，所述共价连接不相邻给体原子为与配合物中的同一过渡金属原子配位的桥头给体原子，其中所述选交联链包括 2 至 10 个原子；和

(iii) 所述组合物进一步包括或者不包括一个或多个非大多环配体，其选自  $H_2O$ 、 $ROH$ 、 $NR_3$ 、 $RCN$ 、 $OH^-$ 、 $OOH^-$ 、 $RS^-$ 、 $RO^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $OCN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、有机磷酸盐、有机膦酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐，和芳族 N 给体，其选自吡啶、吡嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑，其中 R 为 H、烷基，芳基。

3. 根据技术方案 2 的组合物，其中交联大多环配体的有机大环中的给体原子选自 N、O、S 和 P。

4. 根据技术方案 1-3 任何一项的组合物，其中交联大多环配体包括 4 或 5 个给体原子，所有给体原子与同一过渡金属配位。

5. 根据技术方案 1-3 任何一项的组合物，其中交联大多环配体包括包括含至少 12 个原子的有机大环。

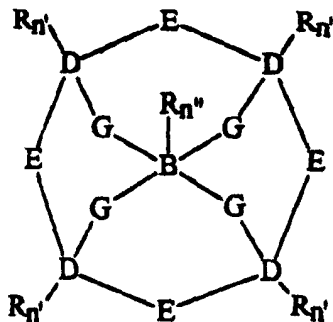
6. 根据技术方案 1 的组合物，包括：

1 ppb 至 49% 重量的所述过渡金属漂白催化剂，其中：

(1) 所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III) 和 Ru(IV)；

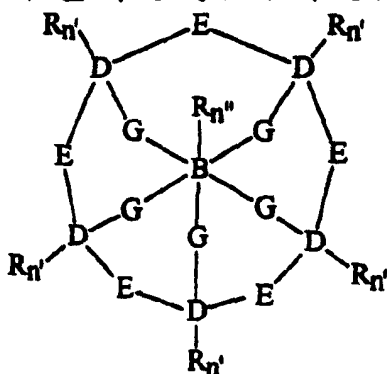
(2) 所述大多环刚性配体选自：

(i) 具有 4 或 5 个配位基的通式 (I) 的交联大多环配体：



( I )

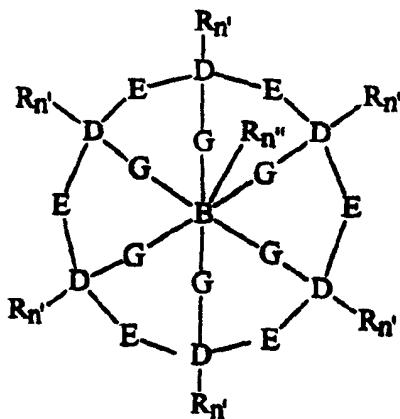
(ii) 具有 5 或 6 个配位基的通式 (II) 的交联大多环配体



( II )

5

(iii) 具有 6 或 7 个配位基的通式 (III) 的交联大多环配体:



( III )

其中在这些通式中:

- 10 -各“E”为  $(CR_n)_a-X-(CR_n)_{a'}$  部分, 其中  $-X-$  选自 O、S、NR 和 P 或共价键, 对于各 E,  $a+a'$  的总和独立地选自 1 至 5;  
-各“G”为  $(CR_n)_b$  部分;



-各“R”独立地选自H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基，或两个或多个R共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环；

5 -各“D”为独立地选自N、O、S和P的给体原子，和至少两个D原子为与过渡金属配位的桥头给体原子；

-“B”为碳原子或“D”给体原子，或环烷基或杂环；

-各“n”为独立地选自1和2的整数，完成共价键合R部分的碳原子的价态；

10 -各“n'”为独立地选自0和1的整数，完成共价键合R部分的D给体原子的价态；

-各“n''”为独立地选自0、1和2的整数，完成共价键合R部分的B原子的价态；

15 -各“a”和“a'”为选自0-5的整数，其中在通式(I)的配体中所有“a”加“a'”的总和在8至12范围内，通式(II)的配体中所有“a”加“a'”的总和在10至15的范围内，通式(III)的配体中所有“a”加“a'”的总和在12至18的范围内；

20 -各“b”为独立地选自0-9的整数，或在任一上述通式中，不存在自任一D与B原子共价键合的一个或多个 $(CR_n)_b$ 部分，只要至少两个 $(CR_n)_b$ 将两个D给体原子与通式中的B原子键合即可，和所有“b”的总和在1至5的范围内；和

25 (iv) 所述组合物进一步包括或不包括一个或多个非大多环配体，其选自 $H_2O$ 、 $ROH$ 、 $NR_3$ 、 $RCN$ 、 $OH^-$ 、 $OOH^-$ 、 $RS^-$ 、 $RO^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $OCN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、有机磷酸盐、有机膦酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐，和芳族N给体，其选自吡啶、吡嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑，其中R为H、烷基，芳基。

7. 根据技术方案6的组合物，其中在交联大多环配体中，所有“a”独立地选自2和3的整数，所有X选自共价键，所有“a”为0，所有“b”独立地选自0、1和2，D选自N和O。

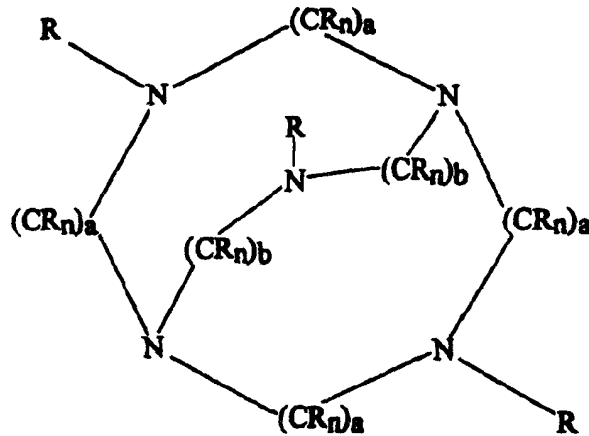
30 8. 根据技术方案1-3任何一项的组合物，其中过渡金属与交联大多环配体的摩尔比1:1，所述过渡金属为锰或铁。

9. 根据技术方案1的组合物，包括：

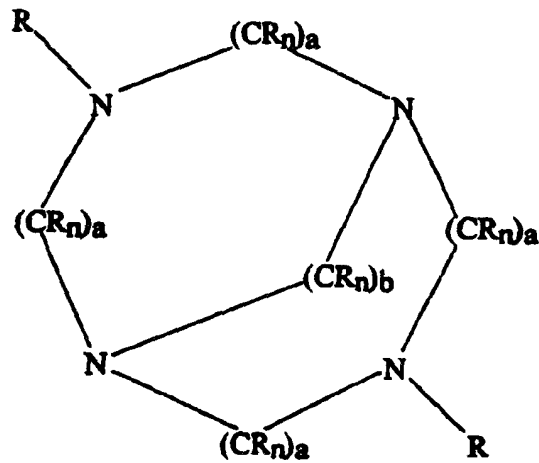
1 ppb 至 99.9% 重量的过渡金属漂白催化剂，其中：

(1) 所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V) 和 Cr(VI)；并且

5 (2) 所述交联大多环配体选自：



(I) 和



(II)

10

其中在这些通式中

-各“R”独立地选自 H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基、和杂芳基，或两个或多个 R 共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环；

15

-各“n”为独立地选自 0、1 和 2 的整数，完成共价键合 R 部

分的碳原子的价态；

-各“b”为独立地选自2和3的整数；

-各“a”为独立地选自2和3的整数；

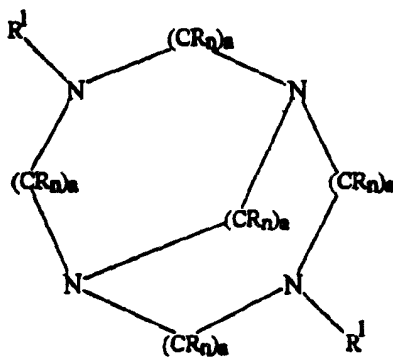
(3) 所述组合物进一步包括或不包括一个或多个非大多环配体。

10. 根据技术方案1-3任何一项的组合物，其中在大多环中的所有氮原子都与过渡金属配位。

11. 根据技术方案1-3任何一项的组合物，其中过渡金属漂白催化剂包括四配位基或无配位基交联大多环配体。

10 12. 根据技术方案1的组合物，包括：

1 ppb至99.9%重量的过渡金属漂白催化剂，所述过渡金属漂白催化剂包括选自Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)的催化金属与具有如下通式的交联大多环配体的1:1摩尔配合物，和所述组合物进一步包括或不包括一种或多种大多环配体，



15

其中在该通式中：

-各“n”为独立地选自1和2的整数，完成共价键合R部分的碳原子的价态；

20 -各“R”和“R<sup>1</sup>”独立地选自H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基，或R和/或R<sup>1</sup>共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基或杂环烷基环；

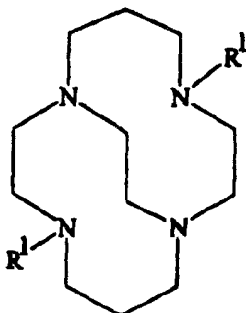
-各“a”为独立地选自2或3的整数；

-交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

13. 根据技术方案1的组合物，包括：

25 1 ppb至99.9%重量的过渡金属漂白催化剂，所述过渡金属漂白催化剂包括选自Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)的催化金属与具有如

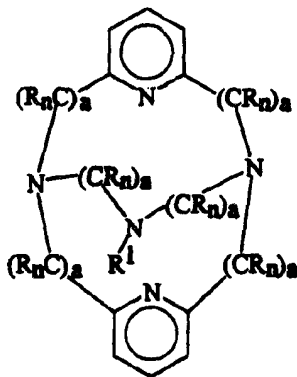
下通式的四配位基的交联大多环配体的 1:1 摩尔配合物, 和所述组合物进一步包括或不包括一种或多种非大多环配体,



其中在该通式中, 各  $R'$  独立地选自 H, 和直链或支化的取代或未取代  
5  $C_1-C_{20}$  烷基、链烯基或链炔基; 和交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

14. 根据技术方案 1 的组合物, 包括:

1 ppb 至 99.9% 重量的过渡金属漂白催化剂, 所述过渡金属漂白  
催化剂包括选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 的催化锰金属与具有如  
10 下通式的交联大多环配体的 1:1 摩尔配合物, 和所述组合物进一步包  
括或不包括一种或多种非大多环配体,

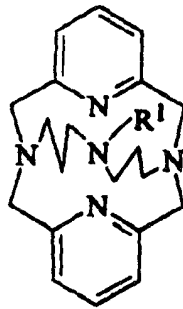


其中在该通式中:

- 各 "n" 为独立地选自 1 和 2 的整数, 完成共价键合 R 部分的碳原子  
15 的价态;
- 各 "R" 和 "R'" 独立地选自 H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷  
芳基和杂芳基, 或 R 和/或 R' 共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基或  
杂环烷基环;
- 各 "a" 为独立地选自 2 或 3 的整数;
- 20 -交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

15. 根据技术方案1的组合物, 包括:

1 ppb 至 99.9% 重量的过渡金属漂白催化剂, 所述过渡金属漂白催化剂包括选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 的催化锰金属与具有如下通式的交联大多环配体的 1:1 摩尔配合物, 和所述组合物进一步包括或不包括一种或多种非大多环配体,



其中在该通式中, 各 R<sup>1</sup> 独立地选自 H, 和直链或支化的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、链烯基或链炔基; 和交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

10 本发明涉及洗衣或清洁组合物, 包括:

(a) 催化有效量, 优选约 1 ppb 至约 99.9%, 更通常约 0.001 ppm 至约 49%, 优选约 0.05 ppm 至约 500 ppm (其中“ppb”表示按每十亿重量份中的份数, “ppm”表示按每百万重量份中的分数) 的过渡金属漂白催化剂, 其中所述过渡金属漂白催化剂包括选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III) 和 Ru(IV) 的金属与具有至少 4 个给体原子(其中至少两个为桥头给体原子) 的大多环刚性配体, 优选交联大多环配体的配合物; 和

(b) 平衡至 100% 的一种或多种助剂物质。

本发明进一步涉及一种洗衣或清洁组合物, 包括:

(a) 催化有效量, 优选约 1 ppb 至约 99.9%, 更通常约 0.001 ppm 至约 49%, 优选约 0.05 ppm 至约 500 ppm 的过渡金属漂白催化剂, 所述催化剂包括过渡金属与交联大多环配体的配合物, 其中:

(1) 所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)和 Cr(VI);

(2) 所述交联大多环配体通过四或五个给体原子与同一过渡金属配位, 并包括:

- 5 (i) 含选自 N 和任选的 O 和 S 的相互被 2 个或 3 个非给体原子的共价键分离的四个或多个给体原子的一个有机大多环, 其中这些给体原子的至少 2 个为 N 优选至少 3 个, 更优选至少 4 个(这些给体为 N), 这些配体中的 2 个至 5 个(优选 3 至 4 个, 更优选 4 个)与配合物中的同一过渡金属配位;
- 10 (ii) 共价连接有机大环的至少 2 个不相邻 N 给体原子的交联链, 所述共价连接的不相邻 N 给体原子为与配合物中的同一过渡金属原子配位的桥头 N 给体原子, 其中所述交联链包括 2 至约 10 个原子(优选交联链选自 2、3 或 4 个非给体原子, 和 4-6 个非给体原子与另一优选 N 给体原子); 和
- 15 (iii) 任选的一个或多个非大多环配体, 优选选自 H<sub>2</sub>O、ROH、NR<sub>3</sub>、RCN、OH<sup>-</sup>、OOH<sup>-</sup>、RS<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup>、RCOO<sup>-</sup>、OCN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、有机磷酸盐、有机膦酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐, 和芳族 N 给体如吡啶、吡嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑, 其中 R 为 H、任选取代烷基, 任选取代芳基; 和
- 20 (b) 平衡至 100% 的, 优选至少约 0.1% 的一种或多种洗衣或漂白助剂物质, 优选包括氧漂白剂。

基本过渡金属催化剂和基本助剂物质量可根据具体应用而变化。例如, 这里的组合物可以浓缩物形式提供, 在此情况下, 催化剂以高比例, 例如组合物的约 0.01 -80% 或更多存在。本发明还包括含其应用量的催化剂的组合物, 这些组合物包括其中催化剂为例如为 ppb 水平的稀释量的那些。中间水平组合物, 例如那些包括约 0.01 ppm 至约 500 ppm, 更优选约 0.05 ppm 至约 50 ppm, 进一步更优选约 0.1 ppm 至约 10 ppm 的过渡金属催化剂和平衡至约 100%, 优选至少约 0.1%, 通常约 99% 或更多的固体形式或液体形式的助剂物质(例如特别适合

30 特定应用的填料、溶剂和助剂)。

本发明更通常还涉及洗衣或清洁组合物, 包括:

(a) 催化有效量, 优选约 1 ppb 至约 99.9% 的过渡金属漂白催化剂, 它为过渡金属与交联大多环配体的配合物; 和

(b) 平衡至 100% 的一种或多种洗衣或清洁助剂物质, 优选包括氧漂白剂。

5 本发明进一步涉及漂白或清洁组合物, 包括:

(a) 催化有效量, 优选约 1 ppb 至约 49% 的过渡金属漂白催化剂, 所述催化剂包括过渡金属与大多环刚性配体, 优选交联大多环配体的配合物, 其中:

(1) 所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、  
10 Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、  
Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、  
Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、  
W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III) 和 Ru(IV);

(2) 所述大多环刚性配体通过至少四个, 优选四或五个给体原子  
15 与同一过渡金属配位, 并包括:

(i) 含相互被至少 1 个, 优选 2 个或 3 个非给体原子的共价键分离  
的四个或多个给体原子 (这些给体原子中至少 3 个, 更优选至少 4 个  
为 N) 的有机大多环, 这些配体中的 2 个至 5 个 (优选 3 至 4 个, 更  
优选 4 个) 与配合物中的同一过渡金属配位;

(ii) 共价连接有机大环的至少 2 个 (优选不相邻) 给体原子的连  
20 接部分, 优选交联链, 所述共价连接 (优选不相邻) 给体原子为与配  
合物中的同一过渡金属原子配位的桥头给体原子, 其中所述连接部分  
(优选交联链) 包括 2 至约 10 个原子 (优选交联链选自 2、3 或 4 个  
非给体原子, 和 4-6 个非给体原子与另一给体原子), 包括例如作为胺  
25 与甲醛曼尼期缩合的结果的交联桥; 和

(iii) 任选的一个或多个非大多环配体, 优选单齿配位基配体,  
如选自  $H_2O$ 、 $ROH$ 、 $NR_3$ 、 $RCN$ 、 $OH^-$ 、 $OOH^-$ 、 $RS^-$ 、 $RO^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $OCN^-$ 、 $SCN^-$ 、  
 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、有机  
磷酸盐、有机膦酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐, 和芳族 N 给体如吡  
30 啉、吡嗪、吡啶、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑中的那些, 其  
中 R 为 H, 任选取代烷基, 任选的取代芳基 (单齿配位基配体的具体  
例子包括酚盐、乙酸酯等); 和

(b) 至少约 0.1, 优选 B% 的一种或多种洗衣或清洁助剂物质, 优选包括氧漂白剂 (其中 B%, 以百分比表示的组合物的“平衡”量, 通过从组合物总重量中减去所述组分 (a) 的重量, 然后将所得结果以总组合物重量的百分比表示获得)。

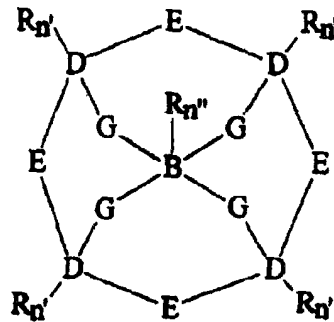
5 本发明还优选涉及洗衣或清洁组合物, 包括:

(a) 催化有效量, 优选约 1 ppb 至约 49% 的过渡金属漂白催化剂, 所述催化剂包括过渡金属与大多环刚性配体 (优选交联大多环配体) 的配合物, 其中:

(1) 所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、  
10 Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III) 和 Ru(IV);

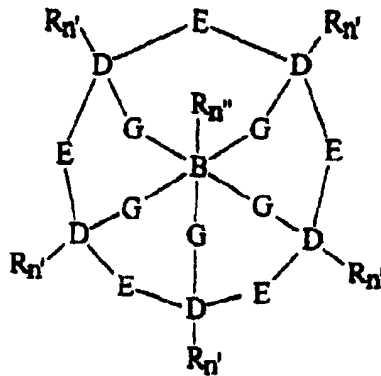
(2) 所述大多环刚性配体选自:

15 (I) 具有 4 或 5 个配位基的通式 (I) 的交联大多环配体:



( I );

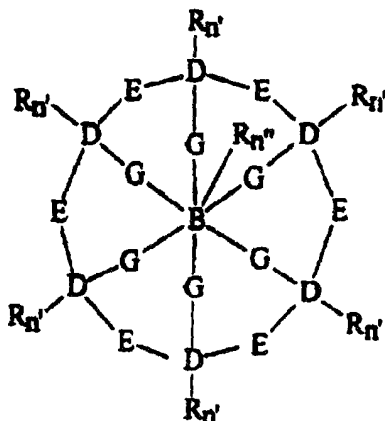
(ii) 具有 5 或 6 个配位基的通式 (II) 的交联大多环配体



( II );



(iii) 具有 6 或 7 个配位基的通式 (III) 的交联大多环配体:



( III );

其中在这些通式中:

- 5        -各“E”为  $(CR_n)_a-X-(CR_n)_{a'}$  部分, 其中-X-选自 O、S、NR 和 P 或共价键, X 优选为共价键, 对于各 E,  $a+a'$  的总和独立地选自 1 至 5, 更优选 2 和 3;
  - 各“G”为  $(CR_n)_b$  部分;
    - 各“R”独立地选自 H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基 (例如苄基)、和杂芳基, 或两个或多个 R 共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环;
- 15       -各“D”为独立地选自 N、O、S 和 P 的给体原子, 和至少两个 D 原子为与过渡金属配位的桥头给体原子 (在优选的实施方案中, 标记为 D 的所有给体原子为与过渡金属配位的给体原子, 与结构中的杂原子相反, 该杂原子不在 D 中, 如可存在于 E 中的那些; 非 D 杂原子可为非配位的, 且在优选的实施方案中都是非配位的);
  - “B”为碳原子或“D”给体原子, 或环烷基或杂环;
  - 各“n”为独立地选自 1 和 2 的整数, 完成共价键合 R 部分的碳原子的价态;
- 20       -各“n'”为独立地选自 0 和 1 的整数, 完成共价键合 R 部分的 D 给体原子的价态;
  - 各“n''”为独立地选自 0、1 和 2 的整数, 完成共价键合 R 部分的 B 原子的价态;
  - 各“a”和“a'”为独立地选自 0-5 的整数, 优选  $a+a'$  等于 2

或3, 其中在通式(I)的配体中所有“a”加“a'”的总和在约6(优选8)至约12范围内, 通式(II)的配体中所有“a”加“a'”的总和在约8(优选10)至约15的范围内, 通式(III)的配体中所有“a”加“a'”的总和在约10(优选12)至约18的范围内;

- 5 -各“b”为独立地选自0-9, 优选0-5的整数(其中当 $b=0$ 时,  $(CR_n)_b$ 表示共价键), 或在任一上述通式中, 不存在自任一D与B原子共价键合的一个或多个 $(CR_n)_b$ 部分, 只要至少两个 $(CR_n)_b$ 将两个D给体原子与通式中的B原子键合即可, 和所有“b”的总和在约1至约5的范围内; 和

- 10 (iii) 任选的地一个或多个非大多环配体; 和

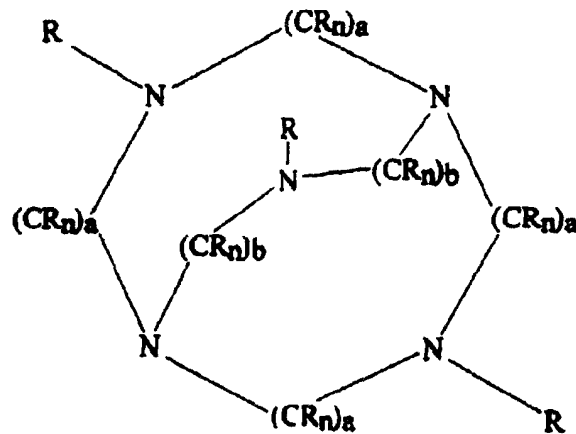
(b) 一种或多种洗衣或清洁助剂物质, 优选包括上面定义的合适量的氧漂白剂。

本发明优选还涉及洗衣或清洁组合物, 包括:

- 15 (a) 催化有效量, 优选约1ppb至约99.9%的过渡金属漂白催化剂, 所述催化剂包括过渡金属与交联大多环配体的配合物, 其中:

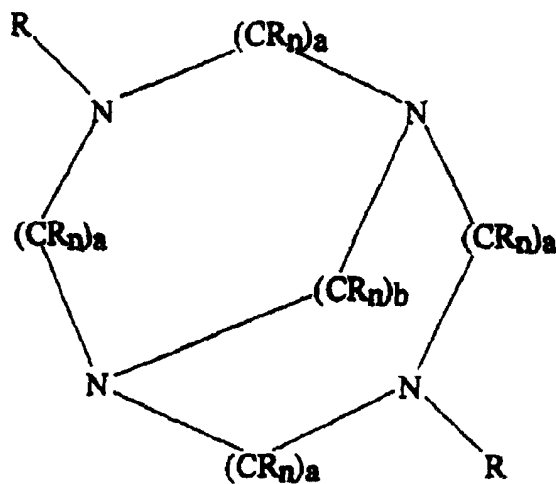
(1) 所述过渡金属选自Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)和Cr(VI);

(2) 所述交联大多环配体选自:



20

(I) 和



(II)

其中在这些通式中:

-各“R”独立地选自H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基(例如苄基)、和杂芳基,或两个或多个R共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环;

-各“n”为独立地选自0、1和2的整数,完成共价键合R部分的碳原子的价态;

-各“b”为独立地选自2和3的整数;和

10 -各“a”为独立地选自2和3的整数;和

(3) 任选的一种或多种非大多环配体;和

(b) 至少约0.1%,优选B%的一种或多种洗衣或清洁助剂物质,优选包括氧漂白剂(其中B%,以百分比表示组合物的“平衡”量,通过从组合物总重量中减去所述组分(a)的重量,然后将所得结果  
15 以总组合物重量的百分比表示获得)。

本发明进一步涉及清洗织物或硬表面的方法,所述方法包括将需要清洁的织物或硬表面于氧漂白剂和过渡金属接触,其中所述过渡金属漂白催化剂包括选自Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、  
20 Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III)和Ru(IV);优选Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)和Cr(VI),更

优选(II)或(III)价态的 Mn、Fe 和 Cr 的过渡金属与具有至少 4 个给体原子（其中至少两个为桥头给体原子）的大多环刚性配体，优选交联大多环配体配位的配合物。

- 除非另有说明，这里使用的所有份数、百分数和比例都按重量计。  
5 引用的所有文献在相应部分作为参考引入。

### 本发明详细说明

#### 漂白组合物

- 本发明的组合物包括特别选取的过渡金属漂白催化剂，该催化剂  
10 包括过渡金属与大多环刚性配体，优选交联大多环刚性配体的配合物。该组合物还包括至少一种助剂物质，该助剂优选包括氧漂白剂，优选低廉、容易购买、产生很少或无污染物的物质，如过氧化氢源。过氧化氢源可为  $H_2O_2$  本身、它的溶液、或任何常见的释放过氧化氢的盐、加合物或前体，如过硼酸钠、过碳酸钠或其混合物。其它可得到  
15 到的氧气源如过硫酸盐（例如 OXONE，由 DuPont 制造），以及预形成有机过酸和其它有机过氧化物都是可用的。

- 可使用氧漂白剂的混合物；在这些混合物中，可使用不以大比例存在的漂白剂，例如以大比例过氧化氢和小比例过乙酸或其盐的混合物形式使用。在该例子中，过乙酸称为“辅助漂白剂”。辅助漂白剂可  
20 选自以下给出的漂白剂。使用辅助漂白剂是任选的，但在本发明某些实施方案中是特别希望有的。

- 助剂组分更优选包括氧漂白剂和至少一种选自适合洗涤剂或清洁产品的非漂白助剂。这里定义的非漂白助剂为可用于洗涤剂和清洁产品的助剂，此助剂本身不漂白，且不作为清洗中使用的漂白促进剂（如  
25 在此情况下的漂白活化剂、有机漂白催化剂或过酸）的主要助剂。这里的优选非漂白助剂包括去污表面活性剂、洗涤剂助洗剂、在洗涤剂中具有合适作用的非漂白酶等。这里的优选组合物可包括过氧化氢源，它为任何释放过氧化氢的盐；如过硼酸钠、过碳酸钠和其混合物。

- 在使用本发明组合物进行硬表面清洗或织物洗涤操作中，目标基  
30 材（即要清洗的物质）通常为被各种亲水性食物污物，如咖啡、茶或葡萄酒；被疏水污物如油脂或类胡萝卜素污物玷污的表面或织物；或为“弄脏”的表面，如被相当均匀分布的疏水污物细残余物弄黄的表

面。

在本发明中，优选的洗衣或清洗组合物包括：

(a) 催化有效量，优选约 1 ppb 至约 99.9% 的过渡金属漂白催化剂，该催化剂为过渡金属与交联大多环配体的配合物；和

5 (b) 一种或多种洗衣或清洗助剂物质，优选包括上面所述量的氧漂白剂。

(1) 所述过渡金属选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V) 和 Cr(VI)；

10 (2) 所述交联大多环配体通过四或五个给体原子与同一过渡金属配位，并包括：

(i) 含选自 N 和任选的 O 和 S 的相互被 2 个或 3 个非给体原子的共价键分离的四个或多个给体原子的一个有机大多环，其中这些给体原子的至少 2 个为 N (优选至少 3 个，更优选至少 4 个这些给体为 N)，这些给体原子中的 2 至 5 个 (优选 3 至 4 个，更优选 4 个) 与配合物  
15 中的同一过渡金属配位；

(ii) 共价连接有机大环的至少 2 个不相邻 N 给体原子的交联链，所述共价连接的不相邻 N 给体原子为与配合物中的同一过渡金属原子配位的桥头 N 给体原子，其中所述交联链包括 2 至约 10 个原子 (优交联链选自 2、3 或 4 个非给体原子，和 4-6 个非给体原子与另一优选 N  
20 给体原子)；和

(iii) 任选的一个或多个非大多环配体，优选选自 H<sub>2</sub>O、ROH、NR<sub>3</sub>、RCN、OH<sup>-</sup>、OOH<sup>-</sup>、RS<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup>、RCOO<sup>-</sup>、OCN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、有机磷酸盐、有机磷酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐，和芳族 N 给体如吡啶、吡嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑，其中 R 为 H、任选取代烷基，  
25 任选的取代芳基。

在优选的洗衣组合物中，存在助剂如助洗剂 (包括沸石和磷酸盐)、表面活性剂 (如阴离子和/或非离子和/或阳离子表面活性剂)、分散剂聚合物 (改进和抑制钙和/或镁盐晶体生长)、螯合剂 (控制引入过渡金属的洗涤水)、碱 (调节 pH)、和去污酶。可加入另一些漂白  
30 改进助剂如常规的漂白活化剂，例如 TAED 和/或 NOBS，只要这些物质都按与本发明目的相符合的方式释放即可。本发明的洗涤剂或洗涤剂

添加剂组合物可进一步包括一种或多种加工助剂、填料、香料、常规酶颗粒制物质(包括酶核或“完美无比物(nonpareils),以及颜料等。在优选的洗衣组合物中,可存在另外的组分如污物释放聚合物、增白剂和/或染料转移抑制剂。

- 5 本发明组合物可包括含清洗所需的所有组分的洗衣洗涤剂、硬表面清洗剂等,此外,制得的这些组合物可用作清洗添加剂,例如清洗添加剂可为含过渡金属漂白催化剂、去污表面活性剂和助洗剂的组合物,并可以“添加”使用方式出售与含过硼酸盐、过碳酸盐或其它主氧化剂的常规洗涤剂一起使用。这里的组合物可包括自动餐具洗涤剂组合物(ADD)和托牙清洗剂,因此它们通常并不限于织物洗涤。

10 通常这里用于生产 ADD 组合物的物质优选检验其与玻璃器皿上的污点/油雾相溶性,试验污点/油雾的方法通常描述于自动餐具洗涤剂文献中,包括 DIN 试验方法中。因此某些油性物质,特别那些具有较长烃链长度的物质,和不溶性物质如粘土、以及形成皂沫 scum 的长链脂肪酸或肥皂优选受到限制或自这些组合物中排出。

- 基本组分的用量可在宽范围内变化,然而,这里优选的清洗组合物(为 pH 约 6 至约 13,更优选约 7.5 至约 11.5,最优选低于约 11,特别是约 8 至约 10.5 的 1% 水溶液)为那些存在如下组分的组合物:约 1 ppb 至约 99.9%,优选约 0.01 ppm 至约 49%,通常在使用期间约 0.01 ppm 至约 500 ppm 的过渡金属漂白催化剂,和平衡量通常至少约 0.01%,优选至少约 51%,更优选约 90% 至约 100% 的一种或多种洗衣或清洁助剂。在优选的实施方案中,可存在(以整个组合物的重量百分比表示)约 0.1% 至约 90%,优选约 0.5% 至约 50% 的主氧化剂,如预形成过酸或过氧化氢源;约 0% 至约 20%,优选至少约 0.001% 的常规漂白促进助剂,如亲水漂白活化剂、疏水漂白活化剂、或亲水漂白活化剂与疏水漂白活化剂的混合物,和至少约 0.001%,优选约 1% 至约 40% 的基本上不起漂白作用的洗衣或清洗助剂,如去污表面活性剂、助洗剂、洗涤剂酶、稳定剂、洗涤剂缓冲剂、或其混合物。这些完全配制的实施方案对于非漂白助剂,合适地包括约 0.1% 至约 15% 的聚合物分散剂、约 0.01% 至约 10% 的螯合剂和约 0.00001% 至约 10% 的去污酶,尽管可存在另外的或附加组分,尤其是着色剂、香料、香料前体(当被合适的触发器如热、酶的作用或改变 pH 触发时释
- 20
- 25
- 30

放香味的化合物)。这里优选的助剂从漂白稳定类型中选取, 尽管经熟练配料员通常可包括漂白不稳定类型。

5 这里洗涤剂组合物可具有任何所需的物理形式; 当可颗粒形式时, 通常要限制水的含量, 例如为达到最佳贮存稳定性, 要将游离水含量限制到低于约 10%, 优选低于约 7%。

此外, 本发明的优选组合物包括基本上无氯漂白物的那些组合物。“基本上无”氯漂白物是指配料员不故意将含氯的漂白添加剂, 如次氯酸盐或其源, 如氯化异氰尿酸酯加入优选的组合物中。然而, 已认识到由于超过配制人员控制之外的因素, 如供给的氯化水, 在洗涤液中可存在一些非零量氯漂白物。术语“基本上无”可类似地适用于对其它组分如磷酸盐助洗剂的限制。

15 这里使用的术语“催化有效量”是指本发明组合物中存在的或根据本发明方法使用期间的过渡金属漂白催化剂的量, 即在无论采用对比或使用条件下, 足以通过该组合物或方法使要氧化的材料至少部分氧化的量。

20 对于用于洗衣或硬表面组合物或方法, 过渡金属漂白催化剂的催化有效量是足以增强弄污表面的外观的量。在这些情况下, 通常在白度、亮度和去污中的一个或多个方面改进外观; 以及催化有效量是指与要求产生可测量效果的主氧化剂如过氧化氢或疏水过酸的摩尔数相比, 需要低于催化剂的化学计量摩尔数的数量。除了直接观察漂白或清洗的整个表面外, 催化漂白效果还可(若合适)间接测量例如通过测量在溶液中氧化染料的动力学或最终结果。

25 如上所述, 本发明既包括使用量的催化剂, 又包括可以“浓缩物”出售的量的催化剂; 因此这里的“催化有效量”既包括其中催化剂被高度稀释且可以使用的量(例如以 ppb 计), 又包括其中组合物具有相当高催化剂和助剂物质浓度的量。中间水平组合物概而言之可包括那些含约 0.01 ppm 至约 500 ppm, 更优选约 0.05 ppm 至约 50 ppm, 进一步更优选约 0.1 至约 10 ppm 的过渡金属催化剂, 和平衡至 100%, 通常约 99% 或更多的固体形式或液体形式的助剂物质(例如填料、溶剂和特别适合特定用途的助剂, 如洗涤剂助剂等)。本发明组合物和方法中的优选用量在下面提供。

30 在织物洗衣操作中, 目标基材通常为被(例如)各种食物污物弄

脏的织物。试验条件通常根据使用的洗涤设备类型和使用者的习惯而变化。因此欧洲使用的前面装载型洗衣机与美国使用的上面装载型洗衣机相比用水量较小和较高的洗涤剂浓度。某些洗衣机与其它洗衣机相比具有相当长的洗涤循环时间。某些用户选择使用非常热的水；其它用户在织物洗衣操作中使用的温热或甚至冷水。当然，过渡金属漂白催化剂的催化性能受这些条件影响，并可合适地调节完全配制的洗涤剂和漂白组合物中使用的过渡金属漂白剂的量。按实践情况且不受此限制，可调节这里的组合物和方法以提供在含水洗涤液中约至少 1 ppb 活化过渡金属漂白催化剂，和优选在洗衣液中提供 0.01 ppm 至约 500 ppm 的过渡金属漂白催化剂。

这里使用的“有效量”是指物质，如洗涤助剂的量，该量在采用的对照或使用条件下足以提供在洗衣和清洁方法中的所需益处以在一个或多个使用循环中改进并污表面的外观。“使用循环”为（例如）消费者对织物束的一次洗涤。外观或目测效果可由消费者、由技术观察者如经过训练的专门小组成员，或通过技术仪器如光谱或图象分析测量。用于本发明组合物和方法中的优选助剂量在下面提供。

#### 过渡金属漂白催化剂：

本发明组合物包括过渡金属漂白催化剂。通常，催化剂含至少部分共价键合的过渡金属，和键合在该过渡金属上的至少一种特别定义的大多环刚性配体，优选具有四个或更多给体原子（更优选 4 或 5 个给体原子）的交联或束缚刚性配体（这样主大环以折叠构型与金属配位）。这里催化剂既非更常见的大环类型催化剂，例如卟啉配合物，其中金属可容易采取正方形平面构型；也不是其中金属在配体中完全加密的配合物。此外，本发明所用的催化剂代表选取的迄今基本上未认识到的所有配合物，这些催化剂具有其中金属束缚于“裂缝”内的中间态。此外，在催化剂中可存在一种或多种另外的常规类型配体，如与金属共价键合的氯化物；和若需要，一种或多种抗衡离子，最常见的阴离子如氯化物、六氟磷酸盐、高氯酸盐等；和完成晶体形成所需的另外的分子，如结晶水。仅过渡金属和大多环刚性配体通常是基本的。

用于本发明中的过渡金属漂白催化剂通常可包括符合本发明定义的已知化合物，以及更优选专门为本发明洗衣或清洁应用设计的，和



下面非限制性列举的大量新化合物:

- 二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)  
 二氯-4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷锰(II)  
 二水-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷六氟磷酸锰(II)  
 5 水-羟基-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(III)  
 六氟磷酸盐  
 二水-4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷六氟磷酸锰  
 (II)  
 二水-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷四氟磷酸锰  
 10 (II)  
 二水-4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷四氟磷酸锰  
 (II)  
 二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷六氟磷酸锰  
 (III)  
 15 二氯-5, 12-二正丁基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)  
 二氯-5, 12-二苄基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)  
 二氯-5-正丁基-12-甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰  
 (II)  
 二氯-5-正辛基-12-甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰  
 20 (II)  
 二氯-5-正丁基-12-甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰  
 (II)  
 二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷铁(II)  
 二氯-4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷铁(II)  
 25 二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷铜(II)  
 二氯-4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷铜(II)  
 二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷钴(II)  
 二氯-4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷钴(II)  
 二氯-5, 12-二甲基-4-苯基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰  
 30 (II)  
 二氯-4, 10-二甲基-3-苯基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷锰  
 (II)

- 二氯-5, 12-二甲基-4, 9-二苯基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-4, 10-二甲基-3, 8-二苯基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷锰(II)
- 5 二氯-5, 12-二甲基-2, 11-二苯基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-4, 10-二甲基-4, 9-二苯基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷锰(II)
- 10 二氯-2, 4, 5, 9, 11, 12-六甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-2, 3, 5, 9, 10, 12-六甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-2, 2, 4, 5, 9, 9, 11, 12-八甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 15 二氯-2, 2, 4, 5, 9, 11, 11, 12-八甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-3, 3, 5, 10, 10, 12-六甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-3, 5, 10, 12-四甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 20 二氯-3-丁基-5, 10, 12-三甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 二氯-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷锰(II)
- 25 二氯-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷铁(II)
- 二氯-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷铁(II)
- 水-氯-2-(2-羟苯基)-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)
- 水-氯-10-(2-羟苄基)-4, 10-二甲基-1, 4, 7, 10-四氮杂双环[5. 5. 2]十四烷锰(II)
- 30 氯-2-(2-羟苄基)-5-甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷锰(II)

- 氯-10-(2-羟苄基)-4-甲基-1,4,7,10-四氮杂双环[5.5.2]十四烷锰  
 (II)
- 氯-5-甲基-12-(2-吡啶甲基)-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷  
 锰(II)
- 5 氯-4-甲基-10-(2-吡啶甲基)-1,4,7,10-四氮杂双环[5.5.2]十四烷  
 氯化锰(II)
- 二氯-5-(2-硫酸根合)十二烷基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环  
 [6.6.2]十六烷锰(III)
- 水-氯-5-(2-硫酸根合)十二烷基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环  
 10 [6.6.2]十六烷锰(II)
- 水-氯-5-(3-磺丙基)-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷  
 锰(II)
- 二氯-5-(三甲基氧丙基)十二烷基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环  
 [6.6.2]十六烷氯化锰(III)
- 15 二氯-5,12-二甲基-1,4,7,10,13-五氮杂双环[8.5.2]十七烷锰(II)
- 二氯-14,20-二甲基-1,10,14,20-四氮杂三环[8,6,6]二十二碳  
 3(8),4,6-三烯锰(II)
- 二氯-4,11-二甲基-1,4,7,11-四氮杂双环[6.5.2]十五烷锰(II)
- 二氯-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[7.6.2]十七烷锰(II)
- 20 二氯-5,13-二甲基-1,5,9,13-四氮杂双环[7.7.2]十七烷锰(II)
- 二氯-3,10-双(丁基羧基)-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环  
 [6.6.2]十六烷锰(II)
- 二水-3,10-二羧基-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六  
 烷锰(II)
- 25 氯-20-甲基-1,9,20,24,25-五氮杂四环[7.7.7.1<sup>3,7</sup>.1<sup>11,15</sup>]二十五-  
 3,5,7(24),11,13,15(25)-己烯六氟磷酸锰(II)
- 三氟甲磺基-20-甲基-1,9,20,24,25-五氮杂四环[7.7.7.1<sup>3,7</sup>.1<sup>11,15</sup>]二  
 十五-3,5,7(24),11,13,15(25)-己烯三氟甲磺酸锰(II)
- 三氟甲磺基-20-甲基-1,9,20,24,25-五氮杂四环[7.7.7.1<sup>3,7</sup>.1<sup>11,15</sup>]二  
 30 十五-3,5,7(24),11,13,15(25)-己烯三氟甲磺酸铁(II)
- 氯-5,12,17-三甲基-1,5,8,12,17-五氮杂双环[6.6.5]十一烷六氟磷  
 酸锰(II)

氯-4, 10, 15-三甲基-1, 4, 7, 10, 15-五氮杂双环[5. 5. 5]十七烷六氟磷酸锰(II)

氯-5, 12, 17-三甲基-1, 5, 8, 12, 17-五氮杂双环[6. 6. 5]十一烷氯化锰(II)

- 5 氯-4, 10, 15-三甲基-1, 4, 7, 10, 15-五氮杂双环[5. 5. 5]十七烷氯化锰(II)

用作过渡金属漂白催化剂的优选配合物更通常不仅包括单金属单核类, 如上面列举的那些, 而且特别当在主氧化剂存在下多金属类型转化形成单核、单金属活性物质时包括双金属、三金属或金属束类。

- 10 单金属单核配合物是优选的。正如这里定义的, 单金属过渡金属漂白催化剂每摩尔配合物仅含一个过渡金属原子。单金属单核配合物是其中基本大核配体的任何给体原子与同一过渡金属原子键合的配合物, 换言之, 基本配体不经过两个或多个过渡金属原子桥连。

### 15 催化剂的过渡金属

- 正如大多环配体不能对本发明目的进行独立变化, 金属同样也不能进行独立变化。本发明的一个重要部分是在配体选择和金属选择之间达到匹配, 如此获得极好的漂白催化剂。通常, 这里的过渡金属漂白催化剂包括选自 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V)、Fe(II)、  
20 Fe(III)、Fe(IV)、Co(I)、Co(II)、Co(III)、Ni(I)、Ni(II)、Ni(III)、Cu(I)、Cu(II)、Cu(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)、Cr(VI)、V(III)、V(IV)、V(V)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI)、W(IV)、W(V)、W(VI)、Pd(II)、Ru(II)、Ru(III)和 Ru(IV)。

- 在本发明过渡金属漂白催化剂中优选的过渡金属包括锰、铁和  
25 铬, 优选 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(II)、Cr(III)、Cr(IV)、Cr(V)和 Cr(VI), 更优选锰和铁, 最优选锰。优选的氧化态包括(II)和(III)价氧化态。在低自旋构型和高自旋构型的配合物中都包括锰(II)。已注意到配合物如低自旋构型和高自旋构型配合物中都包括锰(II)。还注意到配合物如低自旋 Mn(II)配合物在所有  
30 配位化学中相当稀少。标记(II)或(III)表示具有所需氧化态的配位过渡金属; 配位金属离子不是游离离子或仅具有水作为配体的游离离子。

## 配体

通常这里使用的配体为能够直接与金属离子共价键合的任何部分。配体可带电荷或为中性的并可广泛变化，包括简单的单价给体，如氨、或形成与金属的单一配位键或单一连接点的简单胺；及氧或乙烯，它们与金属可形成三元环因此可认为具有两个可能的连接点；以及较大的部分如乙二胺或氮杂大环，它们与一个或多个金属形成最大数量的单键（由金属上的可获得位置和游离配体的孤对数或交替键合位置）。多数配体可形成键（而不是简单给体键），并可具有多个连接点。

10 这里可用的配体可分为几组：基本大多环刚性配体，优选交联大多环（在合适的过渡金属配合物中优选可存在一种这样的配体，但也可存在多个，例如两个这样的配体但不是优选的单核配合物中）；通常不同于基本大多环刚性配体的其它任选配体（通常存在0至4个，优选1至3个这样的配体）；和与作为催化环一部分的金属暂时相关的配体，后者通常指水、氢氧化物、氧或过氧化物。第三组配体对于定义金属漂白催化剂不是基本的，该组是可以完全表征的稳定、可分离化学化合物。通过给体原子（各自具有至少一对给予金属的孤对电子）与金属键合的配体具有至少等于给体原子数的给体能力或潜在的配位能力。通常，给体配位能力可完全或仅部分起作用

20

### 大多环刚性配体

为获得本发明过渡金属催化剂，大多环刚性配体是基本的。它通过至少三个，优选至少4个，最优选4或5个给体原子与同一过渡金属配位（与任一上述过渡金属共价连接）。

25 通常，这里的大多环刚性配体可认为是将另外的结构刚性施加于特别选取的“母大环”上的结果。这里的术语“刚性”定义为对柔韧性的逆向约束：参见 D.H. Bush, 化学综述, (1993), 93, 847-860 页，这里作为参考引入。更具体地，这里使用的刚性是指适合本发明目的的基本配体必须可测定地比其它方面和本发明配体相同（具有相同环尺寸和类型，及主环中的原子数）但无超结构（特别是连接部分，或  
30 优选交联部分）的大环（“母环”）更硬。在确定有和无超结构的大环的可对比刚性时，普通技术人员将使用大环的游离形式（非金属键合

形式)。在对比大环时刚性公知是可用的，用于测定、测量或对比刚性的合适工具包括计算方法（例如，参见 Zimmer，化学综述，(1995)，95(38)，2629-2648 页或 Hancock 等人 *Inorganica Chimica Acta* (1989)，164，73-84 页。测定一种大环是否比另一大环更硬通常可通过简单制备分子模型进行，因此通常基本上不知道构型能量绝对值或准确计算该能量。可用便宜的个人计算机计算工具（如购自 Tripos Associates 的 ALCHEMY III）进行一种大环与另一大环的极好刚性对比测定。Tripos 还提供更昂贵的软件，不仅可进行对比，而且可进行绝对测定；此外，可使用 SHAPES（参见上面引用的 Zimmer）。在本发明上下文中一个明显的观察结果是，当母大环比交联形式明显柔软时对本发明目的是最优的。因此，令人意向不到的是，使用含至少 4 个给体原子的母大环，如 cyclam 衍生物并使其交联而不从更僵硬的母大环开始是优选的。另一观察结果是，交联大环明显优于以其它方式桥连的大环。

15 这里的大环刚性配体当然不限于由任何预形成的大环加上预形成的“刚性化”或“构型改性”元素合成；相反，各种合成方法，如样板合成法是有效的。例如，参见 Busch 等人的综述“杂环化合物：氮杂冠大环”，J. B. Bradshaw 等人，作为合成方法引入上面的背景部分中。

20 在本发明一方面中，这里的大多环刚性配体包括含如下的那些：  
(i) 含 4 或更多个被至少一个，优选 2 或 3 个非给体原子的共价键相互分离的给体原子（这些给体原子中优选至少 3 个，更优选至少 4 个为 N）的有机大环，这些配体中的 2 至 5 个（优选 3 至 4 个，更优选 4 个）与配合物中的同一过渡金属配位；  
25 (ii) 共价连接至少 2 个（优选不相邻）有机大环的给体原子的连接部分，优选交联链，所述共价连接（优选不相邻）给体原子是与配合物中的同一过渡金属配位的桥头给体原子，其中所述连接部分（优选交联链）包括 2 至约 10 个原子（优选交联链选自 2、3 或 4 个非给体原子，以及 4-6 个非给体原子和另一给体原子）。

30 在本发明优选的实施方案中，交联大多环通过 4 或 5 个氮给体原子与同一过渡金属配位。这些配体包括：

(i) 含选自 N 和任选的 O 和 S 的相互被 2 个或 3 个非给体原子的共

价键分离的四个或多个给体原子的一个有机大多环，其中这些给体原子的至少 2 个为 N (优选至少 3 个，更优选至少 4 个这些给体为 N)，这些给体原子中的 2 至 5 个 (优选 3 至 4 个，更优选 4 个) 与配合物中的同一过渡金属配位；

- 5 (ii) 共价连接有机大环的至少 2 个不相邻 N 给体原子的交联链，所述共价连接的不相邻 N 给体原子为与配合物中的同一过渡金属原子配位的桥头 N 给体原子，其中所述交联链包括 2 至约 10 个原子 (优选交联链选自 2、3 或 4 个非给体原子，和 4-6 个非给体原子与另一优选 N 给体原子)。

- 10 尽管从各种背景和已经给出说明中显而易见，但若某些术语得到另外的定义和说明，则本领域技术人员可进一步受益。这里使用的“大环”为由 4 或更多个给体原子 (即杂原子如氮和氧) 和连接它们的碳原子形成共价连接的环，这里定义的任何大多环必须含总计至少十个，优选至少十二个原子。这里定义的大多环刚性配体对于每个配体  
15 必须含一个以上的任何类型的环，但至少一个大环必须可辨认。此外，在优选的实施方案中，两个杂原子不直接相连。优选的过渡金属漂白催化剂是其中大多环刚性配体包括含至少 10-20，优选 12-18，更优选约 12 至约 20，最优选 12 至 16 个原子的有机大环 (主环) 的那些。

- 对于优选的化合物。这里使用的“大环”为由选自 N，和任选的 O  
20 和 S 形成的共价连接环，这些给体原子中至少两个为 N，其中 C2 或 C3 碳链将其连接，这里定义的任何大多环必须在大环中含总共至少 12 个碳原子。这里的交联大多环配体对于每个配体可含一个以上的任何类型环，但交联大多环中至少一大环必须可辨认，除非另有说明，两个杂原子不直接相连。优选的过渡金属漂白催化剂是其中交联大多环配体  
25 包括含至少 12 个原子，优选约 12 个至约 20 个碳原子，最优选 12 至 16 个碳原子的有机大环的那些。

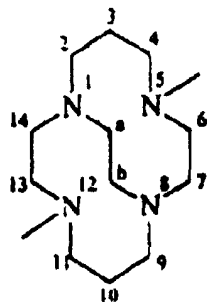
- 这里的“给体原子”是指杂原子如氮、氧、磷或硫 (优选 N、O  
和 S)，它们引入配体中后仍具有可用于与金属形成的给体-受体键的至少一对孤对电子。优选的过渡金属漂白催化剂是其中交联大环配体的有机环中的给体原子选自 N、O、S 和 P，优选 N 和 O，最优选都为 N  
30 的那些。包括 4 或 5 个都与同一过渡金属配位的给体原子的交联大多环配体也是优选的。最优选的过渡金属漂白催化剂是其中交联大多环

配体包括 4 个都与同一过渡金属配位的氮给体原子的那些, 和其中交联大多环配体包括 5 个都与同一过渡金属配位的氮给体原子的那些。

5 这里的大多环刚性配体的“非给体原子”最通常为碳, 尽管很多原子类型特别包括于任选的大环的环外取代基(如“侧基”, 在下面说明)中, 它们既非必须为形成金属催化剂的给体原子, 也不是碳原子。因此, 概而言之, 术语“非给体原子”是指不必须与催化剂的金属形成给体键的任何原子。这些原子的例子包括杂原子如引入非配位磺酸盐基中的硫, 引入磷盐部分中的磷, 引入 P(V)氧化物中的磷, 非过渡金属, 或等。在某些优选的实施方法中, 所有非给体原子为碳。

10 这里使用的术语“大多环配体”是指形成基本金属催化剂所需的基本配体。正如术语中指出的, 该配体既为大环又为多环。“多环”是指常规意义上的至少双环。基本大多环配体必须是刚性的, 优选的配体还必须交联。

这里定义的大多环刚性配体的非限制性例子包括 1.3-1.6:



15

1. 3

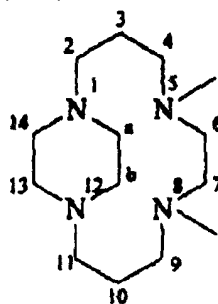
配体 1.3 为本发明的大多环刚性配体, 它为 cyclam 的高度优选的、交联、甲基取代(所有氮原子为叔氮原子)的衍生物。用扩展 von Baeyer 系统将该配体正式命名为 5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷。参见“Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds: Recommendations 1993”, R. Panico, W.H. Powell 和 J-C Richer (编著)Black well scientific pub-licutcons, Boston, 1993; 特别参见 R-2. 4. 2. 1 部分。根据常规命名, N1 和 N8 为“桥头原子”; 正如这里定义的, 更特别为“桥头给体原子”, 因为它们具有能够给予金属的孤对。N1 与通过不同的饱和碳链 2, 3, 4 和 14, 13 与两个非桥头给体原子 N5 和 N12 连接, 并通过“链部分” a, b (这里为两个碳原子的饱和链) 与桥头给体给体原子 N8 连接。N8 通过不同链 6, 7 和 9, 10, 11

20

25

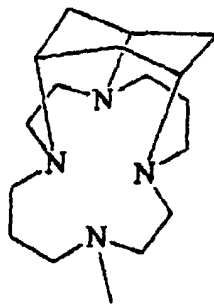


- 与两个非桥头给体原子连接 N5 和 N12 连接。链 a, b 为这里定义的“链部分”，并为特殊的称为“交联”部分的优选类型。上述配体的“大环”或“主环” (IUPAC) 包括所有四个给体原子和链 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11 和 13, 14, 但不包括 a, b。该配体为常规的双环。短桥或“链部分” a, b 为这里定义的“交联”，其中 a, b 将大环分为两部分。



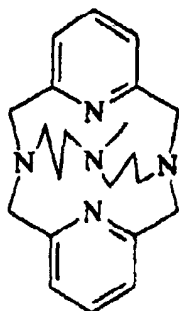
1.4

- 配体 1.4 处于这里定义的大多环刚性配体一般性定义范围内，但不是优选的配体，因为它不是这里定义的“交联”配体。具体地，“链部分” a, b 连接“相邻”的给体原子 N1 和 N12，它不属于本发明的优选实施方案：为了对比参见前面的大多环刚性配体，其中链部分 a, b 为交联部分并连接“不相邻”给体原子。



1.5

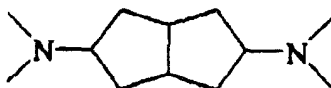
- 15 配体 1.5 处于这里定义的大多环刚性配体的一般性定义内。该配体可称为“主环”，它为具有 3 个桥头给体原子的四氮杂多环。该多环通过具有比本身含第二个环的简单链更复杂的结构的“链部分”桥连。该链部分包括“交联”键合方式和非交联方式。



1.6

配体 1.6 处于大多环刚性配体的一般性定义内。存在五个给体原子；其中两个为桥头给体原子。该配体为优选的交联配体。它不含具有芳烃属性的外环或侧取代基。

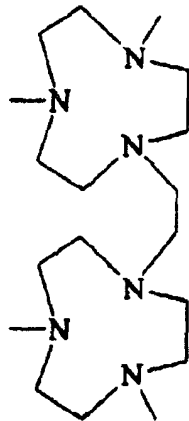
相反，为了对比，下列配体（1.7 和 1.8）既不符合本发明广泛定义的大多环刚性配体，也不符合其优选的交联小类，因此完全超出本发明。



1.7

10

在上述配体中，氮原子不是桥头给体原子。存在不足的给体原子。



1.8

上述配体也在本发明外。氮原子不为桥头给体原子，两个主环之间的两个碳原子链不满足本发明“链部分”的定义，因为它穿过单环连接，而不是连接两个不同的环。因此，该链不给予刚性（如术语“大多环刚性配体”中使用的），参见下面定义的“链部分”。

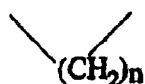
15

通常，这里的基本上大多环刚性配体（和相应的过渡金属催化剂）包括：

- (a) 至少一个包括四或更多个杂原子的主环大环；和
- (b) 能够提高大环刚性的共价连接的非金属超结构，优选选自：
  - 5 (i) 桥超结构，如链部分；
  - (ii) 交联超结构，如交联链部分；和
  - (iii) 其组合。

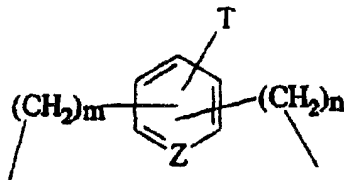
这里使用 Busch 等人在上面引入的 Chemical Reviews 文章中定义的术语“超结构”。

- 10 这里优选的超结构不仅增强母大环的刚性，而且有利于折叠大环，这样它在裂口处与金属配位。合适超结构可为特别简单的，例如连接部分，如可使用下面 1.9 和 1.10 中列举的那些。



1. 9

- 15 其中  $n$  为整数，例如 2 至 8，优选低于 6，通常 2 至 4，或



1. 10

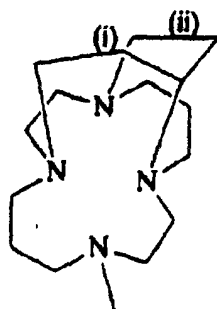
其中  $m$  和  $n$  为 1 至 8，更优选 1 至 3 的整数； $Z$  为  $N$  或  $CH$ ；和  $T$  为相容的取代基，例如  $H$ 、烷基、三烷基铵、卤素、硝基、磺酸酯基等。

- 20 1.10 中的芳环可被饱和环替代，其中在连接入环的  $Z$  中的原子可含  $N$ 、 $O$ 、 $S$  或  $C$ 。

- 25 在不受理论束缚下，据信与无超结构的母大环相比，导致其金属配合物额外动能和/或热力学稳定性的引入大多环配体中的预组织起因于拓扑约束和增强的刚性（损失柔软性）。这里定义的大多环刚性配体及其优选的交联小类（可称为“超级刚性”）将两种固定的预组织源合并。在这里的优选配体中，连接部分和母大环结合形成具有明显“折叠”延伸的配体，该折叠通常大于其中超结构与大平面通常不饱和的

大环连接的很多已知超结构配体中的折叠。例如参见: D.H. Busch, Chemical Reviews, (1993), 93, 847-880. 此外, 这里优选的配体具有很多特殊性能, 包括(1) 它们具有非常高的质子亲和性特征, 如在所谓“质子海绵”中, (2) 它们趋于慢慢与多价过渡金属反应, 该性能与上面(1)结合, 可合成具有某些难以在羟基溶剂中水解的金属离子的配合物; (3) 当它们与这里确定的过渡金属原子配位时, 这些配体导致具有突出的动力学稳定性的配合物, 这样金属离子在破坏普通配体的配合物的条件下仅特别慢地解离; 和(4) 这些配体具有突出的热力学稳定性; 然而, 从过渡金属上解离的配体的异常动力学可使定量该性能的常规平衡测量值消除。

其它适合本发明的可用的但更复杂的超结构包括含另一环(如 1.5) 中的那些超结构。加入大环中的其它桥连超结构包括, 例如 1.4. 相反, 交联超结构意向不到地产生对用于氧化催化剂中的大环配体的实用性的改进。一种优选的交联超结构为 1, 3. 桥连与交联合合的说明性超结构为 1.11:



1.11

在 1.11 中, 连接部分 (i) 为交联的, 而连接部分 (ii) 不是交联的。1.11 优选性低于 1.3.

更一般地, 这里定义的“连接部分”为包括多个原子的共价连接部分, 它具有至少两个与大环共价连接的点并且不形成主环或母体大环的环的一部分。对于另一术语, 除了通过它与母大环连接形成的键外, 连接部分完全处于超结构中。

在本发明优选的实施方案中, 交联大多环通过 4 或 5 个给体原子与同一过渡金属配位, 这些配体包括:

(i) 含 4 或更多个被 2 或 3 个非给体原子的共价键相互分离的给体原

子（这些给体原子中优选至少 3 个，更优选至少 4 个为 N）的有机大环，这些配体中的 2 至 5 个（优选 3 至 4 个，更优选 4 个）与配合物中的同一过渡金属配位；

- (ii) 共价连接有机大环的至少 2 个不相邻给体原子的连接部分，所述共价连接不相邻给体原子是与配合物中的同一过渡金属配位的桥头给体原子，其中所述交联链包括 2 至约 10 个原子（优选交联链选自 2、3 或 4 个非给体原子，以及 4-6 个非给体原子和另一给体原子）。

这里使用的“交联的”或“交联”是指大环的共价络合、对分或“束缚”，其中大环的两个给体原子通过连接部分，例如区别于大环的另一链共价连接，此外优选其中在通过络合、对分或束缚分离的大环的各部分中存在大环的至少一个给体原子（优选 N 原子）。上面的结构 1.4 中不存在交联；交联存在于 1.3 中，其中优选的大环的两个给体原子按这样的方式连接，即在每一对分环中不存在给体原子。当然，只要存在交联，可任选地引入其它类型的桥连，且桥连大环将保持被“交联”的优选性能；参见结构 1.11。因此这里定义的“交联的链”或“交联链”为包括多个原子的高度优选型的连接部分，该连接部分具有至少两个与大环共价连接的点并且不形成原大环（主环）的一部分，此外，该连接部分采用定义术语“交联”中确认的规则与主环连接。

这里使用的与大环中的给体原子有关的术语“相邻”是指在大环内的第一个给体原子与第二个给体原子之间不存在插入的给体原子；在环中所有插入的原子为非给体原子，它们通常为碳原子。这里使用的与大环中的给体原子有关的补充术语“不相邻”是指在涉及的第一给体原子与第二给体原子之间存在至少一个插入的给体原子。在诸如交联四氮杂大环的优选情况下，存在至少一对为桥头原子的不相邻给体原子，和另一非桥头给体原子对。

这里的“桥头”原子是大多环配体的原子，这些原子按这样的方式连接入大环的结构中，即与该原子的每一非给体键为共价单键，并且存在足够的连接称为“桥头”原子的共价单键，这样它形成至少两个环的连接部分，此数值是可通过目测观察未配位配体中的最大数值。

通常，这里的金属漂白催化剂可存在碳桥头原子，它们是碳原子，

然而，重要的是，在某些优选的实施方案中，所有基本的桥头原子为杂原子，所有杂原子为叔原子，此外，它们通过孤对给体各自与金属配位。这里优选的金属过渡金属漂白催化剂必须含至少两个 N 桥头原子，此外它们各自通过孤对给体与金属配位。因此，桥头原子不仅为大环、而且为螯合环的连接部分。

除非另有说明，这里使用的术语“另一给体原子”是指除作为基本大环的大环中所含的给体原子外的给体原子。例如，“另一给体原子”可存在于大环配体的任选外环取代基中或其交联链中。在某些优选的实施方案中，“另一给体原子”仅存在于交联链中。

这里使用的术语“与同一过渡金属配位”用于强调特定给体原子或配体不与两个或更多个不同的金属原子，而仅与一个金属原子配位。

#### 任选的配体

已认识到对于用于本发明中的过渡金属漂白催化剂，为完成配合的金属的配位数，必要时还可任选地将另外的非大多环配体与金属配位。这些配体可具有能够给予金属配合物电子的任何原子数，但优选的任选配体具有 1 至 3 个，优选 1 个配位基。这些配体的例子为  $H_2O$ 、 $ROH$ 、 $NR_3$ 、 $RCN$ 、 $OH^-$ 、 $OOH^-$ 、 $RS^-$ 、 $RO^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $OCN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、有机磷酸盐、有机胂酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐和芳族 N 给体如吡啶、咪唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、嘧啶、三唑和噻唑，其中 R 为 H、任选的取代烷基、任选的取代芳基。优选的过渡金属漂白催化剂包括一种或两种非大多环配体。

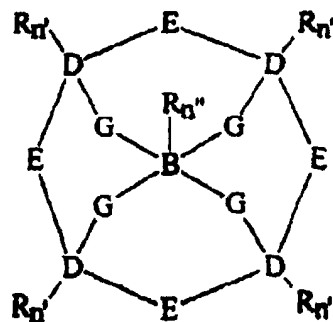
这里使用的术语“非大多环配体”是指例如上面刚刚列举的那些配体，这些配体通常不是形成金属催化剂基本的，且不是交联的大多环。涉及这些非大多环配体的“不是基本的”是指在本发明中按广泛定义，它们可用各种普通的替换配体取代。在很优选的实施方案中在其中金属、大多环配体和非大多环配体最终变为过渡金属漂白催化剂，当所述非大多环被另外的未特别说明的替换配体取代时当然，它们性能上可明显不同。

这里使用的术语“金属催化剂”或“过渡金属漂白催化剂”是指本发明的基本催化剂化合物，且通常与“金属”qualifier 一起使用

(除非从上下文中绝对显而易见). 注意到下面的公开具体涉及任选的催化剂物质. 其中的术语“漂白催化剂”用非限定性指任选的有机(无金属)催化剂物质, 或无基本催化剂的优点的含金属催化剂: 这些任选的物质(例如)包括已知的金属卟啉或含金属的光漂白剂. 这里的其它任选催化物质包括酶.

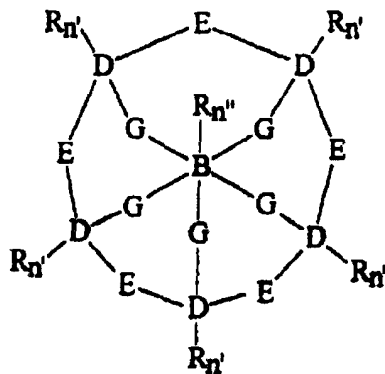
交联大多环配体包括选自如下的交联大多环配体:

(i) 具有 4 或 5 个配位基的通式 (I) 的交联大多环配体:



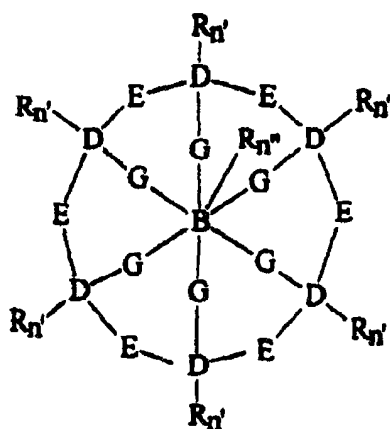
( I );

10 (ii) 具有 5 或 6 个配位基的通式 (II) 的交联大多环配体:



( II );

(iii) 具有 6 或 7 个配位基的通式 (III) 的交联大多环配体:



( III );

其中在这些通式中:

-各“E”为  $(CR_n)_a-X-(CR_n)_{a'}$  部分, 其中-X-选自 O、S、NR 和 P 或共价键, X 优选为共价键, 对于各 E,  $a+a'$  的总和独立地选自 1 至 5, 更优选 2 和 3;

-各“G”为  $(CR_n)_b$  部分;

-各“R”独立地选自 H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基(例如苄基)、和杂芳基, 或两个或多个 R 共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环;

-各“D”为独立地选自 N、O、S 和 P 的给体原子, 和至少两个 D 原子为与过渡金属配位的桥头给体原子(在优选的实施方案中, 标记为 D 的所有给体原子为与过渡金属配位的给体原子, 与结构中的杂原子相反, 该杂原子不在 D 中, 如可存在于 E 中的那些; 非 D 杂原子可为非配位的, 且在优选的实施方案中都是非配位的);

-“B”为碳原子或“D”给体原子, 或环烷基或杂环;

-各“n”为独立地选自 1 和 2 的整数, 完成共价键合 R 部分的碳原子的价态;

-各“n'”为独立地选自 0 和 1 的整数, 完成共价键合 R 部分的 D 给体原子的价态;

-各“n''”为独立地选自 0、1 和 2 的整数, 完成共价键合 R 部分的 B 原子的价态;

-各“a”和“a'”为独立地选自 0-5 的整数, 优选  $a+a'$  等于 2 或 3, 其中在通式(I)的配体中所有“a”加“a'”的总和在约 6 (优选



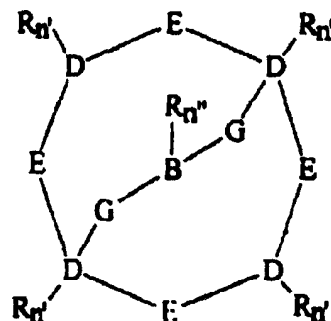
8) 至约 12 范围内, 通式(II)的配体中所有“a”加“a'”的总和在约 8 (优选 10) 至约 15 的范围内, 通式(III)的配体中所有“a”加“a'”的总和在约 10 (优选 12) 至约 18 的范围内;

5 各“b”为独立地选自 0-9, 优选 0-5 的整数, 或在任一上述通式中, 不存在自任一 D 与 B 原子共价键合的一个或多个  $(CR_n)_b$  部分, 只要至少两个  $(CR_n)_b$  将两个 D 给体原子与通式中的 B 原子键合即可, 和所有“b”的总和在约 1 至约 5 的范围内。

10 优选的是其中在交联大多环配体中 D 和 B 选自 N 和 O, 优选所有 D 都为 N 的过渡金属漂白催化剂。同样优选的是其中在交联大多环配体中所有“a”独立地选自整数 2 和 3, 所有 X 选自共价键, 所有“a'”都为 0, 和所有“b”独立地选自 0、1 和 2。四配位基和五配位基交联大多环配体是最优选的。

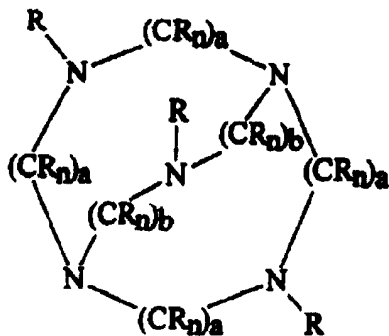
15 除非另有说明, 这里涉及配位基的或在“大多环具有 4 个配位基”中的俗语是指配体具有如下特征: 即, 当与金属配位时能够形成形成配体键的最大数。该配体称为“四配位基”。类似地, 含各自具有一个孤对的五个氮原子的大多环称为“五配位基”。本发明包括其中大多环刚性配体在所述过渡金属催化剂配合物中显示其完全配位性的漂白组合物; 本发明还包括可形成的任何等同物, 例如若一个或多个给体点不直接与金属配位。例如当五配位基配体通过四个给体原子与过渡金  
20 属配位和一个给体原子被质子化时, 会出现这种情况。

优选的是含金属催化剂 (其中交联大多环配体为双环配体) 的漂白组合物; 优选交联大多环配体为具有如下式的通式 (I) 的大多环部分:

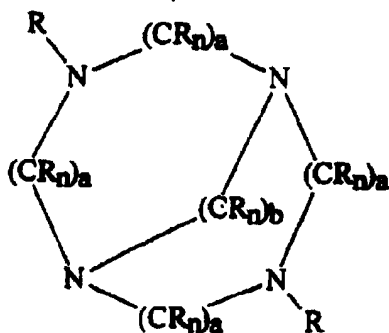


25 其中各“a”独立地选自整数 2 或 3, 各“b”独立地选自整数 0、1 和 2。

进一步优选的是选自如下通式的交联大多环配体:



( I ), 和



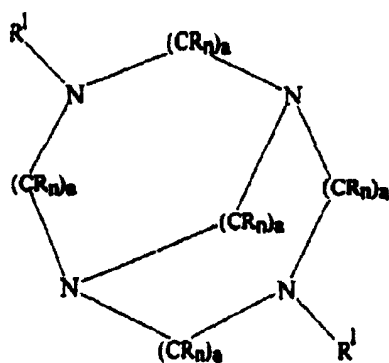
( II ),

5

其中在这些通式中:

- 各“R”独立地选自 H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基, 或两个或多个 R 共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基、或杂环烷基环;
- 10 -各“n”为独立地选自 0、1 和 2 的整数, 完成共价键合 R 部分的碳原子的价态;
- 各“b”为独立地选自 2 和 3 的整数,
- 各“a”为独立地选自 2 和 3 的整数.

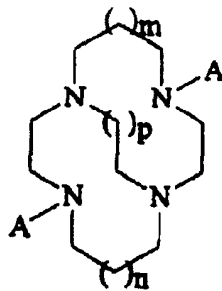
进一步优选的是具有如下通式的交联大多环配体:



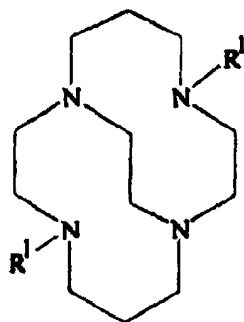
其中在该通式中:

- 各“n”为独立地选自1和2的整数,完成共价键合R部分的碳原子的价态;
- 5 -各“R”和“R<sup>1</sup>”独立地选自H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基,或R和/或R<sup>1</sup>共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基或杂环烷基环,其中优选所有R为氢和R<sup>1</sup>独立地选自直链或支化的取代或未取代C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、链烯基或链炔基;
- 各“a”为独立地选自2或3的整数;
- 10 -优选交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

用于本发明组合物和方法的过渡金属配合物的另一优选小类包括具有如下通式的配体的Mn(II)、Fe(II)和Cr(II)配合物:

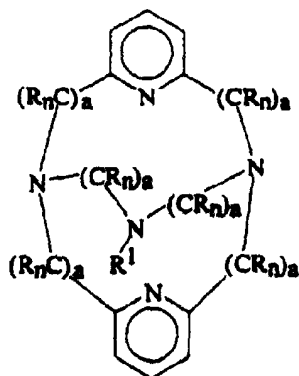


- 15 其中m和n为0至2的整数,p为1至6的整数,优选m和n都为0或都为1(优选都为1),或m为0和n为至少1;和p为1;A为优选无芳族结构的非氢部分;更特别地各A可独立地变化并优选选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>烷基,A部分的一个但不是两个为苄基,和其组合。在该配合物中,一个A为甲基,一个A为苄基。
- 20 这一小类包括具有如下通式的优选交联大多环配体:



其中在该通式中，“R<sup>1</sup>”独立地选自H，和直链或支化的取代或未取代 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基，链烯基或链炔基；和优选大多环中所有氮原子都与过渡金属配位。

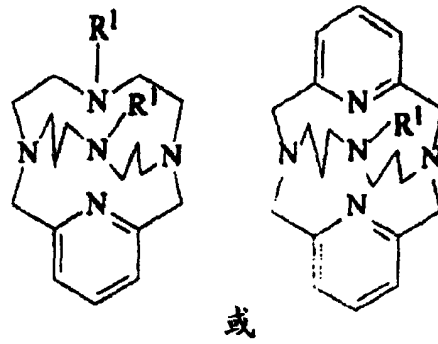
- 5 具有如下通式的交联大多环配体也是优选的：



其中在该通式中：

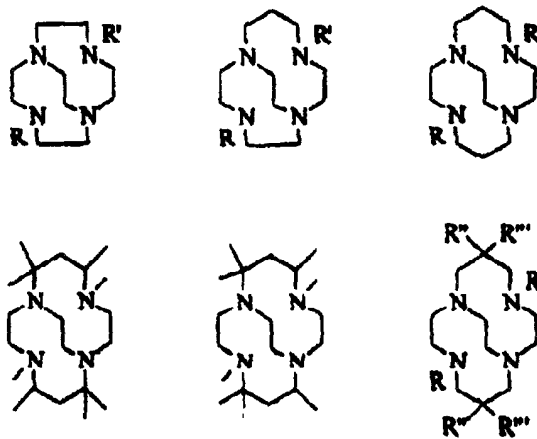
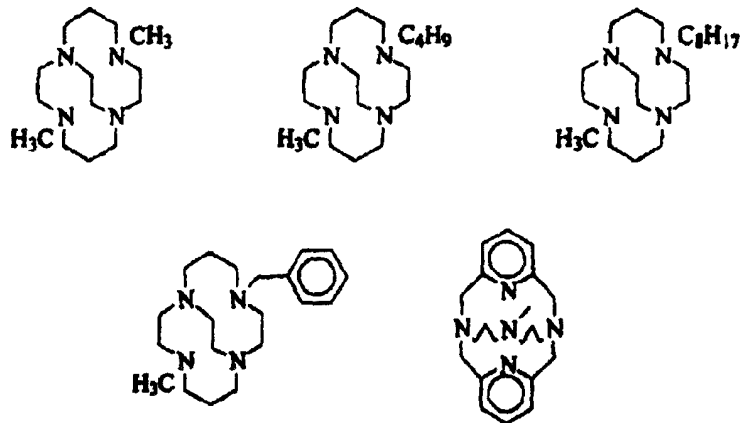
- 各“n”为独立地选自1和2的整数，完成共价键合R部分的碳原子的价态；
- 10 -各“R”和“R<sup>1</sup>”独立地选自H、烷基、链烯基、链炔基、芳基、烷芳基和杂芳基，或R和/或R<sup>1</sup>共价键合形成芳族、杂芳族、环烷基或杂环烷基环，其中优选所有R为氢和R<sup>1</sup>独立地选自直链或支化的取代或未取代 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、链烯基或链炔基；
- 各“a”为独立地选自2或3的整数；
- 15 -优选交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

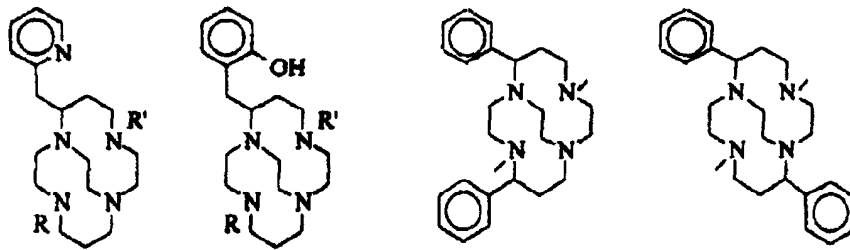
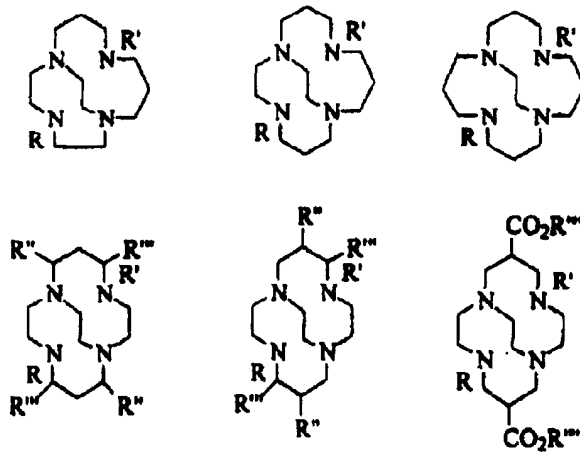
这些大多环配体包括具有如下通式的优选交联大多环配体：



其中在这些通式中： $R^1$  独立地选自 H、或优选直链或支化的取代或未取代  $C_1-C_{20}$  烷基、链烯基或链炔基；和优选交联大多环中的所有氮原子与过渡金属配位。

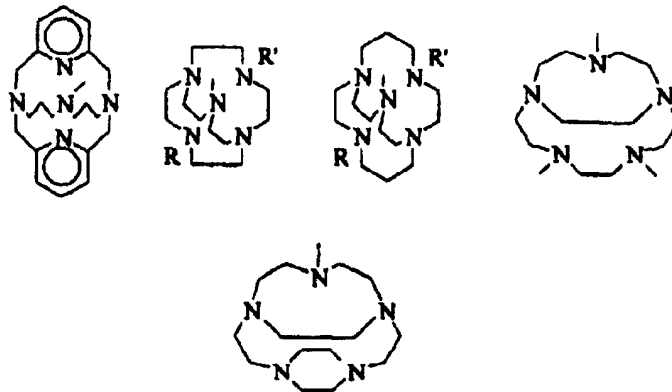
5 本发明具有很多变化和替换的实施方案，这些实施方案不离开本发明的精神和范围。因此，在本发明组合物中，大多环配体可被如下任一配体替代





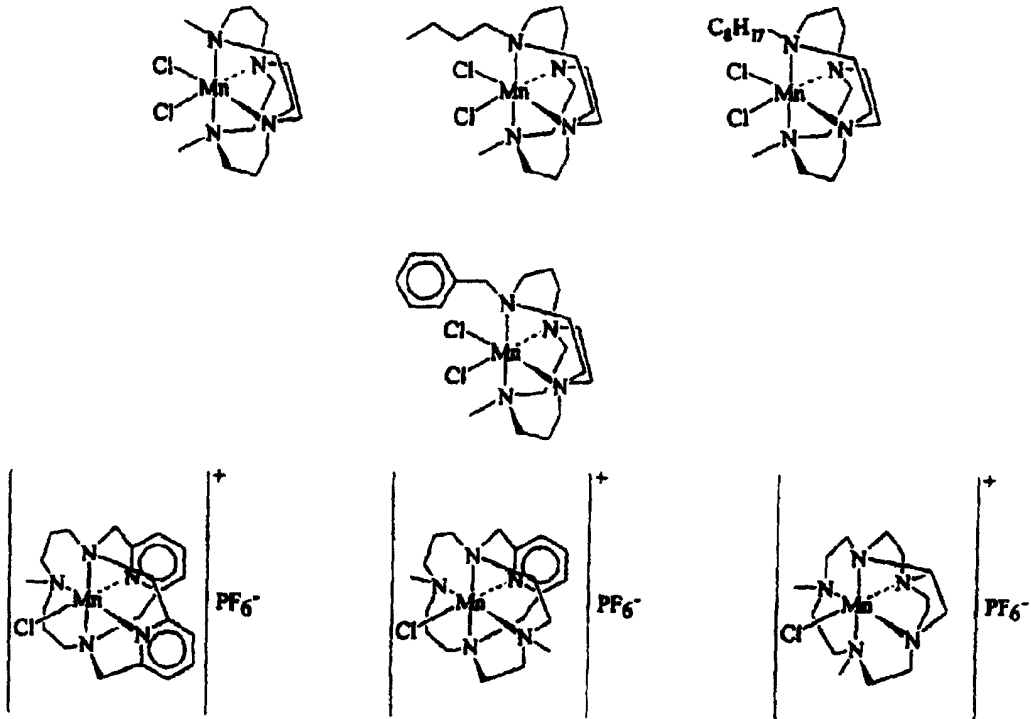
在上述通式中，各 R、R'、R''、R'''部分可为甲基、乙基或丙基（注意在上述通式中，与某一氮原子连接的短笔划为甲基基团的另一表示法）。

- 5 尽管上述结构式涉及四氮杂衍生物（4个给体氮原子），但本发明的配体和相应的配合物也可由如下通式之一制备：

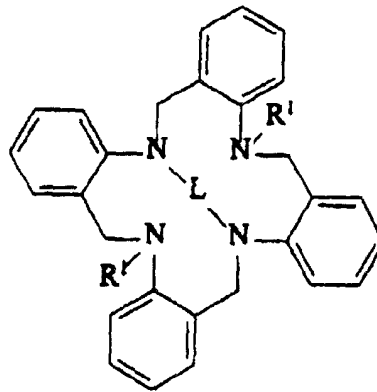


- 10 此外，仅使用一个单有机大多环，优选 cyclam 的交联衍生物，可制备本发明的各种漂白催化剂化合物；这些化合物中数种据信为新的化合物。cyclam 衍生的和非 cyclam 衍生的交联类型的优选过渡金属

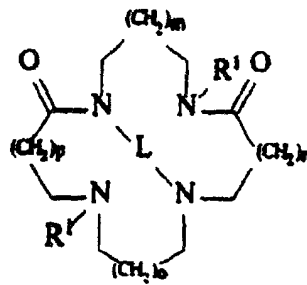
催化剂列举 (但不限于) 如下:



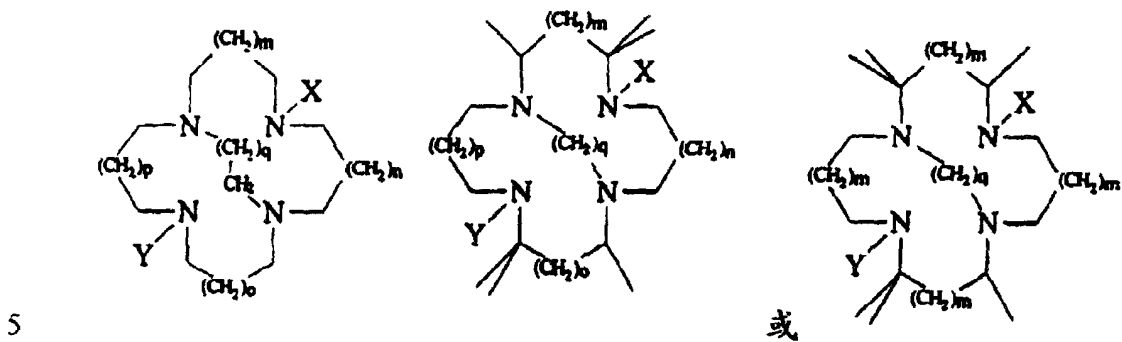
在本发明的其它实施方案中, 上面定义的金属与如下任一配体的过渡金属配合物, 如 Mn、Fe 或 Cr 配合物, 特别是 (II) 和/或 (III) 氧化态配合物还包括:



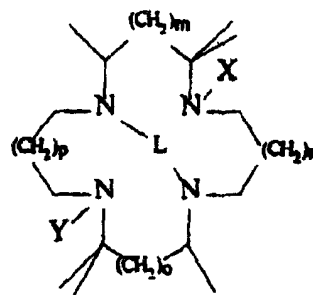
其中  $R^1$  独立地选自 H (优选非 H)、和直链或支化的取代或未取代  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、链烯基或链炔基, L 为这里给出的任一连接部分, 例如 1.9 或 1.10;



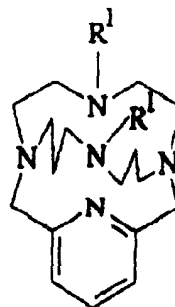
其中  $R^1$  为上面定义的;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  可独立地变化, 并可为 0 或正整数, 且可在  $m+n+o+p$  为 0 至 8 条件下独立地变化,  $L$  为这里定义的任一连接部分;



其中  $X$  和  $Y$  可为上面定义的任一  $R^1$ ,  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  为上面定义的,  $q$  为整数, 优选 1 至 4; 或更通常:



10 其中  $L$  为这里的任一连接部分,  $X$  和  $Y$  可为上面定义的任一  $R^1$ ,  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  为上面定义的, 此外, 另一可用配体为:



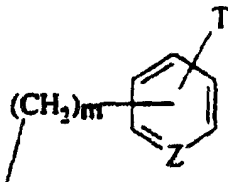
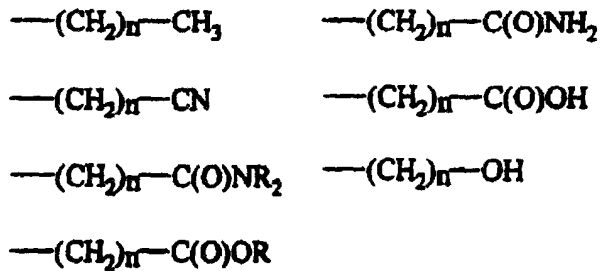


其中  $R^1$  为上面定义的任何  $R^1$  部分。

### 侧基部分

除了  $R^1$  外或作为  $R^1$  的替换物，大多环刚性配体和相应过渡金属配合物及这里的组合物还可包括一种或多种侧基。这些侧基部分非限制性列举如下：

5



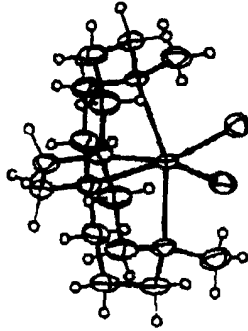
其中  $R$  为（例如） $C1-C12$  烷基，更通常  $C1-C4$  烷基， $Z$  和  $T$  为 1.10 中定义的。例如若需要调节催化剂在特定溶剂中的溶解性，可用侧基部分。

10 此外，上述任一高刚性、交联大多环配体与上述任一金属的配合物同样在本发明范围内。

其中过渡金属选自锰和铁，最优选锰的催化剂是优选的。其中过渡金属漂白催化剂中过渡金属与大多环配体的摩尔比为 1:1 的催化剂也是优选的。和更优选的其中催化剂每一过渡金属漂白催化剂配合物  
15 仅包括一种金属。进一步优选的金属漂白催化剂为单金属、单核配合物。上述术语“单金属、单核配合物”这里用于指基本过渡金属漂白催化剂化合物，以确定和区别每摩尔化合物仅含一个金属原子和每摩尔交联大多环配体仅含一个金属原子的优选化合物类。

20 优选的过渡金属漂白催化剂还有其中交联大多环配体中至少四个给体原子，优选至少四个氮给体原子中至少两个与同一过渡金属形成  $180\pm 50^\circ$  顶键角，和其中两个形成至少一个  $90\pm 20^\circ$  的平伏角的那些催化剂。这些催化剂优选具有总共四或五个氮给体原子，还具有选自

变形八面体（包括倒三角棱形和通常的四面体变形）和变形三角棱形的配位几何构型，和优选其中另一交联大多环配体为折叠构型（例如描述于 Hancock and Martell, Chem. Rev., 1989, 89, p1894 中的）。交联大多环配体在过渡金属配合物中的折叠构型进一步说明如下：



5

这种催化剂为下面实施例 1 中的配合物。中心原子为 Mn；右面的两个配体氯；Bcyclam 配体占据变形八面体结构的左面。该配合物含  $158^\circ$  的 N-Mn-N 角（引入的两个给体原子处于“轴”位置）；相应的平面内的氮给体原子的 N-Mn-N 与两个氯配体的角为  $83.2^\circ$ 。

10 此外，这里的优选合成洗衣或清洁组合物含大多环配体的过渡金属配合物，其中对于折叠配体存在更大的能量优选性，这不同于“展开的”和/或“平面”或“扁平”构型。为了对比，不利的构型为例如 Hancock 和 Martell, Chemical Reviews, (1989), 89, 1894 页（见图 18）中（这里作为参考引入）给出的任一反式结构。

15 考虑到上述配位描述，本发明包括含过渡金属漂白催化剂，特别是基于 Mn(II) 或 Mn(III)，或相应 Fe(II) 或 Fe(III) 或 Cr(II) 的过渡金属催化剂的漂白组合物，其中大多环刚性配体中的两个给体原子相互占据配位几何构型的反位，和大多环刚性配体中至少两个给体原子，优选至少两个 N 给体原子占据配位几何构型的顺式等距离位置，  
20 特别包括其中存在上述基本变形的情况。

本发明可进一步包括其中不对称位置数可广泛变化的过渡金属漂白催化剂；因此对于任何立体化学活性位可包括 S-和 R-绝对构型。也包括其它同分异构类型，如几何同分异构类型。该过渡金属漂白催化剂可进一步包括几何或立体异构体的混合物。

25

### 纯化催化剂

通常，过渡金属漂白催化剂的纯态可变化，只要任何不纯物，如合成副产品、游离配体、未反应的过渡金属盐、胶体有机或无机颗粒等的存在量基本上不降低过渡金属漂白催化剂的效用即可。已发现本发明的优选实施方案包括其中过渡金属漂白催化剂通过任何合适方式纯化的那些，这样它不过度消耗可得氧(AvO)。过量AvO消耗定义为包括漂白、氧化或催化溶液的AvO量在20-40℃下随时间成指数降低的任何情况。这里优选的过渡金属漂白催化剂(无论是否纯化)，当在温度约40℃下倒入pH约9的稀释水缓冲碱性溶液(碳酸盐/碳酸氢盐缓冲溶液)中时，具有随时间相对稳定地降低AvO量；在优选的情况下，该降低的速率是线性的或近似线性的。在优选的实施方案中，通过%AvO与时间(单位sec.)图的斜率(以下称为“AvO斜率”)得到的40℃时的AvO消耗速率为约-0.0050至约-0.0500，更优选-0.0100至约-0.0200。因此，本发明的优选Mn(II)漂白催化剂具有AvO斜率约-0.0140至约-0.0182；相反，不太优选的过渡金属漂白催化剂具有AvO斜率-0.0286。

这里测定在过渡金属漂白催化剂水溶液中AvO消耗的优选方法包括公知的碘测量法或其变种，例如通常用于过氧化氢的方法。例如，参见，有机过氧化物，Vol. 2., D. Swern(编著)，Wiley-Interscience, New York, 1971, 例如585页的表和其中的参考文献，包括P.D. Bartlett和R. Altscul, 美国化学会志, 67, 812 (1945)和W.E. Cass, 美国化学会志., 68, 1976 (1946)。可使用促进剂如钼酸铵。这里使用的通常方法是制备催化剂和过氧化氢在温和碱性缓冲剂，如碳酸盐/碳酸氢盐中的pH 9的水溶液，并通过周期性取出等量水溶液监测过氧化氢的消耗量，将该溶液通过用冰醋酸(优选通过(冰)冷却)酸化，以“停止”过氧化氢进一步降低。这些等量溶液通过将该等量溶液与碘化钾反应任选地但某些时候优选用钼酸铵(特别是低不纯钼酸盐，例如参见US 5,596,701)促使反应完成，接着用硫代硫酸钠回滴，进行分析。可使用其它变化分析方法，例如量热法，电位缓冲法(Ishibashi等人, Anal. Chim. Acta (1992), 261 (1-2), 405-10页)或过氧化氢光度测定法(EP 485,00 A2, 1992年5月13日)。还可使用各种允许在有或无本发明过渡金属漂白催化剂存在下分级测定过乙酸和过氧化氢的方法；例如，参见JP 92-303215,

1992年10月16日。

在本发明另一实施方案中，包括含过渡金属漂白催化剂的洗衣和清洁组合物，该催化剂已纯化至相对于未处理催化剂具有的微分  $AvO$  损失降低量至少约 10%（这里单位是无量纲，因为它们表示已处理过渡金属漂白催化剂的  $AvO$  斜率与未处理过渡金属漂白催化剂的  $AvO$  斜率的比例- $AvO$  的有效比例）。在其它术语中， $AvO$  斜率通过纯化改进，由此使其处于上述优选范围内。

在本发明另一实施方案中，已确定两种方法对改进合成的过渡金属漂白催化剂加入洗衣和清洁产品中或对于其它可用氧化催化剂应用的合适性特别有效。

该方法之一为具有一通过用芳烃溶剂萃取固体形式的漂白催化剂处理已制备的过渡金属漂白催化剂的步骤的任一方法：合适的溶剂在使用条件下具有氧化稳定性，并包括苯和甲苯，优选甲苯。令人吃惊地，甲苯萃取可适当改进  $AvO$  斜率（见上面的公开）。

可用于改进过渡金属漂白催化剂的  $AvO$  斜率的另一方法用合适过滤设备过滤其溶液以除去小的或胶态颗粒。合适的设备包括使用微孔过滤器；离心过滤；或胶态固体凝聚。

更详细地，这里纯化过渡金属漂白催化剂的全部工艺可包括：

- (a) 将已制备的过渡金属漂白催化剂溶于热乙腈中；
- 20 (b) 将所得热溶液在约 70°C 下通过玻璃微纤维（例如购自 Whatman 的玻璃微孔过滤纸）过滤；
- (c) 若需要，将第一次过滤液通过 0.2  $\mu\text{m}$  膜（例如购自 Millipore 0.2  $\mu\text{m}$  过滤器），或离心，由此除去胶态颗粒；
- (d) 将第二次过滤液蒸发至干燥；
- 25 (e) 用甲苯将步骤(d)的固体洗涤 5 次，甲苯的用量为漂白催化剂固体体积的两倍；
- (f) 干燥步骤(e)的产品。

可用于与芳烃溶剂洗涤和/或除去细颗粒的任何常规组合中的另一步骤是重结晶。例如，可用热乙腈进行氯化  $\text{Mn(II)Bcyclam}$  过渡金属漂白催化剂重结晶。重结晶有缺点，例如有时很昂贵。

30 本发明具有很多替换实施方案和分支。例如在洗衣洗涤剂或洗衣洗涤剂添加剂领域，本发明包括所有形式的含漂白剂或漂白添加剂组

合物，包括（例如）含过硼酸钠和/或过碳酸钠和/或预形成过酸衍生物如 OXONE 作为主氧化剂、本发明的过渡金属催化剂、漂白活化剂如四乙酰基乙二胺或类似化合物（有或无壬酰氧基苯磺酸钠盐）等的全配制重垢颗粒洗涤剂。

- 5 其它合适的组合物形式包括洗衣漂白添加剂粉末、颗粒、或片形自动洗衣机洗涤剂、擦洗粉和洗浴用清洁剂。在固体形式的组合物中，催化剂体系可无溶剂（水）- 这可由使用者与要清洗（或含要氧化的污物）的基材（污染表面）一起加入。

- 本发明的其它合适实施方案包括牙膏组合物或托牙洗涤组合物。
- 10 其中加入过渡金属配合物的合适组合物可包括含稳定过碳酸钠的牙膏组合物（例如参见 US 5, 424, 060）和 US 5, 476, 607 的托牙洗剂（衍生自含无水过硼酸、一水合过硼酸和润滑剂的预造粒压缩混合物、单过硫酸盐、未造粒一水合过硼酸盐、蛋白酶和螯合剂的混合物，尽管无酶组合物也是有效的）。可将赋形剂、助洗剂、着色剂、香料和表面活性剂任选地加入这些组合物中。这些助剂具有预定用途的添加剂特征。RE32, 771 描述了另一种托牙洗涤组合物，在该组合物中可有利地加入本发明的过渡金属催化剂。因此，通过（例如）约 0.00001% 至约 0.1% 的本发明过渡金属催化剂的简单掺混物，确保该清洁组合物特别适合压成片剂形式；该组合物还包括磷酸盐、改进的过硼酸盐混
- 15 合物，其中改进之处包括按清洁组合物总重量计约 50% 至约 70% 的无水过硼酸盐和一水合过硼酸盐的掺混物，其中该掺混物包括至少 20 wt % 的无水过硼酸盐（按清洁组合物的总重量计），所述掺混物具有一部分以与约 0.01% 至约 0.70 wt % 的聚氟烃的压实粒料混合物（按掺混物计）形式存在，螯合剂的存在量大于约 10% 至约 50wt %，组合物总重
- 20 重计，所述清洁组合物当溶于水溶液中时能够在浸泡五分中或更少时间后清洁污染表面，并且与现有技术相比对溶液经崩解的透明度和清洗效果产生显著的改进。当然，托牙清洁组合物不需要扩大这些组合物的复杂性，助剂对于提供催化氧化不是基本的，如若需要，可省去氟化聚合物。

- 30 在另一非限制性示例中，本发明的过渡金属催化剂可加入包括单过邻苯二甲酸盐，例如其镁盐的起泡牙托清洁组合物中，和/或加入 US 4, 490, 269（这里作为参考引入）的组合物中。优选的托牙清洗组合

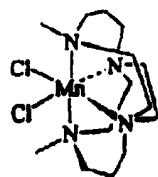
物包括具有片状形式的那些，其中片状组合物的特征在于其活性氧含量为约 100 至约 200 mg/每片；且该组合物具有在经过 6 小时或更长时间内香味保留量大于约 50%。对于与香味保持有关的更详细细节可参见 US 5, 486, 304 (这里作为参考引入)。

- 5 本发明的优点和益处包括清洁组合物，该组合物与未选用过渡金属漂白催化剂的组合物相比具有优异的漂白性能。该漂白优异性通过用非常低量的过渡金属漂白催化剂获得。本发明包括特别适用于织物洗涤、在反复洗涤中具有低的损害织物的趋势的实施方案。同时可确保其它很多优点：例如，若需要，该组合物在剧烈清洗耐久硬表面，
- 10 如烤箱内表面，或具有难以除去的油污膜的厨房表面中能具有更大的攻击性。这些组合物可与“预处理”方式使用，例如使厨房或浴室内的污物变疏松；或以“全力洗涤”方式使用，例如以全配制重垢洗衣洗涤剂粒料形式使用。此外，除了漂白和/或除污物优点外，本发明组合物的其它优点包括其改进从洗衣织物至厨房吊顶和浴室瓷砖的表面
- 15 卫生条件的效率。没有受理论限制下，据信这些组合物可有助于控制或杀灭各种微生物，包括细菌、病毒、亚病毒颗粒和霉菌；以及破坏有害的无活性蛋白质和/或肽如某些毒素。

这里可使用的过渡金属漂白催化剂可通过任何常规路线合成。然而，下面非限制性地详细给出具体的合成方法。

20

### 实施例 1--合成 $[\text{Mn}(\text{Bcyclam})\text{Cl}_2]$



#### (a) 方法 I

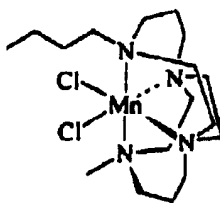
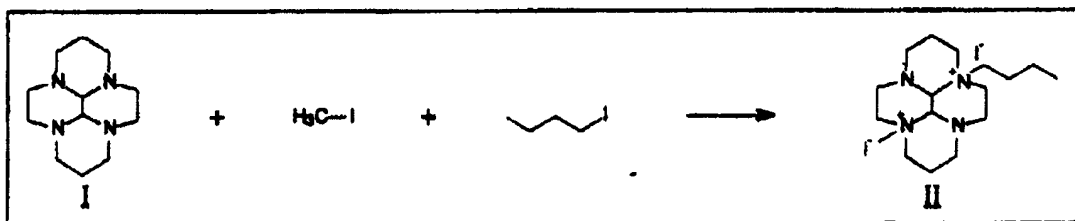
- 25 “Bcyclam” (5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6.6.2]十二烷) 通过 G. R. Weisman 等人描述的合成方法制备 (美国化学会志, (1990), 112, 8604 页)。将 Bcyclam (1.00g, 3.93 mmol) 溶于干燥  $\text{CH}_3\text{CN}$  (35 mL, 从  $\text{CaH}_2$  中蒸馏)。将该溶液在 15 mm 下抽真空直至  $\text{CH}_3\text{CN}$  开始沸腾。然后将该烧瓶用 Ar 使其处于大气压。将该脱气步骤

重复4次。在Ar下加入Mn(吡啶)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.12 g, 3.93 mmol) (按照H. T. Witteveen等的 J. Inorg. Nucl. Chem., (1974), 36, 1535页文献方法合成的)。该浑浊反应溶液慢慢开始变黑。在室温下搅拌过夜后, 该反应开始变为带有悬浮细颗粒的深棕色。将该反应液用0.2μ  
5 过滤器过滤。该滤液为浅黄褐色。将该滤液用旋转蒸发器蒸发至干燥。在0.05 mm下在室温下干燥过夜后, 收集1.35 g灰白色固体产品, 收率90%。元素分析: % Mn, 14.45; % C, 44.22; % H, 7.95; 理论分析[Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub>], MnC<sub>14</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, MW=380.26。测定值: % Mn, 14.98; % C, 44.48; % H, 7.86; 离子喷射质谱显示在354 mu处出现一个主峰,  
10 相当于[Mn(Bcyclam)(甲酸盐)]<sup>+</sup>。

(b) 方法 II

将按照与上面相同的方法制备的新蒸馏 Bcyclam (25.00 g, 0.0984 mol)溶于干燥的CH<sub>3</sub>CN (900 mL, 从CaH<sub>2</sub>中蒸馏)。将该溶液  
15 在15 mm下抽真空直至CH<sub>3</sub>CN开始沸腾。然后将该烧瓶用Ar使其处于大气压。将该脱气步骤重复4次。在Ar下加入MnCl<sub>2</sub> (11.25 g, 0.0894 mmol)。该浑浊反应溶液立即变黑。在回流下搅拌4小时后, 该反应开始变为带有悬浮细颗粒的深棕色。将该反应液在干燥条件下用0.2μ  
20 过滤器过滤。该滤液为浅黄褐色。将该滤液用旋转蒸发器蒸发至干燥, 在0.05mm下在室温干燥过夜所得的黄褐色固体。将该固体悬浮于甲苯(100 mL)中并加热回流。荡出甲苯并用另外100 mL甲苯重复此过程。用旋转蒸发器除去平衡量的甲苯。在0.05 mm下在室温下干燥过夜后, 收集31.75 g淡蓝色固体产品, 收率93.5%。元素分析: % Mn, 14.45; % C, 44.22; % H, 7.95; % N, 14.73; % Cl, 18.65; 理论分析  
25 [Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub>], MnC<sub>14</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, MW=380.26。测定值: % Mn, 14.69; % C, 44.69; % H, 7.99; % N, 14.78, % Cl, 18.90 (Karl Fisher Water, 0.68%)。离子喷射质谱显示在354 mu处出现一个主峰, 相当于[Mn(Bcyclam)(甲酸盐)]<sup>+</sup>。

30 实施例 2, 合成[Mn(C<sub>4</sub>-Bcyclam)Cl<sub>2</sub>] 其中 C<sub>4</sub>-Bcyclam =5-正丁基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

(a) C<sub>4</sub>-Bcyclam 合成

5 四环加合物 I 通过 H. Yamamoto 和 K. Maruoka 的美国化学会志, (1981), 103, 4194 页) 文献方法制备. 将 I (3.00 g, 13.5 mmol) 溶于干燥的 CH<sub>3</sub>CN (50 mL, 从 CaH<sub>2</sub> 中蒸馏). 将 1-碘代丁烷 (24.84 g, 135 mmol) 在 Ar 下加入搅拌溶液中. 将该溶液在室温下搅拌 5 天. 加入 4-碘丁烷 (12.42 g, 67.5 mmol) 并将溶液在 RT 下再搅拌 5 天. 在  
10 这些条件下, 通过 <sup>13</sup>C-NMR 证明, I 已被 1-碘代丁烷完全单烷基化. 加入甲基碘 (26.5 g, 187 mmol) 并将该溶液在室温下再搅拌 5 天. 将该反应溶液用 Whatman #4 纸进行真空过滤. 收集白色固体 II (6.05 g, 82%)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 16.3, 21.3, 21.6, 22.5, 25.8, 49.2, 49.4, 50.1,  
15 51.4, 52.6, 53.9, 54.1, 62.3, 63.5, 67.9, 79.1, 79.2 ppm. 电子喷射质谱 (MH<sup>+</sup>/2, 147).

将 II (6.00g, 11.0 mmol) 溶于 95% 乙醇 (500 mL) 中. 加入硼氢化钠 (11.0g, 290mmole), 该反应溶液变为乳白色. 将反应液在 Ar 下搅拌三天. 将盐酸 (100 mL, 浓的) 在 1 小时内慢慢滴加入反应  
20 混合物中. 将该反应混合物用旋转蒸发器蒸发至干燥. 将白色残余物溶于氢氧化钠 (500 mL, 1.00N) 中. 将该溶液用甲苯 (2 x 150 mL) 萃取. 将甲苯层合并并用硫酸钠干燥. 过滤除去硫酸钠后, 将甲苯用旋转蒸发器蒸发至干燥. 将所得油在室温和真空 (0.05 mm) 下干燥过夜. 得到 2.95 g, 90% 无色油. 将该油用一短路程蒸馏容器 (蒸馏头  
25 温度 115℃, 在 0.05 mm 下) 蒸馏. 产量: 2.00 g. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)

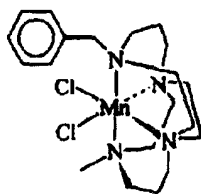


14.0, 20.6, 27.2, 27.7, 30.5, 32.5, 51.2, 51.4, 54.1, 54.7, 55.1, 55.8, 56.1, 56.5, 57.9, 58.0, 59.9 ppm. 质谱( $MH^+$ , 297).

(b) 合成  $[Mn(C_4\text{-Bcyclam})Cl_2]$

5 将  $C_4\text{-Bcyclam}$  (2.00 g, 6.76 mmol) 在干燥的  $CH_3CN$  (75 mL, 从  $CaH_2$  中蒸馏) 中成浆。将该溶液在 15 mm 下抽真空直至  $CH_3CN$  开始沸腾。然后将该烧瓶用 Ar 使其处于大气压。将该脱气步骤重复 4 次。在 Ar 下加入  $MnCl_2$  (0.81 g, 6.43 mmol)。该棕黄色浑浊反应溶液立即变黑。在回流下搅拌 4 小时后, 该反应溶液开始变为带有悬浮细颗粒的深棕色。将  
10 该反应液在干燥条件下用  $0.2\mu$  过滤器过滤。该滤液为浅黄褐色。将该滤液用旋转分离器蒸发至干燥。将得到的白色固体悬浮于甲苯 (50 mL) 中并加热回流。滗出甲苯并用另外 100 mL 甲苯重复此过程。用旋转蒸发器除去平衡量的甲苯。在 0.05 mm 下在室温下干燥过夜后, 收集 2.4 g 淡蓝色固体产品, 收率 88%。离子喷射质谱显示在 396 mu  
15 处出现一个主峰, 相当于  $[Mn(C_4\text{-Bcyclam})(\text{甲酸盐})]^+$ 。

实施例 3 合成  $[Mn(\text{Bz-Bcyclam})Cl_2]$ , 其中  $\text{Bz-Bcyclam}$   
= 5-苄基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷



20

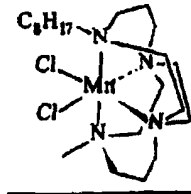
(a)  $\text{Bz-Bcyclam}$  合成

该配体按类似于上述实施例 2 (a) 中描述的  $C_4\text{-Bcyclam}$  合成法合成, 不同的是用苄基溴代替 1-碘代丁烷。  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ) 27.6, 28.4, 43.0, 52.1, 52.2, 54.4, 55.6, 56.4, 56.5, 56.9, 57.3, 57.8,  
25 60.2, 60.3, 126.7, 128.0, 129.1, 141.0 ppm. 质谱( $MH^+$ , 331).

(b)  $[Mn(\text{Bz-Bcyclam})Cl_2]$  合成

该配合物按类似于实施例 2 (b) 描述的  $[Mn(C_4\text{-Bcyclam})Cl_2]$  合成法制备。不同的是用  $\text{Bz-Bcyclam}$  代替  $C_4\text{-Bcyclam}$ 。离子喷射质谱显示在 430 mu 处出现一个主峰, 相当于  $[Mn(\text{Bz-Bcyclam})(\text{甲酸盐})]^+$ 。

**实施例 4 合成  $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$ , 其中  $\text{C}_8\text{-Bcyclam}$   
= 5-正辛基-12-甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷**



5

(a)  $\text{C}_8\text{-Bcyclam}$  合成

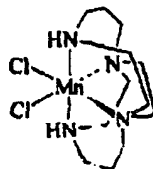
该配体按类似于上述实施例 2 (a) 中描述的  $\text{C}_4\text{-Bcyclam}$  合成法合成, 不同的是用 1-碘代辛烷代替 1-碘代丁烷。质谱 ( $\text{MH}^+$ , 353)。

(b)  $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$  合成

10 该配合物按类似于实施例 2 (b) 描述的  $[\text{Mn}(\text{C}_4\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$  合成法制备。不同的是用  $\text{C}_8\text{-Bcyclam}$  代替  $\text{C}_4\text{-Bcyclam}$ 。离子喷射质谱显示在 452 mu 处出现一个主峰, 相当于  $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{-Bcyclam})(\text{甲酸盐})]^+$ 。

**实施例 5 合成  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$ , 其中  $\text{H}_2\text{-Bcyclam}$   
= 1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷**

15



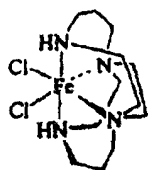
20  $\text{H}_2\text{-Bcyclam}$  按照类似于上面描述的  $\text{C}_4\text{-Bcyclam}$  合成法合成, 不同的是用苄基溴代替 1-碘代丁烷和甲基碘。将苄基通过催化氢化除去。因此, 将所得 5, 12-双苄基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6. 6. 2]十六烷和活性炭上的 10% Pd 溶于 85% 乙酸中。将该溶液在室温下在 1 atm 氢气下搅拌。将该溶液在真空下经 0.2  $\mu$  过滤。用旋转蒸发器蒸发溶剂后, 获得无色油状产品。收率 90%。

该 Mn 配合物按照类似于实施例 1 (b) 中描述的  $[\text{Mn}(\text{Bcyclam})\text{Cl}_2]$  方法合成。不同的是用  $\text{H}_2\text{-Bcyclam}$  代替 Bcyclam。

25 元素分析: % C, 40.92; % H, 7.44; 理论分析  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{MnC}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_2$ , MW= 352. 2. 测定值: % C, 41.00; % H,

7.60; %N, 15.80. FAB+质谱显示在 317 mu 处出现一个主峰, 相当于  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}]^+$ , 和在 352mu 处的另一小峰, 相当于  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]^+$ .

5 实施例 6 合成  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$ , 其中  $\text{H}_2\text{-Bcyclam}$   
= 1, 5, 8, 12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷



10 该 Fe 配合物按照类似于实施例 5 中的  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$  合成方法制备. 不同的是用无水  $\text{FeCl}_2$  代替  $\text{MnCl}_2$ .

元素分析: %C, 40.82; %H, 7.42; %N, 15.87; 理论分析  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{FeC}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_2$ , MW= 353.1. 测定值: %C, 39.29; %H, 7.49; %N, 15.00. FAB+质谱显示在 318 mu 处出现一个主峰, 相当于  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}]^+$ , 和在 353mu 处的另一小峰, 相当于  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-Bcyclam})\text{Cl}_2]^+$ .

15

实施例 7

合成:

20 氯-20-甲基-1, 9, 20, 24, 25-五氮杂-四环  $[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}]$  二十五-3, 5, 7(24), 11, 13, 15(25)-己烷六氟磷酸锰(II), 7(b);

三氟甲磺基-20-甲基-1, 9, 20, 24, 25-五氮杂-四环  $[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}]$  二十五-3, 5, 7(24), 11, 13, 15(25)-己烷三氟甲磺酸锰(II), 7(c) 和 硫氰酰-20-甲基-1, 9, 20, 24, 25-五氮杂-四环  $[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}]$  二十五-3, 5, 7(24), 11, 13, 15(25)-己烷硫氰酸铁(II), 7(d)

25

(a) 合成配体 20-甲基-1, 9, 20, 24, 25-五氮杂-四环  $[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}]$  二十五-3, 5, 7(24), 11, 13, 15(25)-己烷

该配体 7-甲基-3, 7, 11, 17-四氮杂双环  $[11.3.1^{17}]$  十七碳-1(17), 13, 15-三烯通过 K.P. Balakrishman 等人的 (J. Chem. Soc.

Dalton Trans., 1990, 2965 页) 的文献方法合成。

将 7-甲基-3,7,11,17-四氮杂双环 [11.3.1<sup>17</sup>] 十七碳-1(17),13,15-三烯(1.49, 6mmol)和 0,0'-双(甲磺酸盐)-2,6-吡啶二甲醇(1.77 g, 6 mmol)分别溶于乙腈(60 ml)中。然后将它们通过注射泵(以速率 1.2 ml/hr)加入无水碳酸钠(53g, 0.5 mol)的乙腈(1380ml)悬浮液中。将反应温度在总共 60 小时反应期间保持在 65℃下。

冷却后,将溶剂在减压下除去并将残余物溶于氢氧化钠溶液(200 ml, 4M)中。然后将该产品用苯萃取(6 次 100 ml)并将合并的有机萃取液在无水硫酸钠上干燥。过滤后在减压下除去溶剂。然后将该产品溶于乙腈/三乙胺混合物(95:5)中并将其通过中性氧化铝柱(2.5 x 12 cm)。除去溶剂后得到白色固体(0.93 g, 44%)。

该产品可进一步由乙醇/乙醚混合物重结晶并在 0℃下冷却过夜纯化,得到白色结晶固体。分析计算 C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>: C, 71.75; H, 8.32; N, 19.93。测定: C, 71.41; H, 8.00; N, 20.00。质谱分析显示在 m/z=352 处预期的分子离子峰[对于 C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 在 CD<sub>3</sub>CN 中)波谱呈现峰 δ = 1.81 (m, 4H); 2.19 (s, 3H); 2.56 (t, 4H); 3.52 (t, 4H); 3.68 (AB, 4H), 4.13 (AB, 4H), 6.53 (d, 4H), 6.53 (d, 4H) 和 7.07 (t, 2H)。<sup>13</sup>C NMR (75.6 MHz, 在 CD<sub>3</sub>CN 中)波谱呈现八个峰 δ = 24.05, 58.52, 60.95, 62.94, 121.5, 137.44 和 159.33 ppm。

所有金属配合反应在惰性气氛手套箱中用蒸馏和脱气溶剂进行。

(b) 配体 L<sub>1</sub> 与双(吡啶)二氧化锰(II)配合

双(吡啶)二氧化锰(II)按照 H. T. Witteveen 等人的 J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36, 1532 页) 文献方法合成。

将配体 L<sub>1</sub> (1.24g, 3.5 mmol)、三乙基胺(0.35g, 3.5 mmol)和六氟磷酸钠(0.588g, 3.5 mmol)溶于吡啶(12 ml)中。向该溶液中加入双(吡啶)二氧化锰(II)并将反应液搅拌过夜。然后将该反应液过滤除去白色固体。将该固体用乙腈洗涤至洗涤物无色,然后将合并的有机相减压蒸发。将残余物溶于少量乙腈中并蒸发过夜得到鲜红色结晶。产量: 0.8 g (39%)。分析计算 C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>Mn<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>P<sub>1</sub>F<sub>6</sub>: C, 43.00; H, 4.99 和 N 11.95。测定值: C, 42.88; 4.80 和 N 11.86。质谱分析显示在 m/z = 441 处预期的分子离子峰[对于 C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>Mn<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>]。水稀溶液

的电子谱显示在 260 和 414 nm 处的两个吸收带 (分别为  $\epsilon = 1.47 \times 10^3$  和  $773 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )。配合物的 IR 谱 (KBr) 显示在  $1600 \text{ cm}^{-1}$  处的一个谱带 (吡啶), 和在  $840$  和  $558 \text{ cm}^{-1}$  处的强谱带 ( $\text{PF}_6^-$ )

(c) 配体与三氟甲磺酸锰(II)配合

5 三氟甲磺酸锰(II)按照 Bryan 和 Dabrowiak 的无机化学, 1975, 14, 297 页)文献方法制备。将三氟甲磺酸锰(II) (0.883g, 2.5mmol) 溶于乙腈 (5ml) 中。再将它加入配体  $L_1$  (0.878g, 2.5 mmol) 和三乙胺 (0.25 g, 2.5 mmol) 在乙腈 (5 ml) 中的溶液中。将该溶液加热两小时后过滤, 然后在减压下冷却除去溶剂。将该残余物溶于少量乙腈中并慢慢蒸发, 得到黄色晶体。产量 1.06 g (60%)。分析计算  $\text{Mn}_1\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{S}_2\text{F}_6\text{O}_6$ : C, 39.20; H, 4.15 和 N, 9.95。测定: C, 38.83; H, 4.35 和 N, 10.10。质谱分析显示在  $m/z=555$  处预期的峰 [对于  $\text{Mn}_1\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{S}_1\text{F}_3\text{O}_3]^+$ 。水稀溶液的电子谱显示在 260 和 414 nm 处的两个吸收带 (分别为  $\epsilon = 9733$  和  $607 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )。配合物的 IR 谱 (KBr) 显示在  $1600 \text{ cm}^{-1}$  处的一个谱带 (吡啶), 及在  $1260$ 、 $1160$  和  $1030 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )。

(d) 配体与三氟甲磺酸铁(II)的配合

三氟甲磺酸铁(II)通过 Tait 和 Busch 的无机合成, 1978, XVIII. 7 文献方法现场制备。

20 将配体 (0.833 g, 2.5 mmol) 和三乙胺 (0.505 g, 5mmol) 溶于乙腈中, 将三氟甲磺酸六(乙腈)铁(II)在乙腈 (5 ml) 中的溶液加入该溶液中。然后加入硫氰酸钠 (0.406 g, 5 mmol) 并将反应溶液再搅拌 1 小时。然后在减压下除去溶剂并将所得固体用甲醇从结晶得到红色微晶体。产量: 0.65 g (50%)。分析计算  $\text{Fe}_1\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{S}_2$ : C, 52.76; H, 5.59 和 N, 18.74。测定: C, 52.96; H, 5.53 和 N, 18.55。质谱分析显示在  $m/z=465$  处预期的分子离子峰 [对于  $\text{Fe}_1\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{S}_1]^+$ 。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, 在  $\text{CD}_3\text{CN}$  中) 呈现峰  $\delta = 1.70$  (AB, 2H), 2.0 (AB, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.39 (m, 2H), 2.70 (m, 4H), 3.68 (m, 4H), 3.95 (m, 4H), 4.2 (AB, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.19 (d, 2H), 7.52 (t, 1H), 7.61 (d, 1H)。

25 配合物的 IR 谱 (KBr) 显示在  $1608 \text{ cm}^{-1}$  处的一个谱带 (吡啶), 及在 2099 和  $2037 \text{ cm}^{-1}$  处的强峰 (SCN)。

30

### 氧漂白剂:

本发明优选的组合物包括氧漂白剂作为部分或全部洗衣或清洁助剂物质。可用于本发明的氧漂白剂为洗衣、硬表面清洁、自动餐具洗涤、托牙清洗目的已知的任何氧化剂。氧漂白剂或其混合物是优选的，  
5 尽管可以使用其它氧化漂白剂，如产生氧气、酶过氧化氢的体系，或次卤酸盐如氯漂白剂（如次氯酸盐）等。

氧漂白剂释放的“可得氧”（AvO）或“活性氧”，通常可通过标准方法如碘化物/硫代硫酸盐和/或硫酸铈滴定法测量。参见 Swern，或 Kirk Othmer's 的 Encyclopedia of Chemical Technology “漂白剂”  
10 一章公知方法。当氧漂白剂为过氧化合物时，它含有-O-O-链，其中各链中的一个O为“活性”的。这些氧漂白化合物的AvO含量（通常按百分含量表示）等于  $100 * \text{活性氧原子数} * (16 / \text{氧漂白化合物的分子量})$ 。

这里优选使用氧漂白剂，因为这从并用过渡金属漂白催化剂直接获得益处。并用方式可一变化。例如，可将催化剂和氧漂白剂加入单  
15 一产品配料中，或可按“预处理产品”如“着色胶”、“主洗涤产品”和甚至“后洗涤产品”如织物调节剂或加入的干燥剂片材的各种组合使用。这里的氧漂白剂可具有与预定用途相匹配的物理形式；特别包括液态形式和固态形式的氧漂白剂以及助剂、促进剂或活化剂。液体可包括于固体洗涤剂中，例如通过吸附于惰性载体上；固体也可包括  
20 于液态洗涤剂中，例如通过使用相容悬浮剂。

过氧形式的常规氧漂白剂类型包括过氧化氢、无机过氧水合物、有机过氧水合物和有机过酸，包括亲水和疏水单-或二过酸。它们可为过氧羧酸、过氧亚氨酸、酰氧过氧羧酸、或其盐包括钙、镁或混合阳  
25 离子盐。各种类型的过酸可以游离形式使用，或以前体形式使用，所述前体称为“漂白活化剂”或“漂白促进剂”，当它们与过氧化氢源结合时，经水解释放出相应的过酸。

这里可用作氧漂白剂的还有无机过氧化物如  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、超氧化物如  $\text{KO}_2$ ，有机氢过氧化物如氢过氧化枯烯和氢过氧化叔丁基，以及无机过酸和其盐如过硫酸盐，特别是过焦硫酸的钾盐，更优选为过一硫酸的  
30 钾盐，包括由 DuPont 以 OXONE 出售的工业用三盐，以及任何等同的工业形式，如购自 Akzo 的 CUROX 或购自 Degussa 的 CAROAT。某些有机过氧化物如过氧化二苯甲酰特别可用作添加剂，而不是主氧化漂白

剂。

混合氧化漂白体系通常可以任何氧漂白剂与已知漂白活化剂、有机催化剂、酶催化剂和其混合物的混合物形式使用；此外，这些混合物可进一步包括现有技术中公知的增亮剂、光漂白剂和染料转移抑制剂类型。

5 上述优选的氧漂白剂包括过氧化水合物。它们是能够释放过氧化氢的有机，或通常无机盐。它们包括其中过氧化氢以真正晶体水合物形式存在的类型，和其中过氧化氢以共价形式加入并以化学方式（例如通过水解）释放的类型。通常，过氧化水合物非常容易释放过氧化氢，这些过氧化氢可以可测量的量萃取入乙醚/水混合物的乙醚相中。过氧化水化物的特征在于它们不能给出 Riesenfeld 反应，这与下面描述的某些其它氧漂白剂类型相反。过氧化水合物是“过氧化氢源”材料的最常见例子，包括过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐和过硅酸盐。起到生产或释放过氧化氢的其它材料当然是合适的。例如，当需要利用不同的溶解性，可使用两种或多种过氧化水合物的混合物。合适的过氧水合物包括碳酸钠过氧化水合物和等同的工业“过碳酸盐”漂白剂  
10 和任何所谓的过硼酸钠水合物，“四水合物”和“一水合物”是优选的；虽然焦磷酸钠过氧化水合物可使用。很多此类过氧化水合物以具有涂层，如硅酸盐和/或硼酸盐，和/或蜡状材料和/或表面活性剂，或具有颗粒几何形状，如可改进贮存稳定性紧密球加工过的形式购得。对于有机过氧水合物，这里还可以使用脲过氧化水合物。

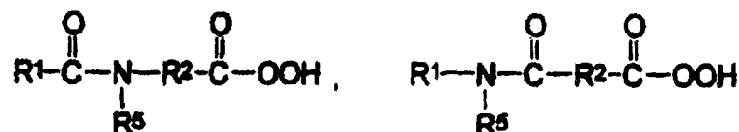
过碳酸漂白剂包括（例如）干颗粒具有平均颗粒尺寸在约 500  $\mu\text{m}$  至约 1,000  $\mu\text{m}$  范围，所述颗粒的颗粒尺寸小于约 200  $\mu\text{m}$  不多于约 10 wt% 的，所述颗粒的的颗粒尺寸大于约 1,250  $\mu\text{m}$  不多于约 10 wt% 的。  
25 过碳酸盐和过硼酸盐可广泛市购，例如购自 FMC、Solvay 和 Tokai Denka。

这里使用的有机过羧酸作氧漂白剂包括购自 Interlox 的六水合单过磷酸镁，间氯过苯甲酸和其盐，4-壬氨基-4-氧代过丁酸和二过氧十二烷二酸和其盐。这些漂白剂公开于 US 4,483,781、美国专利申请  
30 740,446（Burns 等人，申请日 1985 年 6 月 3 日）、EP-A 133,354（公开日 1985 年 2 月 20 日）和 US 4,412,934 中。高度优选的氧漂白剂还包括 6-壬氨基-6-氧代过己酸(NAPAA)（如 US 4,634,551 中描

述的), 并包括具有通式  $\text{HO}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}-\text{Y}$  的那些, 其中 R 为含 1 至约 22 个碳原子的亚烷基或取代亚烷基, 或亚苯基或取代亚苯基, 其中 Y 为氢、卤素、烷基、芳基或  $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  或  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{OH}$ .

5 这里可使用的有机过羧酸包括含一个、两个或更多个过氧基团的那些, 并可为脂族或芳族过羧酸. 当有机过羧酸为脂族酸时, 该未取代酸合适地具有线性通式:  $\text{HO}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$ , 其中 Y 可为 (例如) 氢、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}$ 、或  $-\text{COOH}$  或  $-\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ ; 和 n 是 1-20 的整数. 支化的未取代酸也是容许的. 当有机过羧酸为芳香族时, 该未取代酸合适地具有通式:  $\text{HO}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ , 其中 y 是氢、烷基、烷基卤素、卤素或  $-\text{COOH}$  或  $-\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ .

10 这里可用作氧漂白剂的单过氧羧酸可进一步列举烷基过羧酸和芳基过羧酸如过氧苯甲酸和环取代过苯甲酸, 例如过氧- $\alpha$ -萘甲酸; 脂族、取代脂族和芳烷基单过氧酸如过氧月桂酸、过氧硬脂酸, 和 N, N-邻苯二甲酰氨基过氧己酸 (PAP); 和 6-辛氨基 6-氧代-过氧己酸. 单过氧羧酸可为亲水性羧酸如过乙酸, 或可为相对疏水的. 疏水类型包括含六个或更多碳原子的那些, 优选具有任选地被一个或多个醚氧子和/或一个或多个芳族部分取代的线性脂族 C8-C14 链疏水类型, 这样过酸为脂族过酸. 更通常地, 这种被醚原子和/或芳族部分任选的取代可适用于这里的任何过酸或漂白活化剂. 支化链过酸类型和具有一个或多个 C3-C16 线性或支化长链取代基的芳族过酸也可使用. 过酸可以酸形式使用或其与漂白稳定阳离子的任何合适盐形式使用. 这里非常合适的是如下通式的有机过羧酸:



25 或其混合物, 其中  $\text{R}^1$  为含约 1 至约 14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基,  $\text{R}^2$  为含约 1 至约 14 个碳原子的亚烷基、亚芳基或烷亚芳基,  $\text{R}^5$  为 H 或含约 1 至约 10 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基. 当这些过酸的  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  中碳原子总数约 6 个或更多, 优选约 8 至约 14 个时, 它们特别适合作为漂白各种相当疏水或“亲油”污点, 包括所谓“污秽”类型. 还可使用钙、镁或取代铵盐.

30 这里的其它可用过酸和漂白活化剂都属于亚氨基过酸和亚氨基漂



白活化剂类型。这些过酸包括邻苯二甲酰亚氨基过己酸和相关芳亚氨基取代和酰氧基氮衍生物。对于列举的这些化合物、制剂和其加入包括颗粒或液态的洗衣组合物中，可参见 US 5, 487, 818、US 5, 470, 988、US 5, 466, 825、US 5, 419, 846、US 5, 415, 796、US 5, 391, 324、US 5, 328, 634、US 5, 310, 934、US 5, 279, 757、US 5, 246, 620、US 5, 245, 075、US 5, 294, 362、US 5, 423, 998、US 5, 208, 340、US 5, 132, 431 和 US 5, 087, 385。

可用的二过氧酸包括（例如）1, 12-二过氧十二烷二酸（DPDA）、1, 9-二过氧壬二酸、二过氧十三烷二酸、二过氧癸二酸和二过氧间苯二甲酸、2-癸基二过氧丁烷-1, 4-二酸、和 4, 4'-磺酰基二过氧苯甲酸。由于其中两个相对亲水性的基团处于分子的末端的结构，因此某些时候将二过酸从亲水性和疏水性单过酸中分出来，例如称为“水溶的”。特别当某些二过酸具有隔离过酸部分的长链部分时，某些二过酸就字面上的含义而言是疏水的。

更通常地，这里在涉及任何氧漂白剂，特别是过酸和涉及漂白活化剂时使用的术语“亲水的”和“疏水的”首先基于给定的氧漂白剂是否在溶液中有有效漂白褪色染料，由此防止织物变灰和褪色和/或除去更亲水的污点如茶、酒和葡萄汁 - 在此情况下称为“亲水的”。当氧漂白剂或漂白活化剂对污秽、油腻、类胡萝卜素或其它疏水污物具有明显的污点除去、白色改进或清洁效果时，该称术语“疏水”。当涉及与过氧化氢源并用的过酸或漂白活化剂时，这些术语也是合适的。目前用于氧漂白体系的亲水性能的工业基准为：TEAD 或过酸，用于确定亲水漂白的基准。NOBS 或 NAPAA 是用于疏水漂白的相应基准。涉及包括过酸和这里延伸至漂白活化剂的术语“亲水性的”“疏水的”和“水溶的”在文献上用得更窄一些。特别参见 Kirk Othmer 化工技术大全，Vol. 4, 284-285 页。该参考文献提供色谱停留时间和临界胶束浓缩物基标准设置，并用于确定和/或表征优选的可用于本发明的疏水、亲水和水溶氧化漂白剂及漂白活化剂小类。

### 30 漂白活化剂

这里使用的漂白活化剂包括酰胺、酰亚胺、酯和酸酐。通常存在至少一种与例如在结构  $R-C(O)-L$  中的离去基团共价连接的取代或未

取代酰基部分。在使用的一个优选方式中，将漂白活化剂与过氧化氢源，如过硼酸盐或过碳酸盐混合为单一产品。该单一产品方便地导致现场生产相当于漂白活化剂的过羧酸水溶液（即在洗涤过程期间）。该产品本身可为含水的（例如粉末），只要控制水的量和流动性即可，这样贮存稳定性可接受。此外，该产品可为无水固体或液体。在另一方式中，将漂白活化剂或氧漂白剂加入预处理产品，如 stain stick 中；然后可将弄脏的预处理基材暴露以例如过氧化氢源的进一步处理。对于上面的活化剂结构  $RC(O)L$ ，与形成过酸的酰基部分  $RC(O)$ -连接的离去基团中的原子最常见为 O 或 N。漂白活化剂可为不带电荷的、带正或负电荷的过酸形成部分和/或不带电荷的、带正或负电荷的离去基团。可存在一个或多个过酸形成部分或离去基团。例如参见 US 5,595,967、US 5,561,235、US 5,560,862 或 US5,534,179 的双(过氧-碳)体系。漂白活化剂可在离去基团中或过酸形成部分中被电子给体或电子释放部分取代，由此改进其活性并使其或多或少适合特定 pH 或洗涤条件。例如，斥电子基团如  $NO_2$  改进预定用于温和 pH(例如约 7.5-至约 9.5) 洗涤条件的漂白活性剂的效能。

阳离子漂白活化剂包括向洗涤液中释放阳离子过亚氨酸、过碳酸或过羧酸的季氨基甲酸盐、季碳酸盐、季酯和季酰胺类型。当不需要季衍生物时，可得到漂白活化剂的类似的但非阳离子的 palette。更详细地，阳离子活化剂包括 WO 96-06915、US 4,751,015 和 4,397,757、EP-A-284292、EP-A-331229 和 EP-A-03520 的季铵取代活化剂，包括 2-(N,N,N-三甲基铵)乙基-4-硫代苯基碳酸盐-(SPCC)、N-辛基,N,N-二甲基-N 10-萘基氧基癸基氯化铵-(ODC)、3-(N,N,N-三甲基铵)丙基 4-硫代苯基羧酸钠和 N,N,N-三甲基铵甲苯甲酰氧基苯磺酸盐。EP-A-303,520 和欧洲专利说明书 458,396 和 464,880 中公开的阳离子腈也是有效的。其它腈类型有斥电子取代物，如 US5,591,378 中公开的；例子包括 3,5-二甲氧基苄腈和 3,5-二硝基苄腈。

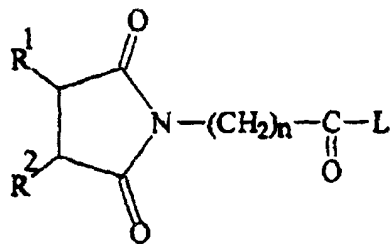
其它漂白活化剂公开文献包括 GB 836,988、864,798、907,356、1,003,310 和 1,519,351；德国专利 3,337,921、EP-A-0185522、EP-A-0174132、EP-A-0120591，US 1,246,339、3,332,882、4,128,494、4,412,934 和 4,675,393；及 US 5,523,434 中公开的链烷酰氨基酸的酚磺酸酯。合适的漂白活化剂包括任何的乙酰化的二胺

类型，无论是疏水或亲水的。

在上述漂白前体中，优选的类型包括酯，包括酰基酚磺酸酯、酰基烷基酚磺酸酯或酰氧基苯磺酸酯(OBS 离去基团)、酰基-酰胺、和季铵取代过酸前体，包括阳离子腈。

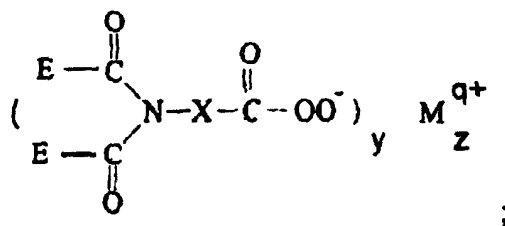
5 优选的漂白活化剂包括 N,N,N',N'-四乙酰基乙二铵(TAED)或或任何与其接近的相关产物，包括三乙酰基或其它不对称衍生物。TAED 和乙酰基化的羧基水合物如葡萄糖五乙酸盐和四乙酰基木糖是优选的亲水漂白活化剂。根据应用领域，液态乙酰基三乙基柠檬酸酯，与苯基苯甲酸酯一样，也具有某些用途。

10 优选的疏水漂白活化剂包括壬酰氧基苯磺酸钠(NOBS 或 SNOBS)，下面详细描述取代酰胺类型，如与 NAPAA 相关的活化剂，和与某些亚氨基过酸漂白剂有关的活化剂(例如 1991 年 10 月 29 日授权并转让给 Hoechst Aktiengesellschaft of Frankfurt 的 US 5,061,807 中描述的)。例如，日本专利申请(Kokai) No. 4-28799 描述了漂白剂和漂白洗涤剂组合物，它包括由一个通式描述的并通过更具体概括为符合如下通式的化合物说明的有机过酸前体：



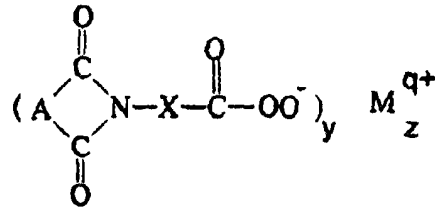
20 其中 L 为对苯酚磺酸钠，R<sup>1</sup> 为 CH<sub>3</sub> 或 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 和 R<sup>2</sup> 为 H，这些具有这里描述的任何离去基团和/或具有的 R1 为线性或支化的 C6-C16 的化合物的类似物也是可用的。

这里的另一组过酸和漂白活化剂是能如下通式的无环的亚氨基过氧羧酸和其盐衍生的那些：



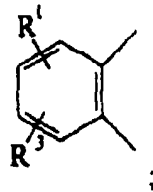
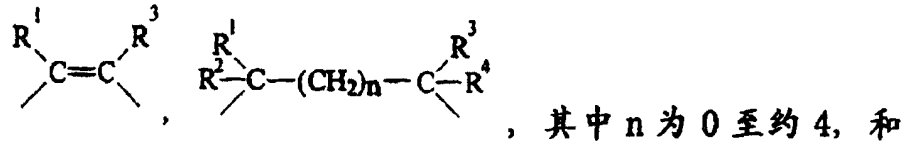
(i)

能从如下通式的环状亚氨基过羧酸和其盐衍生的那些，



(ii)

和所述化合物(i)与(ii)的混合物(iii)衍生的那些；其中M选自氢和具有电荷q的漂白相容阳离子；及y和z为使化合物呈电中性的整数；E、A和X包括烷基；所述末端烷基含于E和A内。相应漂白活化剂的结构通过消除过氧部分和金属并将其用离去基团L取代获得，所述离去基团可为这里定义的任何离去基团部分。在优选的实施方案中，包括这样的洗涤剂组合物，即其中在任一所述化合物中，X为线性C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>烷基；A选自：

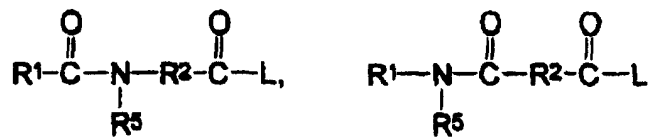


其中R<sup>1</sup>和E为所述末端烷基，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>相互独立地选自H、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>饱和烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>不饱和烷基，其中所述末端烷基为包括至少六个碳原子的烷基，更通常具有约8至约16个碳原子的线性或支化烷基。

其它合适的漂白活化剂包括4-苯甲酰氧基苯磺酸钠(SBOBS)、1-甲基-2-苯甲酰氧基苯-4-磺酸钠、4-甲基-3-苯甲酰氧基苯甲酸钠(SPCC)、甲苯甲酰氧基苯磺酸三甲胺、或3,5,5-三甲基己酰氧基苯磺酸钠(STHOBS)。

漂白活化剂的用量可为组合物的至多20%，优选0.1-10%，尽管更高的量(40%或更多)也是可接受的，例如以高浓缩漂白添加剂产品形式或拟用于自动给料设备的形式。

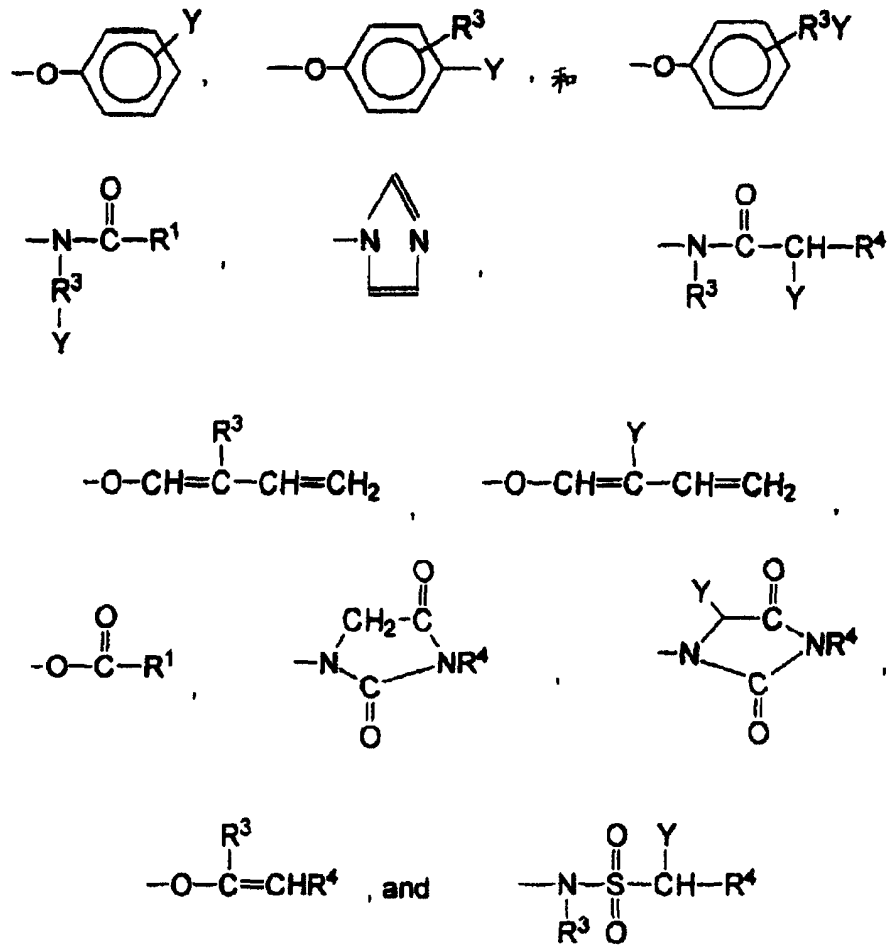
这里使用的高优选漂白活化剂为酰胺取代的并具有如下一种通式；



或其混合物，其中  $\text{R}^1$  为含约 1 至约 14 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基，包括亲水类型（短  $\text{R}^1$ ）和疏水类型（ $\text{R}^1$  特别为约 8 至约 12 个碳原子）， $\text{R}^2$  为含约 8 至约 14 个碳原子的亚烷基、亚芳基或烷亚芳基， $\text{R}^5$  为氢或含约 1 至约 10 个碳原子的烷基芳基或烷芳基，L 为离去基团。

离去基团这里定义为能够由反应释放更有效漂白剂的过氧化氢或等同反应剂进攻自漂白活化剂取代的任何基团。过氧水解为用于描述该反应的术语。因此漂白活化剂过水解释放过酸。用于相对低-pH 洗涤的漂白活化剂的离去基团适合斥电子。优选的离去基团具有低的与被取代的部分再缔合的速率。优选选取漂白活化剂的离去基团，这样其离去和过酸形成的速率与所需应用（例如洗涤周期）一致。实际上，该平衡被打破，使离去基团被不合适地释放，且相应的活化剂不合适地水解或过氧化水解，同时贮存于漂白组合物中。离去基团的共轭酸的 pK 是适用性的量度，通常为约 4 至约 16 或更高，优选约 6 至约 12，更优选约 8 至约 11。

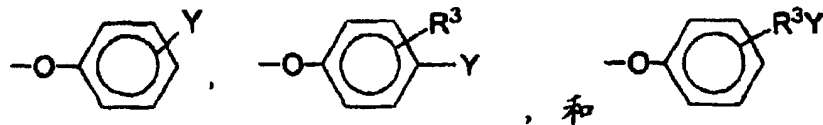
优选的漂白活化剂包括上面的通式，例如酰胺取代通式的那些，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^5$  为相应过酸中定义的，L 为选自如下的基团：



- 和其混合物，其中  $R^1$  为含约 1 至约 14 个碳原子的线性或支化烷基、芳基或烷芳基， $R^3$  为含约 1 至约 8 个碳原子的烷基链， $R^4$  为 H 或  $R^3$ ，Y 为 H 或加溶基团。这些和其它已知的离去基团更通常为适合引入这里的漂白活化剂中的一般性替换物。优选的加溶基团包括  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_4^-\text{M}^+$ 、 $-\text{N}(\text{R})_4\text{X}$  和  $\text{O}=\text{N}(\text{R}^3)_2$ ，更优选  $\text{SO}_3^-\text{M}^+$  和  $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ ，其中  $R^3$  为含约 1 至约 4 个碳原子的烷基链，M 为漂白稳定阳离子和 X 为漂白稳定阴离子。选取的各 X 与保持活化剂的溶解性一致。在某些情况下（例如固体形式的欧洲重垢颗粒洗涤剂），任一上述漂白活化剂优选为具有晶体特征且熔点高于约  $50^\circ\text{C}$  的固体；在这些情况下，支化烷基优选不包括于氧漂白剂或漂白活化剂中；在其它配方中，例如，具有漂白、或液态漂白添加剂的重垢液体，优选低熔点或液体漂白活化剂。通过将支化，而不是线性烷基部分引入氧漂白或前体中可有利地降低熔点。
- 15 当将加溶基团加入离去基团时，该活化剂可具有良好的水溶解性

- 或分散性，同时能够释放相当疏水的过酸。M 优选为碱金属、铵或取代铵，更优选 Na 或 K，X 为卤素、氢氧化物、甲基硫酸盐或乙酸盐。加溶基团可更普遍地用于这里的任何漂白活化剂中。较低溶解度的漂白活化剂，例如具有无加溶基团的高去基团的那些活化剂需要好好地分开或分散于漂白溶液中，以获得可接受的结果。

5 优选的漂白活化剂还包括上述通式的那些，其中 L 选自如下基团：



其中  $R^3$  为上面定义的，Y 为  $SO_3^-M^+$  或  $-CO_2^-M^+$ ，其中 M 为上面定义的。

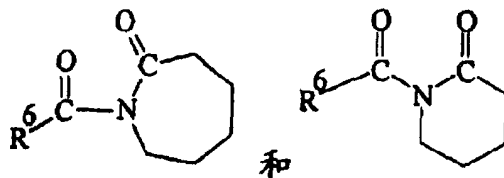
- 10 上述通式的漂白活化剂的优选例子包括：

(6-八碳酰氧己酰基)氧基苯磺酸盐，  
 (6-九碳酰氧己酰基)氧基苯磺酸盐，  
 (6-十碳酰氧己酰基)氧基苯磺酸盐，和它们的混合物。

- 15 公开于 US 4, 966, 723 中的其它合适的活化剂为苯并噁嗪类，如在 1, 2 位与部分  $-C(O)OC(R^1)=N-$  稠合的  $C_6H_4-$  环。

根据活化剂和确定的用途，良好的漂白结果可由在使用时 pH 约 6 至约 13，优选约 9.0 至约 10.5 的漂白体系获得。通常，例如具有斥电子部分的活化剂在接近中性或低于中性 pH 范围内使用。碱金属和缓冲剂可用于确保该 pH

- 20 这里酰基内酰胺活化剂非常适用，尤其是如下通式的酰基己内酰胺（例如参见 WO 94-28102 A）和酰基戊内酰胺（参见 US 5, 503, 639）：



- 其中  $R^6$  为 H、具有 1 至约 12 个碳原子的烷基、芳基、烷氧基芳基、烷芳基，或含约 6 至约 18 个碳原子的取代苯基。参见 US 4, 545, 784，  
 25 其中公开了酰基己内酰胺，包括吸附于过硼酸钠中的苯甲酰己内酰胺。在本发明的某些优选的实施方案中，最好将 NOBS、内酰胺活化剂、酰亚胺活化剂或酰胺官能活化剂，特别是更疏水的衍生物与亲水活化

剂如 TAED 混合，通常按照疏水活化剂与 TAED 的重量比 1:5 至 5:1，优选约 1:1。其它合适的内酰胺活化剂为  $\alpha$ -改性的，参见 WO 96-22350 A1 (1996 年 7 月 25 日)。最好将内酰胺、特别是更疏水的类型与 TAED 并用，通常按酰氧衍生的或己内酰胺活化剂与 TAED 重量比 1:5 至 5:1，优选约 1:1。也可参见 US 5,552,556 中公开的具有环脒离去基团的漂白活化剂。

这里使用的另一些活化剂的非限制性例子可在 US 4,915,854、US 4,412,934 和 4,634,551 中发现。疏水活化剂壬酰氧基苯磺酸盐 (NOBS) 和亲水性四乙酰基乙二胺是典型的，也可使用其混合物。

10 本发明组合物的优异漂白/清洁作用优选在对例如某些欧洲洗衣机的天然橡胶机械部分 (参见 WO 94-28104) 和其它天然橡胶制品 (包括含天然橡胶和天然弹性体的织物) 也安全地取得。漂白机理的复杂性是众所周知的且不完全明白。

这里可用的另一些活化剂包括 US 5,545,349 的那些。例子包括 15 有机酸与乙二醇、二甘醇或甘油的酯，或有机酸与乙二胺的酰亚胺；其中有机酸选自甲氧基乙酸、2-甲氧基丙酸、对甲氧基苯甲酸、乙氧基乙酸、2-乙氧基丙酸、对乙氧基苯甲酸、丙氧基乙酸、2-丙氧基丙酸、对丙氧基苯甲酸、丁氧基乙酸、2-丁氧基丙酸、对丁氧基苯甲酸、2-甲氧基乙氧基乙酸、2-甲氧基-1-甲基乙氧基乙酸、2-甲氧基-2-甲基乙氧基乙酸、2-乙氧基乙氧基乙酸、2-(2-乙氧基乙氧基)丙酸、对 20 -(2-乙氧基乙氧基)苯甲酸、2-乙氧基-1-甲基乙氧基乙酸、2-乙氧基-2-甲基乙氧基乙酸、2-丙氧基乙氧基乙酸、2-丙氧基-1-甲基乙氧基乙酸、2-丙氧基-2-甲基乙氧基乙酸、2-丁氧基-乙氧基乙酸、2-丁氧基-1-甲基乙氧基乙酸、2-丁氧基-2-甲基乙氧基乙酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基乙酸、2-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)乙氧基乙酸、2-(2-甲氧基-2-甲基乙氧基)乙氧基乙酸和 2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基乙酸。

### 过氧化氢的酶源

30 对于不同于上述漂白活化剂的来源，另一合适的过氧化氢生成体系为  $C_1 - C_4$  链醇氧化酶与  $C_1 - C_4$  链醇的混合物，特别是甲醇氧化酶 (MOX) 与乙醇的混合物。这些混合物公开于 WO 94/03003 中。涉及漂白的其它酶材料，如过氧化物酶、卤代过氧化物酶、氧化酶、超氧化歧



化酶、过氧化氢酶和其增强剂，或更常见的抑制剂可在本发明组合物中用作任选的组分。

### 氧转移剂和前体

- 5 这里同样适用的是任一已知的有机漂白催化剂、氧转移剂或其前体。这些包括化合物本身和/或其前体，例如生产 dioxiranes 和/或任何含杂原子的 dioxirane 前体或 dioxiranes 的类似物的任何合适的酮，如氧磺酰亚胺  $R^1R^2C=NSO_2R^3$ ，参见 EP 446 982 (1991 年公开)，和磺酰基 oxaziridines，例如



- 参见 EP 446, 981 A (1991 年公开)。这些物质的优选例子包括亲水性或疏水性酮，特别是与单过氧硫酸盐并用现场生产 dioxiranes 和/或 US 5, 576, 282 和其中的参考文献中描述的亚胺。优选与这些氧转移剂或前体并用的氧漂白剂包括过羧酸和其盐、过碳酸和其盐、过氧单硫酸和其盐，以及它们的混合物。还可参见 US 5, 360, 568、US 5, 360, 569 和 US 5, 370, 826。在更优选的实施方案中，本发明涉及包括本发明过渡金属漂白催化剂、和有机漂白催化剂如上面列举的、主氧化剂如过氧化氢源和至少一种另外的洗涤剂、硬表面清洁剂或自动餐具洗涤助剂的洗涤剂组合物。在这些组合物中优选的是进一步包括疏水氧漂白剂前体，如 NOBS 的那些。

- 20 尽管氧漂白体系和/或前体在贮存期间在湿气、空气（氧和/或二氧化碳）和痕量金属（特别是铁锈或过渡金属的简单盐或胶态氧化物）存在下以及当暴露于光下时容易分解，但可通过将常用螯合剂和/或聚合分散剂和/或少量抗氧化剂加入漂白体系或产品中被改进。例如，参见 US 5, 545, 349。抗氧化剂通常加入酶至表面活性剂的洗涤剂组分中。它们的存在与使用的氧漂白剂必须一致；例如加入的相阻挡剂可用于稳定酶与抗氧化剂（一方面）和氧漂白剂（另一方面）的表现不相容组合。尽管通常已知的物质可用作抗氧化剂，这些物质优选包括苯酚基抗氧化剂如 3, 5-二叔丁基-4-羟基甲苯和 2, 5-二叔丁基氢醌；氨基抗氧化剂如 N, N'-二苯基-对亚苯基二胺和苯基-4-piperizinyl-碳酸酯；硫基抗氧化剂如二(十二烷基)-3, 3'-硫二丙酸酯和二(十三烷基)-3, 3'-硫二丙酸

酯；磷基抗氧化剂如三(异癸基)磷酸酯和三苯基磷酸酯；和天然抗氧化剂如L-抗坏血酸、它的钠盐和DL- $\alpha$ -生育酚。这些抗氧化剂可独立使用或以其两种或多种的混合物使用。在这些抗氧化剂中，3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯、2,5-二叔丁基氢醌和D,L- $\alpha$ -生育酚是特别优选的。当使用时，可将抗氧化剂按比例0.01-1.0 wt%，特别优选0.05-0.5 wt%（基于有机酸过氧化物前体）掺混入本发明组合物中。将过氧化氢或在水溶液中产生过氧化氢的过氧化物在使用期间按比例0.5-98 wt%，特别优选1-50%掺混入混合物中，这样有效氧浓度优选为0.1-3 wt%，特别优选0.2-2 wt%。此外，可将有机酸过氧化物前体优选按比例0.1-50 wt%，特别优选0.5-30 wt%在使用期间掺混入组合物中。在不受理论约束下，起到抑制或关闭自由基机理作用的抗氧化剂特别适合控制织物损害。

尽管所用的组分与本发明过渡金属漂白催化剂的组合可广泛变换，但某些特别优选的组合包括：

- 15 (a) 过渡金属漂白催化剂 + 单独的过氧化氢源，例如过硼酸钠或过碳酸钠；
- (b) 与(a)一样，但进一步加入选自如下的漂白活化剂：
  - (i) 亲水漂白活化剂，如TAED
  - (ii) 疏水漂白活化剂，如NOBS或经过氧水解能够释放NAPAA
  - 20 或类似疏水过酸的活化剂，和
  - (iii) 它们的混合物；
- (c) 过渡金属漂白催化剂 + 单独的过酸，例如：
  - (i) 亲水性过酸，例如过乙酸；
  - (ii) 疏水性过乙酸，例如NAPAA或过氧月桂酸；
  - 25 (iii) 无机过酸，例如过氧一硫酸钾盐；
- (d) 使用(a)、(b)或(c)和进一步加入的氧转移剂或其前体，特别是(c)+氧转移剂。

(a) - (d)中任何一种可与一种或多种去污表面活性剂，特别包括具有优异低温溶解性的中等链支化阴离子类型，如中等链支化烷基硫酸钠，尽管特别在压实形式的重垢颗粒洗涤剂实施方案中引入高含量的非离子表面活性剂也是非常有用的；聚合分散剂，特别包括可生物降解的疏水改性和/或三元聚合物类型；螯合剂，如某些五(亚甲基

膦酸酯)或乙二胺丁二酸氢盐; 荧光增白剂; 酶, 包括能够生成过氧化氢的那些; 光漂白剂; 和/或染料转移抑制剂混合。还可加入常规助洗剂、缓冲剂或碱以及多种清洁促进酶, 特别是蛋白酶、纤维素酶、淀粉酶、角蛋白酶和/或脂肪酶的混合物。在这些实施方案中, 过渡金属漂白催化剂的用量优选适合提供洗涤(在使用时)浓度约 0.1 至约 10 ppm (催化剂的重量); 其它组分通常按已知用量使用, 这些已知用量可广泛变化。

尽管目前并不存在优点, 但本发明的过渡金属催化剂可与迄今公开的过渡金属漂白剂或染料转移抑制剂, 如三氮杂环壬烷的 Mn 或 Fe 配合物、N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-双(吡啶-2-基)甲基胺的 Fe 配合物(US 5, 580, 485)等并用。例如, 当过渡金属漂白催化剂为公开的对溶液漂白和染料转移抑制特别有效的一种时(如具有某些卟啉过渡金属配合物的情况), 可与其中一种并用以更好地适合促进弄污基材的界面漂白。

15

#### 洗衣或清洗助剂材料和方法

通常, 洗衣或清洗助剂是将仅含过渡金属漂白催化剂的组合物转变为可用于洗衣或清洗目的组合物所需的任何材料。这些助剂通常包括稳定剂、稀释剂、结构材料、具有美学效果的试剂如着色剂、香料前体和香料, 和具有独立或依赖清洗作用的物质。在优选的实施方案中, 洗衣或清洗助剂是本领域熟练技术人员认识的具有洗衣或清洗产品, 特别是消费者直接用于家庭环境中的洗衣或清洗产品的纯粹特征的助剂。

尽管对于最宽定义的本发明目的不是基本的, 但下面列举的几种这样的常规助剂适合用于本发明的洗衣和清洗组合物中, 并可合适地包括于本发明的优选实施方案中, 例如促进或增强对要清洗的基材的清洗性能, 或改进洗涤剂组合物的美学效果, 例如对于使用香料、着色剂、染料等的情况。这些另外的组分的准确特性和其加入量取决于组合物的物理形态和要使用的清洗操作的特性。

除非另有说明, 本发明的洗涤剂或洗涤剂添加剂组合物可配制为多用途颗粒或粉末形式或“重垢”洗涤剂, 特别是洗衣洗涤剂; 多用途液体、凝胶或糊料形式的洗涤剂, 特别是所谓的重垢液体类型; 液

体细纺织物洗涤剂；人工餐具洗涤剂或轻垢餐具洗涤剂，特别是那些高泡沫类型；洗碗机洗涤剂，包括家庭和机关用的各种片状、颗粒状、液态和助洗类型；液态清洗和消毒剂，包括抗菌手洗类型、洗衣条皂、漱口剂、托牙清洁剂、汽车或地毯香波、浴室清洁剂、洗发香波和染发剂；淋浴凝胶和泡沫浴液剂和金属清洁剂；以及清洗助剂如漂白添加剂和“stain-stick”或预处理类型。

助剂组分优选应具有对这里使用的漂白剂的良好稳定性。这里某些优选的洗涤剂组合物应为无硼和无磷的。优选的餐具清洁配方可包括无氯和含氯漂白剂类型。助剂的通常用量为约 30% 至约 99.9%，优选约 70% 至约 95%（按组合物重量计）。

通常的助剂包括助洗剂、表面活性剂、酶、聚合物、漂白剂、漂白活化剂、催化剂材料等，不包括上面已经定义的作为本发明基本组部分的材料。这里的其它助剂包括不同的活化剂组分或专用物质如分散剂聚合物（例如购自 BASF Corp. 或 Rohm & Haas 的）、颜色斑点、银器保护、防锈和/或抗蚀剂、染料、填料、杀菌剂、碱度源、水溶助剂、抗氧剂、酶稳定剂、香料、加溶剂、载体、加工助剂、颜料，和对于液体配方，如下面详细描述溶剂。

通常这里的洗衣或清洁组合物如洗衣洗涤剂、洗衣洗涤剂添加剂、硬表面清洁剂、自动餐具洗涤剂、合成和肥皂基洗衣条、织物软化剂和织物处理液体、固体和所有类型的处理制品将需要几种助剂，尽管某些简单的配方产品，如漂白添加剂仅需要金属催化剂和单一载体物质如洗涤剂助剂或表面活性剂（有助于使消费者按容易控制的剂量获得有效催化剂）。

去污表面活性剂 - 本发明的组合物合适地包括去污表面活性剂，去污表面活性剂广泛描述于 1975 年 12 月 30 日，Laughlin 等人的 US 3,929,678 和 1981 年 3 月 31 日，Murphy US 4,259,217；丛书“表面活性剂科学”（Marcel Dekker, Inc., New York and Basel）；“表面活性剂手册”（M.R. Porter, Chapman and Hall, 第 2 版，1994）；“日用产品中的表面活性剂”（J. Falbe 编著，Springer-Verlag, 1987）；及转让给 Procter & Gamble 和其它洗涤剂和日用品制造商的很多关于洗涤剂的专利中。

这里的去污表面活性剂通常为至少一种部分水溶性表面活性物

质，该物质形成微团并具有清洗功能，特别是有助于从织物中除去油脂和/或在洗衣操作中除去悬浮污物，尽管某些去污表面活性剂具有更专门的用途，如作为促进另一表面活性剂组分的主清洗作用的助表面活性剂，作为润湿或水溶助剂，作为粘度控制剂、作为漂洗或“成膜”剂，作为涂敷剂、作为助洗剂、织物软化剂或作为抑泡剂。

这里的去污表面活性剂包括至少一种两亲化合物，即具有疏水尾和亲水头的化合物，该化合物在水中生成泡沫。泡沫试验从文献中已知，通常包括将去污表面活性剂在蒸馏水中的溶液或分散体，在设计用于模拟织物洗涤中遇到的浓度、温度和剪切条件下振荡或机械搅拌试验。这些条件包括浓度约  $10^{-6}$  摩尔至约  $10^{-1}$  摩尔和温度约  $5^{\circ}\text{C}$  至约  $-90^{\circ}\text{C}$ 。泡沫试验仪器描述于上述专利和表面活性剂科学丛书，例如参见 Vol. 45 中。

因此这里描述的去污表面活性剂包括用作织物洗涤清洁剂中的已知阴离子、非离子、两性离子表面活性剂类型，但不包括完全无泡沫或完全不溶表面活性剂（尽管这些可用作任选的助剂），认为对本发明任选的表面活性剂类型的例子与清洁表面活性剂相比完全不同，但包括（例如）常规织物柔软剂物质如二（十八烷基）二甲基氯化铵。

更详细地，这里可用的去污表面活性剂，其用量为 1 至 55 wt% 合适地包括：(1) 烷基苯磺酸酯（包括线性和支化类型）；(2) 烯烃磺酸盐，包括  $\alpha$ -烯烃磺酸酯和衍生自脂肪酸和脂肪酸酯的磺酸酯；(3) 磺基丁二酸烷基酯或链烯基酯，包括二酯和半酯类型以及衍生自乙氧基化醇和链醇酰胺的磺基丁二酸酯；(4) 石蜡烃或链烷磺酸酯和烷基或链烯基羧基磺酸盐类型，包括酸式亚硫酸盐与  $\alpha$ -烯烃的加合产品；(5) 烷基萘磺酸酯；(6) 烷基羟乙基磺酸酯和烷氧基丙烷磺酸酯，以及脂族羟乙基磺酸酯、乙氧基化羟乙基磺酸酯的酯和其它酯磺酸酯，如 3-羟丙基丙烷磺酸酯或 AVANEL S 类型的酯；(7) 苯、异丙基苯、甲苯、二甲苯和萘磺酸酯，因其助水溶性特别适用；(8) 烷基醚磺酸酯；(9) 烷基酰胺磺酸酯；(10)  $\alpha$ -磺基脂肪酸盐或酯和内磺基脂肪酸酯；(11) 烷基甘油基磺酸酯；(12) 木质素磺酸酯；(13) 石油磺酸酯，某些时候称为重烷基化磺酸酯；(14) 二苯基醚二磺酸酯；(15) 烷基硫酸酯或链烯基硫酸酯；(16) 烷基或烷基苯酚烷氧基化硫酸酯和相应的多烷氧基化物，某些时候称为烷基醚硫酸酯，以及链烯基烷氧基硫酸酯或链烯

- 基多烷基硫酸酯; (17) 烷基酰胺硫酸酯或链烯基酰胺硫酸酯, 包括硫酸化的链醇酰胺和其烷基氧化物和多烷基氧化物; (18) 硫酸化的油, 硫酸化烷基甘油、硫酸化烷基多苷或硫酸化蔗糖衍生表面活性剂; (19) 烷基羧酸酯和烷基多烷基羧酸酯, 包括半乳糖醛酸盐; (20)
- 5 烷基酯羧酸酯和链烯基酯羧酸酯; (21) 烷基或链烯基羧酸酯, 特别是常规的皂和 $\alpha, \omega$ -二羧酸酯, 还包括烷基-和链烯基丁二酸酯; (22) 烷基或链烯基酰胺烷基-和多烷基羧酸酯; (23) 烷基和链烯基酰氨基羧酸酯表面活性剂类型, 包括肌氨酸酯、牛磺酸酯、氨基丙酸酯或亚氨基丙酸酯; (24) 酰胺皂, 某些时候称为脂肪酸氨脲; (25) 烷基多氨基羧酸酯;
- 10 (26) 磷基表面活性剂包括烷基或链烯基磷酸酯, 烷基醚磷酸酯, 包括它们的烷基氧化物衍生物, 磷脂酸盐, 烷基膦酸盐, 烷基二(聚氧亚烷基链醇)磷酸酯、两亲离子磷酸酯如卵磷脂; 和磷酸酯/羧酸酯, 磷酸酯/硫酸酯和磷酸酯/磺酸酯类型; (27) Pluronic-和 Tetronic-型非离子表面活性剂; (28) 所谓 EO/PO 嵌段聚合物, 包括二嵌段和三嵌段 EPE 和 PEP 类型; (29) 脂肪酸聚乙二醇酯; (30) 封闭和未封闭
- 15 烷基或烷基苯酚乙氧基氧化物、丙氧基氧化物和丁氧基氧化物, 包括脂肪酸醇聚乙二醇醚; (31) 脂肪醇, 特别是其中可用作粘度改性表面活性剂或其它表面活性剂的未反应组分存在的; (32) N-烷基多羟基脂肪酸酰胺, 特别是烷基 N-烷基葡萄糖酸酰胺; (33) 衍生自单-或多糖或脱水山梨醇, 特别是烷基多苷, 以及蔗糖脂肪酸酯的非离子表面活性剂; (34) 乙二醇-、丙二醇-、甘油-和聚甘油酯和其烷基氧化物, 特别是甘油醚和脂肪酸/甘油单酯和二酯; (35) 二糖醛酸酰胺表面活性剂; (36) 烷基丁二酰亚胺非离子表面活性剂类型; (37) 炔醇表面活性剂, 如 SURFYNOLS; (38) 链醇酰胺表面活性剂和其烷基氧化物衍生物, 包括脂
- 25 肪酸链醇酰胺聚二醇醚; (39) 烷基吡咯烷酮; (40) 烷基胺氧化物, 包括烷基氧化物或多烷基氧化的胺氧化物和衍生自糖的胺氧化物; (41) 烷基膦氧化物; (42) 亚砷表面活性剂; (43) 两性磺酸酯, 特别是磺基甜菜碱; (44) 甜菜碱型两性表面活性剂, 包括氨基羧酸酯衍生类型; (45) 两性硫酸酯如烷基胺基聚乙氧基硫酸盐; (46) 脂肪酸和石油衍生的
- 30 烷基胺和胺盐; (47) 烷基咪唑啉; (48) 烷基酰氨基胺和其烷基氧化物和多烷基氧化物衍生物; 和 (49) 常规阳离子表面活性剂, 包括水溶性烷基三甲基铵盐。此外, 还包括更通常的表面活性剂类型, 如 (50) 烷基酰氨

基氧化物, 羧酸盐和季盐; (51) 在参考上述更常规的非糖类型后模型化的糖衍生表面活性剂; (52) 含氟表面活性剂; (53) 生物表面活性剂; (54) 有机硅表面活性剂; (55) 双生表面活性剂, 除上述二苯醚二磺酸酯的, 包括衍生自葡萄糖的那些; (56) 聚合表面活性剂, 包括两性聚羧基甘氨酸盐; 和 (57) bolaform 表面活性剂。

在上述任一去污表面活性剂中, 疏水链长度通常为  $C_8-C_{20}$ , 特别当在冷水中洗衣时链长度  $C_8-C_{16}$  是优选的。在标准教科书中公开了选取的用于常规目的链长度和烷氧基度。当去污表面活性剂为盐时, 可存在任何相容阳离子, 包括 H (即可使用酸或部分酸形式的可能地酸表面活性剂)、Na、K、Mg、铵或链醇铵, 或这些阳离子的组合。具有不同的电荷的去污表面活性剂的混合物通常是优选的, 特别是阴离子/非离子、阴离子/非离子/阳离子、阴离子/非离子/两性离子、非离子/阳离子和非离子/两性离子的混合物。此外, 为获得冷水洗涤的合适结果, 通常可通过具有不同链长度、不饱和或支化度、烷氧化 (特别是乙氧基化) 程度的其它类似去污洗涤剂混合物在疏水段中插入取代基如醚氧原子, 或其任意组合取代任何单一去污表面活性剂。

在上述去污表面活性剂中优选的是: 酸、 $C_9-C_{20}$  烷基苯磺酸钠和铵, 特别是线性仲烷基  $C_{10}-C_{15}$  苯磺酸钠 (1), 包括直链和支化形式; 烯烃磺酸盐 (2), 换言之通过烯烃、特别是  $C_{10}-C_{20}$   $\alpha$  烯烃与三氧化硫反应, 然后中和并水解所得反应产品制备的物质;  $C_7-C_{12}$  二烷基磺基丁二酸钠和铵 (3); 链烷单磺酸酯 (4), 如通过  $C_8-C_{20}$   $\alpha$  烯烃与酸式亚硫酸钠反应衍生的那些, 和通过石蜡烃与  $SO_2$  和  $Cl_2$  反应, 然后用碱水解形成无规磺酸酯衍生的那些;  $\alpha$ -磺基脂肪酸盐或酯 (10); 烷基甘油基磺酸钠 (11), 特别是衍生自牛脂或椰子油的高级醇的醚, 和衍生自石油的合成醇的醚; 烷基或链烯基硫酸酯 (15), 它可为伯或仲、饱和或不饱和的、支化或未支化的。这些化合物支化时可为无规的或有规的。当为仲烷基时, 它们优选具有通式  $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$  或  $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ , 其中  $x$  和  $(y+1)$  为至少 7, 优选至少 9 的整数,  $M$  为水溶性阳离子, 优选钠。当为不饱和的时, 硫酸酯如硫酸油醇酯是优选的, 尽管烷基硫酸钠和铵, 特别是通过硫酸化  $C_8-C_{18}$  醇生产的那些, 例如有牛脂或椰子油生产的那些也是合适的; 烷基或链烯基醚硫酸酯 (16), 特别具有约 0.5 mol 或更多, 优选 0.5-8 的乙

氧基化的乙氧基硫酸酯也是优选的;烷基醚羧酸酯(19),特别是EO 1-5乙氧基羧酸酯;皂或脂肪酸(21),优选更水溶性类型;氨基酸型表面活性剂(23),如肌氨酸酯,特别是肌氨酸油醇酯;磷酸酯(26);烷基或烷基酚乙氧基化物、丙氧基化物和丁氧基化物(30),特别是乙氧基化物"AE",包括所谓的窄峰烷基乙氧基化物和C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烷基酚烷氧基化物以及脂族伯或仲线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>醇与环氧乙烷(通常为2-30 EO)的产品;N-烷基多羟基脂肪酸酰胺,特别是C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>N-甲基葡萄糖酸酰胺(32),参见WO 9206154,和N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺,如C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酸酰胺,尽管N-丙基至N-己基C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>N-甲基葡萄糖酸酰胺可用于低起泡;烷基聚苷(33);胺氧化物(40),优选烷基二甲基胺N-氧化物和其二水合物;磺基甜菜碱(43);甜菜碱(44)和双生表面活性剂。

这里的阴离子表面活性剂的合适用量为约洗涤剂组合物重计的3%至约30%范围或更高,优选约8%至约20%,更优选约9%至约18%。

这里的非离子表面活性剂的合适用量为约1%至约20%,优选约3%至约18%,更优选约5%至约15%。

混合物中所需的阴离子:非离子表面活性剂重量比为1.0:9.0至1.0:0.25,优选1.0:1.5至1.0:0.4。

这里阳离子表面活性剂的合适用量为约0.1%至约10%,优选约1%至约3.5%,尽管特别在非离子:阳离子(及限制性或无阴离子)配方中可使用较高的量,例如高达约20%或更多。

两性或两性离子去污表面活性剂(若存在)的用量通常为组合物的约0.1至约20 wt%,用量通常被限制至约5%或更低,特别是当两性表面活性剂昂贵时。

酶-酶优选包括于本发明组合物中用于各种目的,包括从基材中除去蛋白质基、碳水化合物基或三甘油酯基污点,防止掩蔽染料转移入织物洗衣中,和织物修复。合适的酶包括任何合适起源如植物、动物、细菌、真菌和酵母起源的蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、过氧化物酶和其混合物。优选的选取受诸如pH活性和/或最佳稳定性、热稳定性,和对活性洗涤剂、助洗剂的稳定性等因素影响。在此情况下细菌或真菌酶如细菌淀粉酶和蛋白酶,及真菌纤维素酶是优选



的。

这里使用的“去污酶”是指在洗衣、硬表面清洁或个人护理洗涤剂组合物中具有清洁、污点除去或其它有益效果的任何酶。优选的去污酶为水解酶如蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶。用于洗衣目的的优选酶包括，但不限于蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶和过氧化物酶。对自动餐具洗涤高度优选的是淀粉酶和/或蛋白酶，包括目前市购的类型和改进类型，该改进类型尽管对与漂白剂的相容性具有成功地改进，但仍剩余一定程度的漂白减活敏感性。

酶通常以足以提供“清洗有效量”的量加入洗涤剂或洗涤剂添加剂组合物中。术语“清洗有效量”是指能够对基材如织物、餐具等产生清洗、污点除去、污物除去、增白、除气味、或新鲜改进效果的任何量。在目前市购制剂中，每克洗涤剂组合物中活性酶的典型用量高达约 5 mg，更通常 0.01 mg 至 3 mg。相反，这里的组合物通常包括 0.001% 至 5%，优选 0.01% 至 1 wt% 的市购酶制剂。蛋白酶在这些市购制剂中的存在量通常应足以提供 0.005 至 0.1 活性 Anso 单位 (AU)/克组合物。对于某些例如在自动餐具洗涤中的洗涤剂，需要增加市购制剂的活性酶含量，以便将无催化活性的物质总量降至最低，由此改进污点/油雾或其它最终结果。在高浓缩洗涤剂配方中高活性量也是合适的。

适宜的蛋白酶的例子为枯草杆菌蛋白酶，它是由枯草芽胞杆菌和地衣型芽胞杆菌的特殊菌株得到的。另一种适当的蛋白酶是由杆菌菌株得到的，它在 pH8-12 范围内具有最大活性，它由丹麦的 Novo Industries A/S 公司，下文中称为“Novo”开发和以注册商品名称 ESPERASE<sup>®</sup> 销售。这种酶和类似酶的制备描述在 Novo 公司的英国专利说明书 GB-1243784 中。其它适当的蛋白酶包括来自 Novo 的 ALCALASE<sup>®</sup> 和 SAVINASE<sup>®</sup>，和来自荷兰的 International Bio-Synthetics, Inc. 的 MAXATASE<sup>®</sup>；以及 1985 年 1 月 9 日欧洲专利申请 130756A 中描述的蛋白酶 A，和 1987 年 4 月 28 日欧洲专利申请 303761A 和 1985 年 1 月 9 日欧洲专利申请 130756A 中描述的，蛋白酶 B。同时参见描述在 Novo 的 WO 9318140A 中的来自杆菌 NCIMG 40338 的高 pH 蛋白酶。含有蛋白酶，一种或多种其它酶，和可逆蛋白酶抑制剂的酶洗涤剂描述在 Novo 的 WO 9203529A 中。其它优选的蛋白酶包括描述在 P&G 公司的

WO9510591A的那些蛋白酶.如果需要,从描述在P&G公司的WO 9507791中可以得到具有降低吸附和增加水解的蛋白酶.适合于本发明洗涤剂  
的类似胰蛋白酶的重组体蛋白酶描述在Novo的WO 9425583中.

更详细地,称为“蛋白酶D”的特别优选的蛋白酶为在自然界中未  
5 发现的具有氨基酸序列的羧基水解酶变种,它通过用不同的氨基酸在  
所述羧基水解酶中相当于+76的位置,优选在相当于选自根据  
Bacillus amyloliquefaciens 枯草杆菌蛋白酶编号(如1995年4月  
20日公开的Genencor International的WO 95/10615中描述的)的  
+99、+101、+103、+104、+107、+123、+27、+105、+109、  
10 +126、+128、+135、+156、+166、+195、+197、+204、+206、  
+210、+216、+217、+218、+222、+260、+265和/或+274的  
一个或多个位置组合中的多个氨基酸残基衍生的.

合适的蛋白酶同样公开于PCT公开文献: The Procter & Gamble  
Company的WO 95/30010(1995年11月9日公开)、The Procter &  
15 Gamble Company的WO 95/30011(1995年11月9日公开)、The Procter  
& Gamble Company的WO 95/29979(1995年11月9日公开)中.

这里特别适合(但不限于)自动餐具洗涤目的的淀粉酶包括(例  
如)Novo的GB 1,296,839中描述的 $\alpha$ -淀粉酶; RAPIDASE<sup>®</sup>,  
International Bio-Synthetics, Inc.和 TERMAMYL<sup>®</sup>, Novo. 购自  
20 Novo的 FUNGAMYL<sup>®</sup>是特别合适的.用于改进稳定性,例如氧化稳定性的  
酶的工艺是已知的.例如见J. Biological chem., 260卷, 11期  
1985年6月, 6518-6521页本发明组合物的某些优选的实施方案可以  
利用在洗涤剂中具有改善的稳定性,尤其是针对1993年在商业中使用的  
TERMAMYL<sup>®</sup>的参比点具有改善的氧化稳定性的淀粉酶.本发明中这  
25 些优选的淀粉酶具有“稳定性增强”的淀粉酶的特征,与上面确定的  
参比点淀粉酶相比,其以最小的含量,特征在于具有一种或多种可测  
得的改进:氧化稳定性,例如,在pH9-10的缓冲溶液中对过氧化氢/  
四乙酰基乙二胺的稳定性;热稳定性,例如,在通常的洗涤温度下如  
约60℃的温度下;或碱稳定性,例如,在pH从8-约11下.稳定性可  
30 以使用现有技术中公开的任何技术试验方法测定.参见,例如,在WO  
9402597中公开的参考文献.稳定性增强的淀粉酶可以从Novo或从  
Genencor International得到.本发明中一类非常优选的淀粉酶具有

一共性，即使用定点诱变从一种或多种杆菌淀粉酶，尤其是杆菌 $\alpha$ -淀粉酶被衍生得到，不管是否有一种，两种或多种淀粉酶菌株是直接前体。与上面确定的参比淀粉酶相比的氧化稳定性增强的淀粉酶被优选使用，尤其是在漂白洗涤剂，更优选是在与氯基漂白洗涤剂不同的氧漂白洗涤剂组合物中。这种优选的淀粉酶包括(a)上文中引用的Novo的1994年2月3日的W09402597中的淀粉酶，其通过突变体被进一步说明，其中使用丙氨酸或苏氨酸，优选苏氨酸取代位于地衣型芽胞杆菌 $\alpha$ -淀粉酶的197位置的蛋氨酸残基，被称为TERMAMYL<sup>®</sup>，或者是类似同系淀粉酶的同源位置变异体，如淀粉液化性杆菌，枯草杆菌，或脂肪嗜热杆菌；(b)由Genencor International描述的稳定性增强的淀粉酶，该淀粉酶由C. Mitchinson在1994年3月13-17日举行的第207次美国化学会国家会议上以题目为“抗氧化的 $\alpha$ -淀粉酶”的文章叙述。其中值得注意的是在自动洗餐具洗涤剂中的漂白剂使 $\alpha$ -淀粉酶减活，但改善氧化稳定性的淀粉酶已经由Genencor从地衣型芽胞杆菌NCIB8061得到。蛋氨酸(Met)被确定为最可能被改性的残基。Met一次一个地被取代，取代位置在8, 15, 197, 256, 304, 366和438位，得到特殊的突变体，特别重要的是M197L和M197T，其中M197T变异体是最稳定表达的变异体。测量了CASCADE<sup>®</sup>和SUNLIGHT<sup>®</sup>的稳定性；(c)本发明中特别优选的淀粉酶包括如在W09510603A中描述的在直接母体中具有其它改性的淀粉酶变异体，其可以从Novo的代理商处根据DURAMYL<sup>®</sup>买到。其它特别优选的氧化稳定性增强的淀粉酶包括在Genencor International的W09418314和Novo的W09402597中描述的那些淀粉酶。可以使用任何其它的氧化稳定性增强的淀粉酶，例如，通过定点诱变从可以买到的淀粉酶的已知嵌合的，混合的或简单的突变体母体形式衍生得到。其它优选的酶改性是可以接受的。参见Novo的W09509909A。

其它的淀粉酶包括描述在W095/26397和Novo Nordisk的未决专利申请PCT/DK96/00056中。用于本发明洗涤剂组合物中的具体淀粉酶包括通过Phadebas<sup>®</sup>  $\alpha$ -淀粉酶活性测试，于25-55 $^{\circ}$ C及pH值8-10下测量的比活性高于Termamyl<sup>®</sup>测得的比活性至少25%的 $\alpha$ -淀粉酶。(这种Phadebas<sup>®</sup>  $\alpha$ -淀粉酶活性测试在W095/26397的第9-10页有描述)。本发明洗涤剂组合物中还包括参改文献中至少与示于SEQ ID序列列表的

氨基酸序列80%同源的 $\alpha$ -淀粉酶。这些淀粉酶优选以组合物总重量的0.00018%-0.060%的纯酶，优选0.00024%-0.048%的纯酶被掺入洗衣洗涤剂组合物中。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌和霉菌类型的纤维素酶，优选它们具有5-9.5的最佳pH范围。Barbesgaard等人1984年3月6日的美国专利US4435307公开了来自*Humicola insolens*或腐殖霉菌株DSM1800的适当的霉菌纤维素酶或者产生属于气单胞菌属的纤维素酶212的霉菌，和由海生软体动物*Dolabella Auricula Solander*的肝胰腺中提取的纤维素酶。适宜的纤维素酶也公开在GB-A-2075028; GB-A-2095275和DE-OS-2247832中。CAREZYME<sup>®</sup>和CELLuzyME<sup>®</sup>(Novo)是特别有用的。也参见Novo的WO 9117243。

洗涤剂可使用的适当脂酶包括由假单胞菌属族中的微生物，如司徒茨氏(*stutzeri*)假单胞菌ATCC 19.154产生的那些脂酶，如公开在英国专利GB-1372034中的那些。也参见在1978年2月24日特许公开的日本专利申请53-20487中的脂酶。这种脂酶可从Amano Pharmaceutical Co.Ltd., Nagoya, Japan买到，商品名为脂酶P“*Amano*”或“*Amano-P*”。其它适当的商业脂酶包括Amano-CES，来自*Chromobacter viscosum*的脂酶，例如，*Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673，它们来自Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; 来自U. S. Biochemical Corp., U. S. A.和荷兰的Disoynth Co.的*Chromobacter viscosum*脂酶，和来自唐菖蒲假单胞菌(*Pseudomonas gladioli*)的脂酶。由胎毛腐殖菌(*Humicola lanuginosa*)衍生得到并且在商业上可由Novo(同样参见EP341947)买到的LIPOLASE<sup>®</sup>酶是本文中优选使用的脂酶。对过氧化物酶稳定的脂酶和淀粉酶变体描述在Novo的WO 9414951A中。也参见WO 9205249和RD 94359044。

尽管已有大量有关脂酶的报导，但是，目前仅有胎毛腐霉菌得到的脂酶及在米曲霉作为宿主产生的脂酶已被发现可广泛用于织物洗涤产品中作为添加剂。它们可以以前面提到的商品名Lipolase<sup>™</sup>从Novo Nordisk商购。为了优化Lipolase去除色斑的性能，Novo Nordisk制备了大量的变体。如WO 92/05249所述，自然胎毛腐霉菌的D96L变体改善猪油污垢的去除性能，高于野生型脂酶4.4倍(在含量范围0.075-2.5mg蛋白质/升内对酶进行比较)。研究公开序号35944(1994

年3月10日出版, Novo Nordisk)表明, 脂酶变异体(D96L)可以相应于0.001-100mg(5-500, 000 LU/升)脂酶变异体/1升洗涤液的用量加入。本发明以本文公开的方式在含有中等链支化的表面活性剂的洗涤剂组合物中使用低含量的D96L时在纤维上提供了提高的白度保持性的益处, 特别当D96L使用基在约50Lu至约8500Lu/每升洗液范围时。  
5 适用于本发明的角质酶描述在Genencor的WO 8809367A中。

过氧化物酶可以与氧源, 例如, 过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化氢等结合使用, 它们用于“溶液漂白”或避免在洗涤过程中从基物中脱落的染料或颜料转移至洗涤溶液中存在的其它基物上。已知的过氧化物酶包括辣根过氧化物酶、木质素酶, 和卤代过氧化物酶如氯代或溴代过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物公开在Novo的1989年10月19日的WO 89099813A和Novo的WO 8909813A中。  
10

各种的酶物质和将它们掺入合成洗涤剂组合物中的方法也公开在Genencor International的WO 9307263A和WO 9307260A, Novo的WO 8908694A, 和1971年1月5日授权的McCarty等人的美国专利US3553139中。一些酶还公开在1978年7月18日授权的Place等人的美国专利US4101457和1985年3月26日授权的Hughes的美国专利US4507219中。用于液体洗涤剂配方的酶物质, 和它们掺入到这些配方中的方法公开在1981年4月14日授权的Hora等人的美国专利US4261868中。用于洗涤剂中的酶可用各种技术使其稳定化, 酶稳定化技术公开并举例说明在1971年8月17日的Gedge等人的美国专利US3600319, EP199405和1986年10月29日的Venegas的欧洲专利EP200586中。酶稳定化体系也描述在例如美国专利US3519570中。给出蛋白酶、木聚糖酶和纤维素酶的有用的杆菌AC13描述在Novo的WO 9401532A中。  
15  
20

酶稳定体系 - 这里含酶的组合物还可任选地包括约0.001%至约10%, 优选约0.005%至约8%, 最优选约0.01%至约6 wt%的酶稳定体系。该酶稳定体系可为与去污酶相容的任何稳定体系。该稳定体系可通过其它配料活性物质提供, 或另外由例如配料人员或洗涤剂用酶的生产厂家加入。这些稳定体系可包括(例如)钙离子、硼酸、丙二醇、短链羧酸、boronic acids 和其混合物, 并根据洗涤剂组合物的类型和物理形态设计, 以解决不同的稳定问题。  
25  
30

一种稳定方法是在最终组合物中使用水溶性钙或镁离子源, 它们

向酶提供这些离子。若仅使用一种阳离子，则钙离子通常比镁离子更有效。典型的洗涤剂组合物，特别是液体包括约 1 至约 30，优选约 2 至约 20，更优选约 8 至约 12 mmol 钙离子/升最终洗涤剂组合物，尽管可根据很多因素（包括加入的酶的多样性、类型和量）进行变化。

- 5 优选使用水溶性钙或镁盐，包括（例如）氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、苹果酸钙、马来酸钙、氢氧化钙和乙酸钙；更一般地，可使用硫酸钙或对应于列举的钙盐的镁盐。为促进某些表面活性剂类型的除去油脂的作用，例如可使用进一步增加钙和/或镁量。

- 另一有效方法是使用硼酸盐物质。参见 Severson, US  
10 4,537,706。硼酸盐稳定剂（若使用）的用量可为组合物总重量的至多 10% 或更大，至多约 3 wt% 的硼酸或其它硼酸盐化合物如硼砂或正硼酸适用于液体洗涤剂。取代的硼酸如苯基硼酸、丁烷硼酸、对-溴苯基硼酸或其类似物代替硼酸，且可以降低洗涤剂组合物中的总硼量，尽管使用这些取代硼衍生物。

- 15 某些清洗组合物，例如自动餐具洗涤组合物的稳定剂体系可进一步包括 0 至约 10%，优选约 0.01% 至约 6 wt% 的氯漂清除剂，加入该清除剂用于阻止存在于很多水源中的氯漂白物质特别在碱性条件下破坏或使酶失去活性。尽管水中的氯含量可以很小，通常约 0.15 ppm 至约 1.75 ppm，但通过在例如餐具或织物洗涤期间与酶接触产生的总的  
20 的水体积中的可得氯量相当大；因此，在使用中对氯的酶稳定性某些时候成为问题。由于具有与氯漂白物反应的能力的过硼酸或过碳酸盐可以从稳定体系中分离出来的量存在于本发明组合物中，但使用另外的抗氯稳定剂更通常不是基本的，尽管可通过使用该稳定剂获得改进的结果。合适的氯清除阴离子已公知且容易获得，（若使用）可为含铵  
25 离子与亚硫酸、酸式亚硫酸、硫代亚硫酸、硫代硫酸、氢碘酸等的盐。还可使用抗氧化剂如氨基甲酸盐、抗坏血酸盐等，有机胺如乙二胺四乙酸 (EDTA) 或其碱金属盐，单乙醇胺 (MEA) 和其混合物。此外，可加入专用酶抑制体系，使不同的酶具有最大的相容性。若需要，可使用其它  
30 常规清除剂如硫酸氢盐，硝酸盐，氯化物，过氧化氢源如四水合过硼酸钠、一水合过硼酸钠和过碳酸钠，以及磷酸盐、缩合磷酸盐、乙酸盐、苯甲酸盐、柠檬酸盐、甲酸盐、乳酸盐、苹果酸盐、酒石酸盐、水杨酸盐等及其混合物。通常，由于可通过单独列出的组分在更好认

识的作用下进行氯清除作用(例如过氧化氢源),因此并不绝对需要加入另外的氯清除剂,除非在本发明含酶实施方案中不存在起到所需程度的作用的化合物;即使在此情况下,加入清除剂仅是为获得最佳结果。此外,配料人员将实施化学家的一般技术以避免使用配料时与其它活性组分非常不相容的任何酶清除剂或稳定剂。对于使用铵盐,这些盐可简单与洗涤剂组合物掺混,但趋于在贮存期间吸附水和/或释放氨。因此,这些材料(若存在)可合适地以颗粒形式保护,如描述于 US 4,652,392 中的。

10 助洗剂 - 将选自硅铝酸盐和硅酸盐的洗涤剂助洗剂优选包括于这里的组合物中,(例如)以有助于控制洗涤水中的矿物质,特别是 Ca 和/或 Mg 的硬度,或有助于从表面除去颗粒状污物。此外,可将某些组合物与完全水溶性助洗剂,有机或无机的,取决于预定用途配制。

合适的硅酸盐助洗剂包括水溶性或含水固体类型,包括具有链-、  
15 层-或三维结构以及无定形固体硅酸盐或其它类型,例如特别适合用于无结构液体洗涤剂中的那些。优选的是碱金属硅酸盐,特别是具有  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  比例 1.6 :1 至 3.2:1 的固体,包括(特别是对于自动餐具洗涤目的)固体含水 2-比例硅酸盐,由 PQ Corp. 以商品名 BRITESIL® 出售,例如 BRITESIL H20; 和层状硅酸盐,例如 US 4,664,839 (H. P.  
20 Pieck, 1987 年 5 月 12 日)中描述的那些。NaSKS-6(有时简称为“SKS-6”)为晶体层状无铝  $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$  形态硅酸盐(由 Hoechst 出售),对于颗粒状洗衣组合物是特别优选的。参见 DE-A-3,417,649 和 DE-A-3,742,043 中的制备方法。还可使用或替换使用其它层状硅酸盐,如具有通式  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  的那些,其中 M 为钠或氢, x 为 1.9 至 4,  
25 优选 2 的数, y 为 0 至 20, 优选 0 的数。购自 Hoechst 的层状硅酸盐还包括 NaSKS-5、NaSKS-7 和 NaSKS-11, 如  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  层状硅酸盐形式。还可使用其它硅酸盐,如硅酸镁,它可在颗粒中作为卷曲剂,作为漂白剂的稳定剂,和作为泡沫控制体系的组分。

适合这里使用的还有合成结晶离子交换物质或其水合物,它们具  
30 有链结构和由如下通式表示的酸酐形式的组合物:  $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{M}'\text{O}$ , 其中 M 为 Na 和/或 K, M' 为 Ca 和/或 Mg;  $y/x$  为 0.5 至 2.0,  $z/x$  为 0.005 至 1.0, 如 US 5,427,711 (Ssksguchi 等人, 1995 年 6 月 12 日)中

公开的。

硅铝酸盐助洗剂特别适用于颗粒洗涤剂中，也可包括于液体、浆料或凝胶中。适合用于本发明目的是具有经验通式： $[M_z(AlO_2)_z(SiO_2)_v] \cdot xH_2O$ 的那些，其中  $z$  和  $v$  为至少 6 的整数， $z$  与  $v$  的摩尔比为 1.0 至 0.5， $x$  为 15 至 264 的整数。硅铝酸盐可为天然出现的或合成衍生的结晶体或无定形体。硅铝酸盐的生产方法公开于 US 3,985,669 (Krummel 等人, 1976 年 10 月 12 日) 中。优选的合成结晶硅铝酸盐离子交换物质可以沸石 A、沸石 P(B)、沸石 X 市购，和在一定程度上不同于沸石 P 的所谓沸石 MAP。可使用天然类型，包括斜发沸石。沸石 A 具有通式： $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ ，其中  $x$  为 20 至 30，特别是 27。还可使用脱水沸石 ( $x = 0 - 10$ )。优选硅铝酸盐具有颗粒直径 0.1 - 10 $\mu$ m。

除了上述硅酸盐和硅铝酸盐以外的洗涤剂助洗剂也可任选地包括于这里的组合物中，以控制洗涤水中的矿物质，特别是 Ca 和/或 Mg 硬度，或有助于从表面除去颗粒状污物。助洗剂可通过各种机理起作用，包括通过离子交换，和通过提供比要清洁的制品的表面更有利于沉淀硬度离子的表面，与硬度离子形成水溶性或不溶性配合物。助洗剂的量可根据组合物的最终用途和物理形式广泛变化。复配洗涤剂通常包括至少约 1% 的助洗剂。液体配方通常包括约 5 至约 50%，更通常约 5% 至约 35 wt% 的助洗剂（按洗涤剂组合物计）。颗粒配料通常包括约 10% 至约 80%，更通常约 15% 至约 50 wt% 的助洗剂（按洗涤剂组合物的重量计）。不排除较低或较高量助洗剂。例如，某些洗涤剂添加剂或高表面活性剂配料中可不加入助洗剂。

这里合适的助洗剂可选自磷酸盐或多磷酸盐，特别是钠盐；碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和除碳酸钠或倍半碳酸钠外的碳酸盐矿物质；有机单、二-、三-和四羧酸盐，特别是酸、钠、钾或链醇铵盐形式的水溶性非表面活性剂羧酸盐，以及低聚物或水溶性低分子量聚合物羧酸盐，包括脂族和芳族类型；和植酸。这些助洗剂可通过硼酸盐互补（例如用于 pH-缓冲目的），或通过硫酸盐，特别是硫酸钠或任何其它对稳定表面活性剂和/或助洗剂的洗涤剂组合物工艺重要的填料或载体。

可使用助洗剂混合物，某些时候称为“助洗剂体系”，这些混合物



通常包括任选地由螯合剂、pH-缓冲剂或填料互补的两种或多种常规助洗剂，尽管当描述材料的用量时，螯合剂、pH-缓冲剂或填料量一般分别计算。对于本发明洗涤剂中的表面活性剂和助洗剂的量，优选的助洗剂体系通常按表面活性剂与助洗剂的重量比约 60:1 至约 1:80 配制。某些优选的洗衣洗涤剂具有的所述的比例为 0.90:1.0 至 4.0:1.0，更优选 0.95:1.0 至 3.0:1.0。

含磷的洗涤剂助洗剂通常是优选的，其中法律允许的包括，但不限于多磷酸，如三聚磷酸、焦磷酸、玻璃态聚合偏磷酸和磷酸的碱金属、铵和链醇铵盐。

合适的碳酸盐助洗剂包括碱金属和碱土金属碳酸盐，如德国专利申请 2,321,001 (1973 年 11 月 15 日公开的)，尽管可将碳酸氢钠、碳酸钠、倍半碳酸钠和其它碳酸盐矿物质，如天然碱和碳酸钠与碳酸钙的任何合适多盐，如具有组成  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  的那些（当为无定形时），和甚至碳酸钙，包括方解石、霏石和六方球方解石。特别是具有表面积比紧密方解石大的形式，用作晶种或用于合成洗涤剂皂条。

合适的有机洗涤剂助洗剂包括多羧酸盐化合物，包括水溶性非表面活性剂二羧酸盐和三羧酸盐。更典型的助洗剂多羧酸盐具有多个羧酸盐基团，优选至少 3 个羧酸盐基团。羧酸盐助洗剂可以酸、部分中性、中性或过碱形式配制。当为盐形式时，碱金属如钠、钾和锂，或链醇铵盐形式是优选的。多羧酸盐助洗剂包括醚多羧酸盐，如氧基丁二酸氢盐，参见 Berg, US 3,128,287 (1964 年 4 月 7 日) 和 Lamberti 等人 US 3,635,830 (1972 年 1 月 18 日)；US 4,663,071 (Bush 等人, 1987 年 5 月 5 日) 的“TMS/TDS”助洗剂；和其它醚羧酸盐，包括环和脂环化合物，如 US 3,923,679、3,835,163、4,158,635、4,120,874 和 4,102,903 中描述的。

其它合适的表面活性剂为醚羟基多羧酸盐、马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物；1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸；羧甲氧基丁二酸；多乙酸如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的各种碱金属、铵和取代铵盐；以及苯六甲酸、丁二酸、聚马来酸、苯 1,3,5-三羧酸、羧甲氧基丁二酸和其水溶性盐。

柠檬酸类，例如柠檬酸和其水溶性盐例如对于重垢液体洗涤剂是重要的羧酸盐助洗剂，原因在于它的可再生性和生物降解性。柠檬酸

还可用于颗粒组合物中，特别是与沸石和/或层状硅酸盐并用。氨基丁二酸盐也特别用于这些组合物中。

若允许，特别是在用于手洗衣操作的肥皂条配方中，可使用碱金属磷酸盐如三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。还可使用膦酸盐助洗剂如乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐，和其它已知膦酸盐，如 US 3,159,581、3,213,030、3,422,021、,3,400,148 和 3,422,137 中公开的那些，并可具有所需的防垢性能。

某些去污表面活性剂或其短链同系物也具有助洗剂作用。为明确配方计算目的，当它们具有表面活性剂性能时，将这些材料归入去污表面活性剂中。具有助洗剂功能的优选类型可列举公开于 US 4,566,984 (Bush, 1986 年 1 月 28 日) 中的 3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐和相关化合物。丁二酸助洗剂包括  $C_5-C_{20}$  烷基和链烯基丁二酸和其盐。丁二酸酯助洗剂还包括丁二酸月桂基酯、丁二酸肉豆蔻基酯、丁二酸棕榈基酯、丁二酸 2-十二碳烯基酯 (优选)、丁二酸 2-十五碳烯基酯等。丁二酸月桂基酯描述于欧洲专利申请 86200690.5/0,200,263 (1986 年 11 月 5 日公开) 中。其它脂肪酸，例如  $C_{12}-C_{18}$  单羧酸也可作为独立的表面活性剂/助洗剂物质，或与上述助洗剂，特别柠檬酸酯和/或丁二酸酯助洗剂加于组合物中，以提供另外的助洗剂活性。其它合适的多羧酸盐公开于 US 4,144,226 (Crutchfield 等人, 1979 年 3 月 13 日) 和 US 3,308,067 (Diehl, 1967 年 3 月 7 日) 中。还可参见 Diehl US 3,723,322。

可使用的其它类无机助洗剂具有通式  $(M_x)_iCa_y(CO_3)_z$ ，其中  $x$  和  $i$  为 1 至 15 的整数， $y$  为 1 至 10 的整数， $z$  为 2 至 25 的整数， $M_i$  为阳离子，其中至少一个为水溶性的，和满足等式  $\sum_i = 1-15$  ( $x_i$  乘以  $M_i$  的价态) +  $2y = 2z$ ，这样通式具有中性或“平衡”电荷。这些助洗剂这里称为“矿物助洗剂”。可加入水合的水或除碳酸盐外的阴离子，只要总电荷是平衡的或中性的即可。这些阴离子的电荷或价态应加到上面等式的右边。优选存在选自氢、水溶液金属、氢、硼、铵、硅、和其混合物的水溶液阳离子，更优选钠、钾、氢、锂、铵和其混合物，钠和钾是特别优选的。非碳酸盐阴离子的非限制性例子包括选自氯化物、硫酸盐、氟化物、氧、氢氧化物、二氧化硅、铬酸盐、硝酸盐、硼酸盐和其混合物的那些。这类优选的助洗剂其最简单的形式选自

$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{NaKCa}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{NaKCa}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  和其组合。对于这里描述的助洗剂一种特别优选的物质是任何晶体改性形式的  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 。上面定义的合适助洗剂进一步列举并包括天然或合成形式的下列任何一种物质或其组合：阿钙霞石、水
   
5 钠钙铀矿、钾杆沸石 Y、碳铷钙石、碳硼镁钙石、黄钙铯钠石、水碳酸钾钙石、钙霞石、石钠石、碳硅碱钙石、钾钙霞石、碳钇铯石、碳钾钙石、Ferrisurite、弗钙霞石、三水砷铝铜石、单斜钠钙石、Girvasite、钛铁矿、硫碳钙锰石、Kamphaugite Y、氟碳酸盐铷钙石、Khanneshite、Lepersonnite Gd、利钙霞石、Mickelveyite Y、微碱
   
10 钙霞石、碳碲钙石、尼碳钠钙石、尼碳钠钙石(Nyerereite)、Remondite Ce、萨钾钙霞石、板碳铀矿、碳酸钠钙石、碳硅铝铅石、碳钠钙铝石、硫硅钙钾石、铜泡石、硫酸钙钙霞石和 Zemkorite。优选的矿物形式包括尼碳钠钙石、碳钾钙石和碳酸钠钙石。

这里的很多洗涤剂组合物是被缓冲的，即它们在酸性污物存在下
   
15 相当耐 pH 下降。然而，这里的其它组合物可具有非常低的缓冲能力，或可基本上未缓冲的。在推荐的用途量下控制或改变 pH 的技术更一般地包括不仅使用缓冲剂，而且使用另外的碱、酸、pH 突升体系、双室容器等，这对于本领域熟练技术人员是公知的。

这里某些优选的组合物，如一些 ADD 类型包括选自水溶性碱性无机盐和水溶性有机或无机助洗剂的 pH-调节组分。选取的 pH 调节组分
   
20 应使当 ADD 以浓度 1,000 - 5,000 ppm 溶于水中时，pH 保持在高于约 8，优选约 9.5 至约 11 范围内。优选的非磷酸盐 pH 调节组分可选自：

- (i) 碳酸钠或倍半碳酸钠；
- 25 (ii) 硅酸钠，优选具有  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  比例约 1:1 至约 2:1 分含水硅酸钠，和其与限制量的偏硅酸钠的混合物；
- (iii) 柠檬酸钠；
- (iv) 柠檬酸；
- (v) 碳酸氢钠；
- 30 (vi) 硼酸钠，优选硼砂
- (vii) 氢氧化钠；和
- (viii) (i)-(vii) 的混合物。

优选的实施方案含有低量的硅酸盐（即约3%至约10%  $\text{SiO}_2$ ）。

这种特定类型的高度优选 pH-调节组分体系的说明性例子为颗粒柠檬酸钠与无水碳酸钠的双组分混合物，和颗粒三水合柠檬酸钠、单水合柠檬酸和无水碳酸钠的三组分混合物。

- 5 用于自动餐具洗涤的组合物中的 pH 调节组分的量优选为组合物重量的约1%至约50%。在优选的实施方案中，pH调节组分在组合物中的存在量为约5%至约40%，优选约10%至约30wt%。

- 对于这里具有 pH 约 9.5 至约 11 的初始洗涤溶液的组合物，特别优选的 ADD 实施方案包括按 ADD 重量计约 5% 至约 40%，优选约 10% 至约 30%，最优选约 15% 至约 20% 的柠檬酸钠，和约 5% 至约 30%，  
10 优选约 7% 至 25%，最优选约 8% 至约 20% 的碳酸钠。

- 基本 pH-调节体系可通过选自本领域已知的非磷酸盐洗涤助洗剂的其它任选的洗涤助洗剂补偿（即用于改进硬水中的螯合作用），所述非磷酸盐洗涤助洗剂包括各种水溶性碱金属、铵或取代铵硼酸盐、羟基  
15 磺酸盐、多乙酸盐和多羧酸盐。优选的是这些物质的碱金属，特别是钠盐。可使用另一些具有螯合性能的水溶性非磷有机助洗剂。多乙酸和多羧酸助洗剂的例子为乙二胺四乙酸的钠、钾、锂、铵和取代铵盐；次氨基三乙酸、单丁二酸酒石酸盐、二丁二酸酒石酸盐、氧基二丁二酸、羧甲氧基丁二酸、苯六酸和苯多羧酸钠盐。

- 20 自动餐具洗涤组合物可进一步包括水溶性硅酸盐。这里的水溶性硅酸盐为可溶解至它们对 ADD 组合物的点蚀/成膜性能无不利影响的程度的硅酸盐。

- 硅酸盐的例子为偏硅酸钠，更通常为碱金属硅酸盐，特别是具有  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  比例 1.6:1 至 3.2:1 的那些；和层状硅酸盐，如 US 4,664,839  
25 （1987 年 5 月 12 日授予 H.P. Rieck 的）中描述的层状硅酸钠。NaSKS-6® 为 Hoechst 出售的晶体层状硅酸盐（通常简称为“SKS-6”）。与沸石助洗剂不同，这里可用的 NaSKS-6 和其它水溶性硅酸盐不含铝。NaSKS-6 是  $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$  形式的层状硅酸盐并可通过例如德国 DE A-3,417,649 和 DE-A-3,742,043 中描述的那些方法制备。SKS-6 为这里  
30 使用的优选层状硅酸盐，但也可以使用其它层状硅酸盐，如具有通式  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  的那些，其中 M 为钠或氢，x 为 1.9 至 4，优选 2 的数，y 为 0 至 20，优选 0 的数。购自 Hoechst 的各种其它层状硅酸盐包括

NaSKS-5、NaSKS-7 和 NaSKS-11, 如 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -形式, 也可以使用其硅酸盐, 如硅酸镁, 它可起到颗粒配方中的卷曲剂、氧漂白物中的稳定剂和泡沫控制体系中的组分的作用。

特别适用于自动餐具洗涤(ADD)的硅酸盐包括含水的 2-比例硅酸盐, 如购自 PQ Corp 的 BRITESIL® H20 和通常来源的 BRITESIL® H24, 尽管当 ADD 组合物具有液体形式时可适用各种硅酸盐的液体形式。在安全限制下, 可将正硅酸钠或氢氧化钠单独或与其它硅酸盐混合用于 ADD 中以将洗涤液的 pH 提高至所需水平。

聚合物的污垢释放剂 - 本发明洗涤剂组合物中可以任选地使用已知的聚合物的污垢释放剂, 下文简称为“SRA”或“SRA'S”特别设计用于洗涤使用的那些组合物。如果使用的话, SRA一般占组合物重量的 0.01%-10.0%, 典型的是 0.1%-5%, 优选 0.2%-3.0%。

优选的 SRA 典型地具有使疏水纤维如聚酯和尼龙表面亲水的亲水部分, 和沉积在疏水纤维上并且在整个洗涤和漂洗过程中保持与之连接的疏水部分, 因此对亲水部分起固定作用。这可以使得用 SRA 处理的随后产生的污渍在后来的洗涤过程中更容易被清洗。

SRA 可以包括各种带电荷物质, 如阴离子或者甚至是阳离子物质(参见 US4956447), 以及不带电的单体单元, 它们的结构可以是直链, 支链或者甚至是星形的。它们可以包括封端部分, 该部分对控制分子量或改变物理或表面活性是特别有效的。可以调节结构和电荷分布以适用于不同的纤维或织物类型和各种洗涤剂或洗涤添加剂产品。

优选的 SRA 包括齐聚对苯二酸酯, 其一般通过包括至少一种酯基转移作用/齐聚作用方法制备, 经常在金属催化剂如钛(IV)烷氧基化物下进行。该酯可以使用能够通过一, 二, 三, 四或更多的位置加入酯结构的其它单体制备, 当然, 不形成致密的整体交联结构。

适当的 SRA 包括基本上是直链的酯齐聚物的磺化产物, 其含有对苯二酰基和氧亚烷基氧重复单元的齐聚酯骨架和与骨架共价连接的端丙基衍生的磺化封端部分, 例如如在 1990 年 11 月 6 日授权的 J. J. Scheibel 和 E. P. Gosselink 的美国专利 US4968451 中所描述的那样。该酯齐聚物可以通过下列步骤制备: (a) 乙氧基化烯丙基醇, (b) 在两步酯基转移作用/齐聚作用方法中将 (a) 的产物与对苯二酸二甲酯 (“DMT”) 和 1, 2-丙二醇 (“PG”) 反应; 和 (c) 在水中将 (b) 的产物

与偏亚硫酸氢钠反应；1987年12月8日授权的Gosselink等人的美国专利US4711730中的非离子封端的1, 2-亚丙基/聚氧乙烯对苯二酸聚酯，例如通过聚(乙二醇)甲醚，DMT, PG和聚(乙二醇) (“PEG”) 的酯基转移作用/齐聚作用制备的产物；1988年1月26日授权的Gosselink  
 5 的美国专利4721580中的部分-和全部-阴离子封端的齐聚酯，如来自乙二醇 (“EG”) , PG, DMT和3, 6-二氧杂-8-羟基辛烷磺酸钠的齐聚物；1987年10月27日授权的Gosselink的美国专利4702857中的非离子封端嵌段聚酯齐聚化合物，例如由DMT, Me-封端的PEG和EG和/或PG制备的，或者由DMT, EG和/或PG, Me-封端的PEG和5-磺基间苯二酸二甲酯  
 10 钠的混合物制备的产物；和1989年10月31日授权的Maldonado, Gosselink等人的美国专利US4877896中的阴离子，尤其是磺基芳酰基封端的对苯二酸酯，后者是典型的在洗衣和织物调理产品中都有用的SRA，一实例是由间-磺基苯甲酸单钠盐, PG和DMT制备的酯组合物，任选地但是优选地还含有加入的PEG，例如，PEG3400。

15 SRA还包括对苯二酸乙二醇酯或对苯二酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二酸酯的简单的共聚嵌段物，参见1976年5月25日的美国专利US3959230和1975年7月8日的Basadur的美国专利US3893929；按METHOCEL从Dow买到的纤维素衍生物如羟基醚纤维素聚  
 20 合物；C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基纤维素和C<sub>4</sub>羟基烷基纤维素，参见1976年12月28日的Nicol等人的美国专利US4000093。特征在于聚(乙烯基酯)疏水部分的适当的SRA包括聚(乙烯基酯)的接枝共聚物，例如，C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烯基酯，优选聚(乙酸乙烯基酯)接枝在聚烯化氧骨架上。参见1987年4月22日出版的Kud等人的欧洲专利申请EP0219048。可商业购买的实例包括  
 25 SOKALAN SRA如SOKALAN HP-22，其可以从德国的BASF公司买到。其它的SRA是带有含有10-15%(重量)对苯二酸乙二醇酯和90-80%(重量)聚氧乙烯对苯二酸酯重复单元的聚酯，其由平均分子量为300-5000的聚氧乙二醇衍生得到。商品实例包括来自杜邦公司的ZELCON 5126和来自ICI的MILEASE。

30 另一优选的SRA是具有实验式(CAP)<sub>2</sub>(EG/PG)<sub>5</sub>(T)<sub>5</sub>(SIP)<sub>1</sub>的齐聚物，其含有对苯二酰基(T)，磺基间苯二酰基(SIP)，氧亚乙基氧和氧-1, 2-亚丙基(EG/PG)单元并且优选用封端基(CAP)，优选改性的羟乙磺酸酯封端，如在齐聚物中含有一个磺基间苯二酰基单元，5个对苯二

酰基单元，确定比率的氧亚乙基氧和氧-1，2-亚丙基氧单元，该比率优选是约0.5:1-约10:1，和两个从2-(2-羟基乙氧基)-乙磺酸钠衍生的封端单元。所述的SRA优选还含有齐聚物的0.5%-20%(重量)的减少结晶度的稳定剂，例如阴离子表面活性剂如直链十二烷基苯磺酸钠或选自二甲苯-，枯烯-，和甲苯磺酸盐或它们的混合物的物质，这些稳定剂或改性剂是被加入合成容器中，所有这些在1995年5月16日授权的Gosselink, Pan, Kellett和Hall的美国专利US5415807中被提到。上述SRA的适合单体包括2-(2-羟基乙氧基)-乙磺酸钠，DMT，5-磺基间苯二酸二甲酯钠，EG和PG。

5 另一优选的SRA是含有下列的齐聚酯：(1)骨架含有(a)至少一个选自下列的单元，它们是二羟基磺酸酯，多羟基磺酸酯，至少三官能度的单元，其形成酯键以得到支链齐聚物骨架，和它们的混合物；(b)至少一个对苯二酰基部分的单元；和(c)至少一个1，2-氧亚烷基氧部分的非磺化单元；和(2)一个或多个封端单元，其选自非离子封端单元，阴离子封端单元如烷氧基化，优选乙氧基化羟乙磺酸盐，烷氧基化丙磺酸盐，烷氧基化丙二磺酸盐，烷氧基化苯酚磺酸盐，磺基芳酰基衍生物和它们的混合物。优选的是具有下列实验式的酯：



其中CAP, EG/PG, PEG, T和SIP如上文定义，(DEG)表示二(氧亚乙基)氧单元，(SEG)表示由甘油的磺基乙基醚衍生得到的单元和相关的部分单元，(B)表示支链单元，其至少是三官能度的，由此形成酯键以得到支链齐聚物骨架，x是约1-约12，y'是约0.5-约25，y''是0-约12，y'''是0-约10，y'+y''+y'''之和是约0.5-约25，z是约1.5-约25，z'是0-约12；z+z'之和是约1.5-约25，q是约0.05-约12；m是约0.01-约10，和x，y'，y''，y'''，z，z'，q和m表示每摩尔所述酯的相应单元的平均摩尔数，所述酯具有约500-约5000的分子量。

上述酯的优选的SEG和CAP单体包括2-(2-, 3-二羟基丙氧基)乙磺酸钠(“SEG”)，2-{2-(2-羟基乙氧基)乙氧基}乙磺酸钠(“SE3”)和其类似物和混合物和乙氧基化和磺化烯丙基醇的产物。优选的该类SRA酯包括2-{2-(2-羟基乙氧基)乙氧基}乙磺酸钠和/或2-[2-{2-(2-羟基乙氧基)乙氧基}乙氧基]乙磺酸钠，DMT，2-(2, 3-二羟基丙氧基)乙磺酸钠，EG，和PG，在使用适当的Ti(IV)催化剂下的酯交换和齐聚

化产物, 该产物可以被表示为  $(CAP)_2(T)_5(EG/PG)_{1.4}(SEG)_{2.6}(B)_{0.13}$ ; 其中CAP是  $(Na^+O_3S[CH_2CH_2O]_{3.5})^-$  和B是来自甘油的单元, EG/PG的摩尔比率是约1.7: 1, 该比率是在完全水解之后通过常规的气相色谱测量。

另一类SRA包括: (I)使用二异氰酸酯偶联剂与聚酯结构连结的非离子对苯二酸酯, 参见 Violland 等人的美国专利 US4201824 和 Lagasse 等人的美国专利 US4240918; (II)带有羧酸盐端基的SRA, 其通过将偏苯三酸酐加入已知的SRA中转化端羟基成偏苯三酸酯制备。通过适当选择催化剂, 偏苯三酸酐形成与聚合物的端基连结的键, 这是通过偏苯三酸酐的隔离的羧酸酯而不是通过打开酐键。非离子或阴离子SRA都可以用作起始原料, 只要它们具有可以被酯化的羟基端基, 参见 Tung 等人的美国专利 US4525524; (III)连结尿烷类的基于阴离子对苯二酸酯的SRA, 参见 Violland 等人的美国专利 US4201824; (IV)聚(乙烯基己内酰胺)和相关的与单体如乙烯基吡咯酮和/或甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯的共聚物, 包括非离子和阳离子聚合物, 参见 Ruppert 等人的美国专利 US4579681; (V)接枝共聚物, 除来自 BASF 公司的通过在磺化聚酯上接枝丙烯酸单体制备的 SOKALAN 类型外; 这些SRA被认为具有类似于已知纤维素醚的去污和抗再沉积活性; 参见罗纳普朗公司的1988年的EP279134A; (VI)乙烯基单体如丙烯酸和乙酸乙烯酯在蛋白质如酪蛋白上的接枝物, 参见 BASF 公司的EP457205A(1991); (VII)通过缩合己二酸, 己内酰胺, 和聚乙二醇制备的聚酯-聚酰胺SRA, 尤其是用于处理聚酰胺纤维, 参见1974年的Unilever N. V.的DE2335044. 其它有用的SRA描述在美国专利US4240918, US4787989, US4525524和US4877896中。

粘土污垢去除/抗再沉积剂 - 本发明的组合物还可以任选地含有具有去除粘土污垢和抗再沉积性能的水溶性乙氧基化胺。含有这些化合物的颗粒洗涤剂组合物一般含有约0.01%-约10.0%(重量)的水溶性乙氧基化胺; 液体洗涤剂组合物一般含有约0.01%-约5%(重量)的水溶性乙氧基化胺。

最优选的去除污垢和抗再沉积剂是乙氧基化四亚乙基五胺。乙氧基化胺的实例在1986年7月1日授权的VanderMeer的美国专利US4597898中进一步被描述。另一类最优选的去除粘土污垢-抗再沉积剂是在1984年6月27日公开的Oh和Gosselink的欧洲专利申请EP111965



中公开的阳离子化合物。可以在本发明中使用的其它去除粘土污垢/抗再沉积剂包括在1984年6月27日公开的Gosselink的欧洲专利申请111984中公开的乙氧基化胺聚合物；1984年7月4日公开的Gosselink的欧洲专利申请EP112592中公开的两性离子聚合物；和在1985年10月22日授权的Connor的美国专利US4548744中的氧化胺。本领域中公知的其它去除粘土污垢和/或抗再沉积剂也可以用在本发明的组合物中。参见1990年1月2日授权的VanderMeer的美国专利US4891160和1995年11月30日公开的W095/32272。另一类优选的抗再沉积剂包括羧甲基纤维素(CMC)材料。这些材料是本领域公知的。

10 聚合物分散剂 - 聚合物分散剂可以以有利的约0.1%-约7%(重量)的含量用于本发明组合物中,尤其是在沸石和/或层状硅酸盐助洗剂存在时。适合的聚合物分散剂包括聚合的多羧酸盐和聚乙二醇,本领域其它公知的聚合物分散剂也可以使用。尽管不希望为理论所限制,但是可以确信当聚合物分散剂与其它助洗剂(包括低分子量的多羧酸盐)一起使用时,通过晶体生长抑制作用,解脱颗粒污垢和胶溶作用和抗再沉积作用,可以提高总的洗涤剂助洗剂性能。

通过使适合的不饱和单体,尤其是酸形式的不饱和单体的聚合或共聚可以制备聚合物多羧酸盐材料。可以经聚合制备适合的聚合物多羧酸盐的不饱和单体酸包括丙烯酸,马来酸(或马来酸酐),富马酸,衣康酸,乌头酸,中康酸,柠康酸和亚甲基丙二酸。在本发明的聚合物多羧酸盐中,含有不带有羧酸盐基团如乙烯基甲基醚,苯乙烯,乙烯等的单体部分是适合的,只要该部分不超过约40%(重量)。

尤其适合的聚合物多羧酸盐可以从丙烯酸得到。可以用于本发明中的该类基于丙烯酸的聚合物是聚合丙烯酸的水溶性盐。以酸形式存在的该类聚合物的平均分子量优选为约2000-10000,更优选为约4000-7000,最优选为约4000-5000。该类丙烯酸聚合物的水溶性盐可以包括,例如,碱金属盐,铵盐和取代铵盐。该类可溶的聚合物是已知的。1967年3月7日授权的Diehl的美国专利US3308067中公开了该类聚合丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的应用。

30 基于丙烯酸/马来酸的共聚物也可以用作分散/抗沉积剂的优选组分。这类物质包括丙烯酸和马来酸共聚物的水溶性盐。以酸形式存在的该类共聚物的平均分子量优选为约2000-100000,更优选为约

5000-75000, 最优选为约7000-65000. 在该类共聚物中丙烯酸部分与马来酸部分的比率一般为约30: 1-约1: 1, 更优选约10: 1-2: 1. 这类丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可以包括, 例如, 碱金属盐, 铵盐和取代铵盐. 这类丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐是在1982年12月15日公开的欧洲专利申请EP66915中描述的已知物质, 以及在1986年9月3日公开的欧洲专利EP193360中描述的已知物质, 后者还描述了包括羧基丙基丙烯酸酯的该类聚合物. 另一类有用的分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯基醇三元共聚物. 该物料也在EP193360中被公开, 包括, 例如, 丙烯酸/马来酸/乙烯基醇的45/45/10三元共聚物.

10 另一类可以被包括的聚合材料是聚乙二醇(PEG). PEG除了可以作为去除粘土污垢-抗再沉积剂之外还具有分散剂的性能. 作为该用途的聚乙二醇的平均分子量一般为约500-约100000, 优选为约1000-约50000, 更优选为约1500-约10000.

15 本发明也可以使用聚天冬氨酸盐和聚谷氨酸盐分散剂, 尤其是与沸石助洗剂结合使用. 分散剂如聚天冬氨酸盐优选具有约10000的分子量(平均).

20 可更适合生物降解、改进漂白稳定性或清洗目的的其他聚合物类型包括各种三元聚合物和疏水改性共聚物, 包括由由 Rohm & Haas、BASF corp、Nippon Shokubai 出售的那些, 和其它用于水处理、织物处理或洗涤剂应用的各种聚合物.

25 增白剂 - 本领域公知的任何荧光增白剂或其它增亮剂或增白剂一般可以按约0.01%-约1.2%(重量)的含量掺入本发明洗涤剂组合物中, 当它们设计作织物洗涤或处理时, 可以用于本发明的市售荧光增白剂可以被分为下列小组, 其包括, 但不必受此限制, 芪, 吡啶啉, 香豆素, 羧酸, 次甲基菁, 硫芬-5, 5-二氧化物, 吡咯, 5-和6-元杂环的衍生物, 以及其它多种试剂. 这些增白剂的实例公开在“荧光增白剂的生产 and 应用(The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents)”, M. Zahradnik, 由John Wiley & Sons, New York 出版(1982).

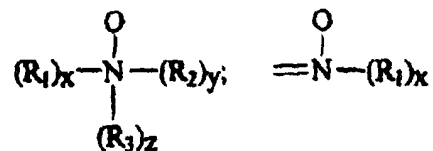
30 在本发明组合物中使用的荧光增白剂的具体实例与 1988 年 12 月 13 日授权的 Wixon 的美国专利 US4790856 中公开的相同. 这些增白剂包括 Verona 的 PHORWHITE 增白剂系列. 在该参考文献中公开的其它

增白剂包括：可以从 Ciba-Geigy 买到的 Tinopal UNPA, Tinopal CBS 和 Tinopal 5BM; Artic White CC 和 Artic White CWD, 2-(4-苯乙烯基苯基)-2H-萘并[1, 2-d]三唑; 4, 4'-双(1, 2, 3-三唑-2-基)芪; 4, 4'-双(苯乙烯基)联苯; 和氨基香豆素。这些增白剂的具体实例包括：4-甲基-7-二乙基氨基香豆素; 1, 2-双(萘并咪唑-2-基)乙烯; 1, 3-二苯基吡唑啉; 2, 5-双(萘并咪唑-2-基)噻吩; 2-苯乙烯基-萘-[1, 2-d]咪唑; 和 2-(芪-4-基)-2H-萘并[1, 2-d]三唑。另外参见 1972 年 2 月 29 日授权的 Hamilton 的美国专利 US3646015。

染料转移抑制剂 - 本发明组合物也可以包括一种或多种在清洗过程中有效抑制染料从一种织物向另一种织物转移的材料。通常，这种染料转移抑制剂包括聚乙烯基吡咯烷酮聚合物，聚胺 N-氧化物聚合物，N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物，酞菁锰，过氧化物酶，和它们的混合物。如果使用的话，这些试剂的含量一般为组合物重量的 0.01%-10%，优选 0.01%-5%，更优选 0.05%-2%。

更具体的是，优选用于本发明的聚胺 N-氧化物聚合物含有具有下列结构式：R-A<sub>x</sub>-P 的单元；其中 P 是可聚合单元，其中 N-O 基团可以与该单元连接或 N-O 基团可以构成该可聚合单元的一部分或 N-O 基团可以与两个单元连接；A 是下列结构之一：-NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, -N=; x 是 0 或 1; 和 R 是脂族，乙氧基化脂族，芳族，杂环基或脂环基或它们的任何组合，其中 N-O 基团中的氮原子可以与该基团连接或 N-O 基团是这些基团的一部分。优选的聚胺 N-氧化物是那些其中 R 是杂环基团如吡啶，吡咯，咪唑，吡咯烷，哌啶和它们的衍生物。

N-O 基团可以用下列通式结构表示：



其中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 是脂族，芳族，杂环或脂环基团或它们的组合；x, y 和 z 是 0 或 1; 和 N-O 基团的氮可以连接在任何前述基团上或形成任何前述基团的部分。聚胺 N-氧化物的氧化胺单元有 pKa < 10, 优选 pKa < 7, 更优选 pKa < 6。

本发明可以使用任何聚合物骨架，只要形成的氧化胺聚合物是水

溶性的和具有染料转移抑制性能即可。适合的聚合骨架的实例包括乙烯类聚合物，聚链烯，聚酯，聚醚，聚酰胺，聚酰亚胺，聚丙烯酸酯和它们的混合物。这些聚合物包括无规或嵌段共聚物，其中一种单体类型是胺-N-氧化物和另一种单体类型是N-氧化物。胺N-氧化物聚合物一般具有10:1-1:1000000的胺与胺N-氧化物的比率。但是，存在于聚胺氧化物聚合物中的胺氧化基团的数量可以通过适当的共聚或通过适当的N-氧化程度改变。聚胺氧化物可以以几乎任何聚合度得到。典型地，平均分子量范围是500-1000000；更优选1000-500000；最优选5000-100000。该类优选的材料可以称为“PVNO”。

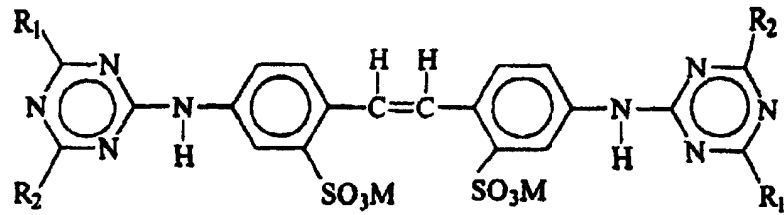
10 可用于本发明洗涤剂组合物中的最优选的聚胺N-氧化物是聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物)，其平均分子量为500000，胺与胺N-氧化物的比率是1:4。

N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑聚合物的共聚物(称为“PVPVI”)也优选用于本发明。优选PVPVI具有5000-1000000，更优选5000-200000，和最优选10000-20000的平均分子量。(平均分子量范围通过如在Barth等的《化学分析》，第113卷，“聚合物表征的现代方法”中描述的光散射方法测定，该文献所公开的内容本文引用作为参考)。PVPVI共聚物一般具有1:1-0.2:1，更优选0.8:1-0.3:1，最优选0.6:1-0.4:1的N-乙烯基咪唑与N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比率。这些共聚物可以是线性的或支链的。

20 本发明组合物也可以使用具有平均分子量为约5000-约400000，优选约5000-约200000，和更优选约5000-约50000的聚乙烯基吡咯烷酮(“PVP”)。PVP是洗涤剂领域中的技术人员已知的；例如，参见EP-A-262897和EP-A-256696，这两篇专利被本文引用作为参考。含有PVP的组合物也可以含有平均分子量为约500-约100000，优选约1000-约10000的聚乙二醇(“PEG”)。优选地，在洗涤溶液中释放的按ppm计的PEG与PVP的比率是约2:1-约50:1，更优选约3:1-约10:1。

30 本发明的洗涤剂组合物中也可以任选地含有0.005%-5%(重量)的某些类型的亲水荧光增白剂，其也提供染料转移抑制作用。如果使用的话，本发明组合物中优选含有约0.01%-1%(重量)的该荧光增白剂。

可以用于本发明的亲水荧光增白剂具有下式结构：



其中  $R_1$  选自苯胺基, N-2-双-羟乙基和 NH-2-羟乙基;  $R_2$  选自 N-2-双-羟乙基, N-2-羟乙基-N-甲氨基, 吗啉代, 氯和氨基; 和 M 是成盐阳离子如钠或钾。

5 当在上式中,  $R_1$  是苯胺基,  $R_2$  是 N-2-双-羟乙基和 M 是阳离子如钠时, 增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟乙基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸和二钠盐。该类特殊的增白剂在商业上可以根据商品名 Tinopal-UNPA-GX 从 Ciba-Geigy 公司购买。Tinopal-UNPA-GX 是可用于本发明洗涤剂组合物中的优选的亲水荧光增白剂。

10 当在上式中,  $R_1$  是苯胺基,  $R_2$  是 N-2-羟乙基-N-2-甲氨基和 M 是阳离子如钠时, 增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-羟乙基-N-甲氨基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸二钠盐。该类特殊的增白剂可以在商业根据商品名 Tinopal 5BM-GX 从 Ciba-Geigy 公司购买。

15 当在上式中,  $R_1$  是苯胺基,  $R_2$  是吗啉代和 M 是阳离子如钠时, 增白剂是 4, 4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基)氨基]-2, 2'-芪二磺酸钠盐。该类特殊的增白剂可以根据商品名 Tinopal AMS-GX 从 Ciba-Geigy 公司商业购买。

20 所选择的用于本发明中的这些特殊的荧光增白剂当与所选择的上文描述的聚合染料转移抑制剂结合使用时提供了特别有效的染料转移抑制性能。这种所选择的聚合材料(例如, PVNO 和/或 PVPVI)与这种所选择的荧光增白剂(例如, Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX, 和/或 Tinopal AMS-GX)的结合使用在洗涤水溶液中比单独使用这两组分的洗涤剂组合物的情况提供了明显更好的染料转移抑制作用。不想受理论的约束, 在洗涤溶液中该增白剂沉积在织物上的程度可以通过称为“吸尽系数”的参数定义。吸尽系数通常定义为 a) 附着在织物上的增白剂材料与 b) 洗涤液中初始增白剂浓度之间的比率。具有相对高的吸尽系数的增白剂在本发明内容中最适合用于抑制染料转移。

当然, 其它常规的荧光增白剂类型的化合物可以任选地用于本发

明组合中，以提供常规的织物“增白”作用，而不是真正的染料转移抑制作用。这种应用在洗涤剂配方中是常见的和公知的。

**螯合剂** - 本发明洗涤剂组合物也可任选地包含一种或多种螯合剂。特别是用于外来过渡金属的螯合剂。通常发现溶于洗涤水中的那些包括溶于水的胶态或颗粒形式的铁和/或锰，并可与例如氧化物或氢氧化物缔合，或发现与污物如腐殖物缔合的那些。优选的螯合剂为有效控制这些过渡金属，特别是包括控制这些过渡金属或其化合物沉积于织物上和/或控制在洗涤液中和/或织物或硬表面界面上的不合适氧化还原反应的那些。这些螯合剂包括具有低分子量的那些，以及具有至少一个，优选两个或多个能够与过渡金属配位的给体杂原子如 O 或 N 的聚合物类型。普通的螯合剂可选自氨基酸酸盐、氨基膦酸盐、多官能取代芳族螯合剂和其混合物，这些螯合剂都在下面定义。

可用作任选的螯合剂的氨基酸酸盐包括：乙二胺四乙酸盐，N-羟乙基乙二胺三乙酸盐，次氨基三乙酸盐，乙二胺四丙酸盐，三亚乙基四胺六乙酸盐，二亚乙基三胺五乙酸盐，和乙醇二甘氨酸，其碱金属、铵、和取代铵盐，及其混合物。

如果允许在洗涤组合物中使用至少低含量的磷时，那么氨基膦酸盐也适合在本发明组合物中用作螯合剂，它包括乙二胺四（亚甲基膦酸盐），即 DEQUEST。优选的是，这些氨基膦酸盐不含具有 6 个以上碳原子的烷基或链端基基团。

多官能取代芳族螯合剂也适合用于本发明组合物。参见 1974 年 5 月 21 日授予 Connor 等人的美国专利 3812044。优选的这类酸形式化合物为二羟基二磺基苯，如 1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

用于本发明的可生物降解螯合剂优选为乙二胺二琥珀酸盐（“EDDS”），特别是其 [S, S] 异构体，这在 1987 年 11 月 3 日授予 Hartman 和 Perkin 的美国专利 4704233 中有描述。

这里的组合物还可含有与例如不溶性沸石、层状硅酸盐等并用的水溶性甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA) 盐（或酸形式）作为螯合剂或助洗剂

如果使用，这些螯合剂一般占本发明洗涤剂组合物的 0.001-约 15wt%。更加优选的是，如果使用，这些螯合剂为该组合物的 0.01-3.0 wt%。

**泡沫抑制剂**

当预定用途中需要，特别是在洗涤装置中洗衣时，可将降低或抑制泡沫形成的化合物掺入本发明组合物中。其它组合物，如设计用于手洗的那些可合适地为高起泡的并可省去这些组分。泡沫抑制在如US4489455和4489574中描述的所谓的“高浓缩洗涤方法中”和在前装式欧洲型洗衣机情况下是特别重要的。

可以使用各种物质作为泡沫抑制剂，泡沫抑制剂是本领域技术人员所公知的。参见，例如，Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第7卷, 第430-447页 (John Wiley & Sons, Inc., 1979)。常用的泡沫抑制剂包括单羧酸脂肪酸和其可溶性盐。参见1960年9月27日授权的Wayne St. John的美国专利US2954347。这些单羧酸脂肪酸及其盐一般具有含10-24个碳原子，优选12-18个碳原子的烃基链。适合的盐包括碱金属盐，例如钠盐，钾盐，和锂盐，和铵盐和链烷醇铵盐。

其它合适的泡沫抑制剂包括高分子量烃，如石蜡，脂肪酸酯(如甘油三脂肪酸酯)，一元醇的脂肪酸酯，脂族C18-40酮(如硬脂酮)等。其它泡沫抑制剂包括N-烷基化的氨基三嗪和单硬脂烷基磷酸酯盐，如单硬脂烷基醇磷酸酯和单硬脂烷基磷酸二碱金属(如K, Na, 和Li)盐和磷酸酯。烃如石蜡和卤代石蜡可以以液体形式，例如在室温和大气压下为液态，并具有-40℃-50℃的倾点，最低沸点不低于110℃(大气压下)。使用蜡质烃是已知的，优选其具有低于100℃的熔点。烃泡沫抑制剂例如在美国专利US4265779中描述。烃包括含有12-70个碳原子的脂族，脂环族，芳族和杂环饱和或不饱和烃。可使用石蜡，包括真正的石蜡和环烃的混合物。

还可使用聚硅氧烷泡沫抑制剂，包括聚有机硅氧烷油，例如聚二甲基硅氧烷，聚有机硅氧烷油或树脂的分散剂或乳化剂，以及聚有机硅氧烷与二氧化硅颗粒的混合物，其中的聚硅氧烷经化学吸附或熔融到二氧化硅上。例如，参见US4265779，1990年2月7日公开的Starch, M. S.的欧洲专利申请89307851.9和US 3,455,839。聚硅氧烷和硅烷化二氧化硅的混合物描述于例如德国专利申请DOS2124526中。颗粒洗涤剂组合物中的聚硅氧烷消泡剂和泡沫控制剂公开在US3933672和US4652392中。

用于本发明的基于聚硅氧烷的典型泡沫抑制剂是基本上由如下组分组成的具有泡沫抑制量的泡沫控制剂：

(i) 在25℃具有粘度约20cs.-约1500cs.的聚二甲基硅氧烷流体；

5 (ii) 按每100份(重量)(i)计, 约5-约50份的硅氧烷树脂, 该树脂由(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>单元和SiO<sub>2</sub>单元按约0.6: 1-约1.2: 1的比率组成；和

(iii) 按每100份(i)(重量)计, 约1-约20份固体硅胶；

10 本发明使用的优选的聚硅氧烷泡沫抑制剂中, 用于连续相的溶剂由某些聚乙二醇或聚乙二醇-聚丙二醇共聚物或它们的混合物(优选), 或聚丙二醇组成。聚硅氧烷泡沫抑制剂主要是支链/交联, 具有控制发泡作用的典型液体洗衣用洗涤剂组合物通常含有约0.001-约1% (重量), 优选约0.01%-约0.7% (重量), 最优选约0.05%-约0.5% (重量)的所述聚硅氧烷泡沫抑制剂, 该泡沫抑制剂含有(1)非水乳液的主要消泡剂, 该消泡剂是下列(a), (b)(c)和(d)的混合物, 其中(a)是聚有机硅氧烷, (b)是树脂状硅氧烷或产生聚硅氧烷树脂的聚硅氧烷化合物, (c)是细粉碎的填料和(d)是促使混合物组分(a), (b)和(c)反应以生成硅烷醇盐的催化剂；(2)至少一种非离子聚硅氧烷表面活性剂；和(3)室温下在水中的溶解度超过约2% (重量)的聚乙二醇或聚乙

15 二醇-聚丙二醇的共聚物；其中没有聚丙二醇。类似的量可以用于颗粒组合物, 凝胶体等。另外参见1990年12月18日授权的Starch的美国专利US4978471, 和1991年1月8日授权的Starch的美国专利US4983316, 1994年2月22日授权的Huber等人的美国专利5288431和Aizawa等人的美国专利US4639489和US4749740, 第一栏的第46行-第4栏的第35行。

25 本发明优选的聚硅氧烷泡沫抑制剂包括聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物, 它们的平均分子量低于约1000, 优选为约100-800。本发明的聚乙二醇和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物在室温下在水中的溶解度超过约2% (重量), 优选超过约5% (重量)。

30 本发明优选的溶剂是平均分子量低于约1000, 更优选为约100-800, 最优选为200-400的聚乙二醇, 和聚乙二醇/聚丙二醇的共聚物, 优选PPG200/PEG300。聚乙二醇: 聚乙二醇-聚丙二醇的共聚物的重量比优选约1: 1-1: 10, 最优选为1: 3-1: 6。



本发明优选使用的聚硅氧烷泡沫抑制剂不含聚丙二醇，尤其是不含分子量为4000的聚丙二醇。其还优选不含环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，如PLURONIC L101。

可以用于本发明的其它泡沫抑制剂包括仲醇(如2-烷基链烷醇)以及这些醇与聚硅氧烷油的混合物，如公开在US4798679，US4075118和EP150872中的聚硅氧烷。仲醇包括具有C1-16链的C6-16烷基醇。优选的醇是2-丁基辛醇，该醇可以按ISOFOL 12的商标从Condea得到。仲醇混合物可以以ISALCHEM 123的商标从Enichem得到。混合泡沫抑制剂一般含有重量比为1: 5-5: 1的醇和聚硅氧烷的混合物。

对于用于自动洗衣机的任何洗涤剂组合物而言，形成的泡沫不应溢出洗衣机。当使用泡沫抑制剂时，优选其以“泡沫抑制量”。“泡沫抑制量”是指组合物的配制者可以选择一定数量该泡沫控制剂，该量充分控制泡沫以得到可以用于自动洗衣机的低泡沫洗衣用洗涤剂。

本发明的组合物通常含有0%-10%的泡沫抑制剂。当使用单羧酸脂肪酸和其盐作为泡沫抑制剂时，其用量通常最高约为洗涤剂组合物重量的5%。优选0.5%-3%，尽管也可以使用更高的用量。优选使用0.01%-1%的聚硅氧烷泡沫抑制剂，更优选的是0.25%-0.5%。本发明中，这些重量百分数值中包括可以与聚有机硅氧烷一起使用的任何二氧化硅以及可能使用的任何泡沫抑制剂添加剂材料。单硬脂烷基磷酸盐泡沫抑制剂的用量一般为组合物重量的约0.1%-约2%。尽管可以使用更高用量的烃泡沫抑制剂，但其用量一般为0.01%-5.0%。醇泡沫抑制剂的用量一般为最终组合物重量的0.2%-3%。

泡沫抑制剂还可用于本发明的自动餐具洗涤(ADD)实施方案中。用于本发明所有目的的聚有机硅氧烷泡沫抑制剂和其它消泡剂广泛描述于“消泡、理论和工业应用”(P. R. Garrett, Marcel Dekker 编著, N. Y., 1973, ISBN 0-8247-8770-6)中，这里作为参考引入。特别参见标题为“洗涤剂产品中的泡沫控制”(Ferch 等人)和“表面活性剂消泡剂”(Blease 等人)。还可参见US3, 933, 672 和 4, 136, 045。用于ADD的高优选聚有机硅氧烷泡沫抑制剂包括用于洗衣洗涤剂，如重垢颗粒的复合类型，尽管迄今仅在重垢液体洗涤剂中使用的类型也可包括于本发明组合物中。例如，具有三甲基甲硅烷基或交替末端嵌段单元的聚二甲基硅氧烷可用作聚硅氧烷。这些聚硅氧烷可与二氧化硅和/

或与表面活性剂非硅组复合，例如可列举包括 12% 聚硅氧烷/二氧化硅、18% 十八醇和 70% 淀粉的颗粒形式的泡沫抑制剂。硅氧烷活化物质的合适市场来源为 Dow Corning Corp. 若需要使用磷酸酯，则合适的化合物公开于在此引作参改的 1967 年 4 月 18 日授予 Schmolka 等人的 US 3,314,891 中。优选的烷基磷酸酯含有 16-20 个碳原子。高度优选的烷基磷酸酯为单硬脂酸磷酸酯或单油酸磷酸酯，或其盐，特别是碱金属盐，或其混合物。已发现优选在 ADD 组合物中避免使用单钙沉淀皂作消泡剂，因为它们趋于沉积到餐具上。磷酸酯完全无这些问题，因此配料员将选取这些磷酸酯，以在 ADD 应用中将可能沉积的消泡剂含量降至最低。

烷氧基化多羧酸盐 - 烷氧基化多羧酸盐如由聚丙烯酸盐制得的那些，它们用于本发明中以提供附加的去脂性能。这种物质在 WO 91/08281 和 PCT90/01815(第4页)中有述，这些文献被本文引用作为参考。从化学上说，这些物质包括每 7-8 个丙烯酸单元具有一个乙氧基侧链的聚丙烯酸盐。侧链具有下式  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ，其中  $m$  为 2-3， $n$  为 6-12。侧链被酯连接至聚丙烯酸“骨架”上，以提供一种“梳形”聚合物型结构。分子量可以变化，但通常为约 2000 至约 50000 范围内。本发明组合物可包含约 0.05% 至约 10% (重量) 的这种烷氧基化多羧酸盐。

织物柔软剂 - 本发明组合物中还可以任选地使用各种经历洗涤全过程的织物柔软剂，特别是 1977 年 12 月 13 日授权的 Storm 和 Nirschl 的美国专利 US4062647 中公开的细粒绿土粘土以及现有技术中已知的其它柔软剂粘土，从而使得在清洁织物的同时取得柔软织物的效果，柔软剂的用量一般为本发明组合物的 0.5%-10% (重量)。可以将粘土柔软剂与胺和阳离子柔软剂一起使用，如 1983 年 3 月 1 日授权的 Crisp 等人的美国专利 US4375416 和 1981 年 9 月 22 日授权的 Harris 等人的美国专利 US4291071 中公开的。而且，在这里洗衣清洗方法中，可以预处理，主洗，后洗和干燥加入模式使用已知的织物柔软剂，包括生物可降解型。

香料 - 用于本发明组合物和方法的香料和香味成分包含各种天然和合成化学成分，其包括但不限于：醛、酮、酯等。同样，包括各种天然提取物和香精，其可包括各成分的复合混合物，如橙油、柠檬油、玫瑰提取物、熏衣草、麝香、绿叶刺蕊草、香膏质香精、檀香油、

松油、雪松油等。本发明的洗涤剂组合物通常包含约 0.01-2% (重量) 的最终香料, 各种香料成分可占最终香料组合物重量的约 0.0001-90%。

用于本发明的香料成分的非限制性实例包括: 7-乙酰基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢-1, 1, 6, 7-四甲基萜; 甲基紫香酮;  $\gamma$ -甲基紫香酮; 甲基柏木酮; 甲基二氢素馨酮; 甲基 1, 6, 10-三甲基-2, 5, 9-环十二烷三烯-1-基酮; 7-乙酰基-11, 3, 4, 4, 6-六甲基四氢萜; 4-乙酰基-6-叔丁基-1, 1-二甲基二氢化茛; 对羟基苯基丁酮; 二苯酮; 甲基 $\beta$ -萜基酮; 6-乙酰基-1, 1, 2, 3, 3, 5-六甲基二氢化茛; 5-乙酰基-3-异丙基-1, 1, 2, 6-四甲基二氢化茛; 1-十二醛, 4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-羧甲醛; 7-羟基-3, 7-二甲基辛醛; 10-十一烯-1-醛; 异己烯基环己基羧甲醛; 甲酰基三环癸烷; 羟基香茅醛与邻氨基苯甲酸甲酯的缩合产物; 羟基香茅醛与吲哚的缩合产物, 苯乙醛与吲哚的缩合产物; 2-甲基-3-(对叔丁基苯基)丙醛; 乙基香草醛; 胡椒醛; 己基肉桂醛; 戊基肉桂醛; 2-甲基-2-(对异丙基苯基)丙醛; 香豆素;  $\gamma$ 癸内酯; 环十五烷交酯(cyclopentadecanolide); 16-羟基-9-十六碳烯酸内酯; 1, 3, 4, 6, 7, 8-六氢-4, 6, 6, 7, 8, 8-六甲基环戊烷- $\gamma$ -2-苯并吡喃;  $\beta$ -萜酚甲基醚; ambroxane; 十二烷羟基-3a, 6, 6, 9a-四甲基萜并[2, 1-b]吡喃; 雪松醇, 5-(2, 2, 3-三甲基环戊-3-烯基)-3-甲基戊-2-醇; 2-乙基-4-(2, 2, 3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇; 石竹烯醇; 三环癸烯基丙酸酯; 三环癸烯基乙酸酯; 水相酸苜酯; 雪松醇乙酸酯; 和对-(叔丁基)环己基乙酸酯。

特别优选的香料物质是那些能提供包含纤维素酶的最终产品组合物以最强气味改善作用的物质。这些香料包括但不限于: 己基肉桂醛; 2-甲基-3-(对叔丁基苯基)丙醛 7-乙酰基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢-1, 1, 6, 7-四甲基萜; 苜基水杨酸酯、7-乙酰基-11, 3, 4, 4, 6-六甲基四氢萜; 对(叔丁基)环己基乙酸酯; 甲基二氢素馨酮;  $\beta$ -萜酚甲基醚; 甲基 $\beta$ -萜基酮; 2-甲基-2-(对异丙基苯基)丙醛; 1, 3, 4, 6, 7, 8-六氢-4, 6, 6, 7, 8, 8-六甲基环戊烷- $\gamma$ -2-苯并吡喃; 十二烷羟基-3a, 6, 6, 9a-四甲基萜并[2, 1-b]吡喃; 茴香醛; 香豆素; 雪松醇; 香兰素; 环十五烷交酯; 三环癸烯基丙酸酯; 三环

癸烯基乙酸酯。

其它香料物质包括来自各种来源的香精油，香树脂和树脂，这些来源包括但不限于：秘鲁香脂、乳香香树脂、苏合香脂、岩茨脂树脂、肉豆蔻、桂皮油、安息香树脂、芫荽、杂熏衣草。其它香料化学物质包括苯基乙基醇、松油醇、芫荽醇、醋酸里哪酯、香叶醇、橙花醇、2-(1, 1-二甲基乙基)-环己醇乙酸酯、乙酸苜酯和丁子香酸。载体如邻苯二甲酯二乙酯也可用于终香料组合物中。

材料防护试剂 - 本发明组合物当设计用于自动餐具洗涤时，可含有一种或多种有效用作腐蚀抑制剂和/或抗失光泽试剂有效的一种或多种物质。这些物质是特别适用于使用电镀镍银和纯银在家庭扁平餐具中仍相当普遍的欧洲国家的洗碗机组合物的优选组分，或当涉及铝保护和组合物的硅酸盐含量相当低时。这些物质防护试剂包括偏硅酸盐、硅酸盐、铋盐、锰盐、石蜡、三唑、吡唑、硫羧、硫醇、脂肪酸铝盐和其混合物。

当存在时，这些保护物质以较低的量，例如约0.01%至约5%加入ADD组合物中。合适的腐蚀抑制剂包括石蜡油、通常具有碳原子数约20至约50的高度支化脂族烃；优选的石蜡油选自高度支化C<sub>25-45</sub>物质，其中环与非环烃的比例为约32:68。满足上述特性的石蜡油由Wintershall, Salzbergen, Germany, 以商品名WINOG 70出售。此外，加入低量的硝酸铋（即Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）也是优选的。

其它腐蚀抑制化合物包括苯并三唑和相应化合物，硫醇或硫羧包括硫代萘酚和硫代萘酚；和细粉碎脂肪酸铝盐，如三硬脂酸铝。配料人员将认识到这些物质将合适地并以限制量使用，以避免在玻璃器皿上产生污点或薄膜，或损害组合物的漂白作用的任何趋势。因此，最好避免十分强的漂白活性的硫醇抗失光泽剂和能与钙以颗粒沉淀的普通脂肪酸。

#### 其它组分

在本发明组合物中还可以包含有各种洗涤剂组合物中有用的其它组分，其中包括其它活性组分，载体，加溶剂，加工助剂，染料或颜料，液体配方的溶剂，条皂组合物的固体填料等。如果需要高泡沫，则可以在该组合物中掺入如C10-16链烷醇酰胺的增泡剂，其含量一般为1%-10%。C10-14单乙醇和二乙醇酰胺是该类增泡剂的典型实例。

将这类增泡剂与高泡辅助表面活性剂，如上述氧化胺，甜菜碱，磺基甜菜碱一起使用也是有利的。若需要，也可以加入如 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$ 等可水溶性镁盐和/或钙盐以提供附加的泡沫和增强除油脂性能，该镁盐的用量一般为0.1%-2%。

5 本发明组合物中使用的各种去污组分还可以任选地通过将 these 组分吸附在多孔疏水性基质上，然后再用疏水性涂覆剂将该基质涂覆以进一步使其稳定化。优选在用多孔基质进行吸附之前将该去污组分与表面活性剂混合。在使用过程中，该去污组分从基质释放到洗涤水溶液中，并在该洗涤溶液中完成其预期的洗涤功效。

10 为了更详细地说明该技术，将多孔疏水性二氧化硅(商标SIPERNAT D10, DeGussa)与含有3%-5%的C13-15乙氧基化醇(E07)非离子表面活性剂的蛋白水解酶溶液混合。该酶/表面活性剂溶液的量一般是二氧化硅重量的2.5倍。所得粉末经搅拌分散在聚硅氧烷油中(可以使用粘度为500-12500的各种聚硅氧烷油)。将所得的聚硅氧烷油分散物乳化或者将其加至最终的洗涤剂基质中。通过这种方法，如前述的酶，漂白剂，漂白活化剂，过渡金属漂白催化剂，有机漂白催化剂光活化剂，染料，荧光增白剂，织物调理剂和可水解的表面活性剂和它们的混合物组分可以以“被保护的形式”用于洗涤剂中，包括用于液体洗衣洗涤剂组合物中。

20 液体洗涤剂组合物中可以含有作为载体的水和其它溶剂。适合的是低分子量伯或仲醇，例如甲醇，乙醇，丙醇和异丙醇。优选使用一元醇作增溶表面活性剂，但是也可以使用多元醇如含有2-约6个碳原子和2-约6个羟基的醇(例如，1,3-丙二醇，乙二醇，甘油，和1,2-丙二醇)。组合物可含有5%-90%，一般10%-50%的该类载体。

25 本发明洗涤剂组合物优选被如此配制，以使得在用于洗涤操作过程中，洗涤水的pH值为约6.5-约11，优选为约7.5-10.5，更优选约7.0至约9.5。液体餐具洗涤产品配方优选具有的pH值为约6.8-约9.0。洗衣产品一般的pH值是9-11。控制pH在推荐使用值下的方法是使用缓冲剂，碱，酸等，这些都是本领域技术人员公知的。

### 30 组合物的形式

本发明的组合物可采取各种物理形式，包括颗粒、片状、条状和液体形式。这些组合物包括适合通过放置于加有脏织物的洗衣机滚筒

中的分散设备加入洗衣机中的所谓浓缩颗粒状洗涤剂组合物。

本发明颗粒状组合物的组分的平均颗粒尺寸优选应使的颗粒的粒径大于 1.7 mm 不超过 5%，的颗粒的粒径低于 0.15 mm 不超过 5%。

5 这里定义的术语平均颗粒尺寸通过在一系列 Tyler 筛子上将组合物样品筛分为级分（通常为 5 级分）计算的。将由此获得的重量分数与筛子的孔径作图。将 50 wt% 样品通过时的筛孔孔径作为平均颗粒尺寸。

本发明的某些优选颗粒组合物为目前市场上常见的高密度类型；这些组合物通常具有堆密度至少 600 g/l，更优选 650 g/l 至 1200 g/l。

#### 表面活性剂附聚物颗粒

将表面活性剂加入消费品中优选方法是制备表面活性剂附聚物颗粒，这些颗粒可为薄片、小球、marume、面条状、带状。但优选为颗粒状。制备这些颗粒的优选方法是通过用高活性表面活性剂浆料将粉末（例如硅铝酸盐、碳酸盐）附聚并将所得附聚物的颗粒尺寸控制在特定范围内。这些方法涉及将有效量的粉末与活性表面活性剂浆料在一个或多个附聚容器如浅盘附聚容器、Z-桨叶混合器或更优选在在线混合器（如由 Schugi (Holland)BV, 29 Chromstraat 8211 AS Lelystad, Netherlands, 和 Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, 20 D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050, Germany 制造）中混合。最优选使用高剪切混合器，如 Lodige CB (Trade Name)。

25 通常使用包括 50 wt% 至 95 wt%，优选 70 wt% 至 85 wt% 的表面活性剂的高活性表面活性剂浆料。将该浆料在足以保持可泵抽粘度的高温至足以避免使用的阴离子表面活性剂降解的低温下泵入附聚容器中。浆料的优选操作温度通常为 50℃ 至 80℃。

#### 洗衣方法

30 这里的洗衣方法通常包括用洗涤水溶液在其中具有溶解或分散的有效量的本发明洗衣机用洗涤剂组合物的洗衣机中处理脏衣服，有效量的洗涤剂组合物这里是指在体积 5 至 65 升的洗涤溶液中溶解或分散 40 g 至 300 g 产品，这是常规机器洗衣方法中使用的典型产品剂量和洗衣溶液体积。

如上所述，这里将表面活性剂，优选与其它去污表面活性剂一起用于洗涤剂组合物中，该表面活性剂的用量为对清洗性能获得直接改进的有效量。在织物洗衣组合物中，此“用量”可根据污物和污点类型和污物程度，以及洗涤水温度、洗涤水体积和洗衣机类型而变化。

5 例如，在使用约 45 至 83 升洗涤浴用洗涤水、洗涤时间约 10 至约 14 分钟、洗涤水温度约 10℃ 至约 50℃ 的上加料垂直轴美国型自动洗衣机中，在洗涤液中优选包括约 2 ppm 至约 625 ppm，优选约 2 ppm 至约 550 ppm，更优选约 10 ppm 至约 235 ppm 的表面活性剂。对于重垢液体洗衣洗涤剂，基于每次洗涤料约 50 ml 至约 150 ml 的使用速率，  
10 转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.1 至约 40%，优选约 0.1% 至约 35%，更优选约 0.5% 至约 15%。对于致密（“压实”）颗粒洗衣用洗涤剂（密度高于约 650 g/l），按每次洗涤加料约 30 g 至约 950 g 的使用速率，转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.1 至约 35%，优选约 0.1% 至约 35%，更优选约 0.5% 至约 15%。对于喷雾干  
15 颗粒（即“蓬松的”；密度低于约 650 g/l），按每次加料约 80 g 至约 100 g 的使用速率，转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.07% 至约 35%，优选约 0.07% 至约 25%，更优选约 0.35% 至约 11%。

例如，在使用约 8 至 15 升洗涤水、洗涤时间约 8 至约 15 分钟、洗涤水温度约 10℃ 至约 60℃ 的前面加料水平轴欧洲型自动洗衣机  
20 中，在洗涤液中优选包括约 3 ppm 至约 14,000 ppm，优选约 3 ppm 至约 10,000 ppm，更优选约 15 ppm 至约 4200 ppm 的表面活性剂。对于重垢液体洗衣洗涤剂，基于每次洗涤料约 45 ml 至约 270 ml 的使用速率，转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.1 至约 50%，优选约 0.1% 至约 35%，更优选约 0.5% 至约 15%。对于致密（“压实”）  
25 颗粒洗衣用洗涤剂（密度高于约 650 g/l），按每次洗衣加料约 40g 至约 210 g 的使用速率，转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.12 至约 53%，优选约 0.12% 至约 46%，更优选约 0.6% 至约 20%。对于喷雾干颗粒（即“蓬松的”；密度低于约 650 g/l），按每次加料约  
30 140 g 至约 400 g 的使用速率，转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.03% 至约 34%，优选约 0.03% 至约 24%，更优选约 0.15% 至约 10%。

例如，在使用约 26 至 52 升洗涤浴用洗涤水、洗涤时间约 8 至约

15 分钟、洗涤水温度约 5℃ 至约 25℃ 的上加料垂直轴日本型自动洗衣机中, 在洗涤液中优选包括约 0.67 ppm 至约 270 ppm, 优选约 0.67 ppm 至约 236 ppm, 更优选约 3.4 ppm 至约 100 ppm 的表面活性剂。对于重垢液体洗衣洗涤剂, 基于每次洗涤料约 20 ml 至约 30 ml 的使用速率, 转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.1 至约 40%, 优选约 0.1% 至约 35%, 更优选约 0.5% 至约 15%。对于致密(“压实”)颗粒洗衣用洗涤剂(密度高于约 650 g/l), 按每次洗衣加料约 18g 至约 35g 的使用速率, 转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.1 至约 50%, 优选约 0.1% 至约 35%, 更优选约 0.5% 至约 15%。对于喷雾干颗粒(即“蓬松的”; 密度低于约 650 g/l), 按每次加料约 30 g 至约 40 g 的使用速率, 转化为表面活性剂在产品中的浓度(wt)约 0.06 % 至约 44%, 优选约 0.06% 至约 30%, 更优选约 0.3% 至约 13%。

如上所述, 表面活性剂在洗衣机洗衣中的量可根据使用者的习惯和实际情况、洗衣机的类型等变化。

15 在优选的使用方面, 分散设备用于洗涤方法中。将该分散设备装上洗涤剂产品并在洗涤循环开始前用于将产品直接加入洗衣机的滚筒中。其体积容量应能够含有通常用于洗涤方法中的足够洗涤剂产品。

20 一当洗衣机已装入洗涤料时, 将含该洗涤产品的分散设备放在转鼓中, 在洗衣机洗涤循环开始时将水加入转鼓中并使转鼓周期性旋转。设计的分散设备应使其允许干燥洗涤剂产品污染, 然后在洗涤循环期间, 该产品随转鼓旋转搅拌并与洗涤水接触后释放。

25 为在洗涤期间进一步释放洗涤剂产品, 该设备可具有很多产品通过的开口。此外, 该设备可由允许液体渗透而不允许固体渗透的材料制备, 该设备可释放溶解的产品。洗涤剂产品优选在开始洗涤循环时快速释放, 由此在洗涤循环阶段在洗衣机滚筒中提供短暂的产品局部高浓度。

30 优选的分散设备可再使用, 并可按这样的方式设计, 即在干燥态中和洗涤循环中保持容器的整体性。使用本发明组合物的特别优选分散装置已描述于如下专利中: GB-B-2, 157, 717、GB-B-2, 157, 718、EP-A-0201376、EP-A-0288345 和 EP-A-0288346。J. Bland 在制造化学家, 1989 年 11 月, 41-46 页中发表的文章还描述了使用颗粒洗涤剂产品(它通常称为“granulette”), 使用本发明组合物的另一优选分



散设备公开于 PCT 专利申请 WO 94/11562。

特别优选的分散设备公开于欧洲专利申请 0343069 & 0343070 中。后一专利申请公开了包括自限定孔口支撑环延伸的袋子形状的柔韧护套，在洗涤过程中该孔口适合允许加入袋中一次洗涤循环的足够的产品。一部分洗涤介质经该孔口流入袋中，使产品溶解。然后该溶液经孔口向外面进入洗涤介质中。提供支撑环用于遮蔽以防止润湿的未溶解产品溢出。这种设置通常包括在有幅轮构型中，或其中壁具有螺旋形状类似结构中自中心凸起延伸的快速延伸壁。

此外，分散设备可为柔韧性容器，如袋子或盒。该袋子可涂有不渗透水的保护性物质的纤维结构以保留物料，如欧洲专利申请 0018678 中公开的。此外，可以由水不溶性合成聚合物物质形成，它在水介质中具有预定破裂的边密封或封闭，如欧洲专利申请 0011500、0011501、0011502 和 0011968 中公开的。常规的水易碎封闭形式包括沿由不渗透水的聚合物膜如聚乙烯或聚丙烯形成的盒子的一边分散的并使其密封的水溶性粘合剂。

### 机器餐具洗涤方法

下面描述适合机器洗涤或清洗脏餐具，特别是脏银具的任何合适方法

20 优选的机器餐具洗涤方法包括用溶解或分散有有效量的本发明机器餐具组合物的含水液体处理选自陶器、玻璃器皿、中空器皿、银器、刀具和其混合物的脏制品。有效量的机器餐具洗涤组合物是指在 3 至 10 l 洗涤溶液中溶解或分散 8 g 至 60 g 产品，如用于常规机器餐具洗涤方法中的典型产品剂量和洗涤溶液体积。

25

### 组合物的包装

市场上出售的带有包装的漂白组合物可包装于任何合适的容器中，包括由纸、纸板、塑料材料和任何合适层压构成。优选的包装方法描述于欧洲专利申请 94921505.7 中。

30

### 漂洗助剂组合物和方法

本发明还涉及用于自动餐具洗涤方法的漂洗循环中的组合物，这些组合物通常称为“漂洗助剂”。尽管上面描述的组合物也可配制为用

作漂洗助剂组合物，但对于用作漂洗助剂，在该组合物中不需要过氧化氢源（尽管过氧化氢源是优选的，至少在低含量至少补充夹带物下）。

考虑到从洗涤循环夹带至漂洗循环的明显量的残余洗涤剂组合物，可任选地将过氧化氢源引入漂洗助剂组合物中。因此，当使用含过氧化氢源的 ADD 组合物时，用于漂洗循环的过氧化氢源从洗涤循环中被夹带。因此催化剂具有的催化活性随从洗涤循环的这种夹带产生作用。

因此，本发明进一步包括自动餐具漂洗助剂组合物，包括(a)如上所述的有效量的催化剂和(b)自动餐具洗涤剂助剂物质。优选的组合物包括低起泡非离子表面活性剂。这些组合物也优选以液体或固体形式使用。

本发明还包括在家用自动餐具洗涤剂中洗涤餐具的方法，所述方法包括在自动洗碗机洗涤循环期间用包括过氧化氢源的含水碱性浴液处理脏餐具，接着在随后的漂洗循环中用这里描述的包括催化剂的水浴处理餐具。

在下面的实施例中，组合物中所用的各种组分的简写具有如下含义：

LAS	直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠
C45AS	C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> 直链烷基磺酸钠
C <sub>x</sub> yEzS	C <sub>1x</sub> -C <sub>1y</sub> 支链烷基磺酸钠与 z 摩尔环氧乙烷的缩合产物
CXyEZ	C <sub>1x</sub> -C <sub>1y</sub> 支链伯醇与平均 Z 摩尔环氧乙烷的缩合产物
QAS	R <sub>2</sub> =C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> 的 R <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)
TFAA	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> 烷基 N-甲基葡糖酰亚胺
STPP	无水三聚磷酸钠
沸石 A	通式 Na <sub>12</sub> (AlO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -27H <sub>2</sub> O 的水合铝硅酸钠，主要粒径为 0.1-10μm
NaSKS-6	式 γ-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 的结晶型层状硅酸盐
碳酸盐	无水碳酸钠，粒径为 200-900μm
碳酸氢盐	无水碳酸氢钠，粒径为 400-1200μm
硅酸盐	无定形硅酸钠(SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O; 2.0 比)
硫酸钠	无水硫酸钠
柠檬酸盐	柠檬酸三钠二水合物，活性 86.4%，粒径分布

	425-850 $\mu$ m
MA/AA	1:4 马来酸/丙烯酸共聚物, 平均分子量 70,000
CMC	羧甲基纤维素钠
蛋白酶	活性为 4KNPU/g 的蛋白分解酶, 购自 Novo Industries A/S, 商品名 Savinase
纤维素酶	活性为 1000CEVU/g 的纤维素分解酶, 购自 Novo Industries A/S, 商品名 Carezyme
淀粉酶	活性为 60KNU/g 的淀粉分解酶, 购自 Novo Industries A/S, 商品名 Termamyl 60T
脂酶	活性为 100KLU/g 的脂肪分解酶, 购自 Novo Industries A/S, 商品名 Lipolase
PB4	式 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的过硼酸钠四水合物
PB1	式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的无水过硼酸钠漂白剂
过碳酸盐	式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的过碳酸钠
NaDCC	二氯异氰酸钠
NOBS	钠盐形式的壬酰氧基苯磺酸盐
TAED	四乙酰基乙二胺
DTPMP	二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐), 购自 Monsanto, 商品名 Dequest 2060
光活化剂	包囊于漂白剂糊精可溶性聚合物中的磺化锌酞菁染料
增白剂 1	4, 4'-二(2-磺基苯乙烯基)联苯钠
增白剂 2	4, 4'-二(4-苯氨基-6-吗啉代-1, 3, 5-三嗪-2-基)氨基)二苯乙烯-2, 2'-二磺酸钠
HEDP	1, 1-羟基乙烷二膦酸
SRP1	具有氧亚乙基氧基和对苯二甲酰主链的磺基苯基甲酰 封端酯
聚有机硅氧烷消泡剂	聚二甲基硅氧烷控泡剂与作为分散剂的硅氧烷-氧化烯共聚物, 所述控泡剂与分散剂的比值为 10:1-100:1
DTPA	二亚乙基三胺五乙酸

在下列实施例中，所有量都按基于组合物的 wt% 计。下列实施例为本发明的说明性实施例，但不用于限制或定义本发明的范围。这里使用的所有份数、百分比和比例，除非另有说明，按重量计。

5

### 实施例 1

下列洗涤剂组合物，A-F 按如下方式制备：

组分	A	B	C	D	E	E	F
过渡金属漂白催化剂 (1)	0.1	0.5	1.0	2.0	10.0	2.0	1.0
洗涤剂 (2)	5000	4000	1000	6000	5000	500	600
主氧化剂 (3)	1200	500	200	1200	1200	50	30
TAED (4)	200	100	0	300	200	0	0
活化漂白剂 (5)	0	300	100	50	100	20	30
螯合剂 (6)	10	30	5	10	10	0	3

其中量为重量份，例如 kg 或 ppm。

(1) 为上面合成的，例如合成实施例 1 的任一催化剂；

10

(2) 为市购洗涤剂颗粒，例如无漂白剂或过渡金属催化剂的 TIDE 或 ARIEL；或另一常规洗涤剂粉末，如用碳酸钠和/或沸石 A 或 P 作为助洗剂；

(3) 一水合过硼酸钠或四水合过硼酸钠或过碳酸钠；

15

(4) 如四乙酰基乙二胺或任何同样的聚乙酰基乙二胺，如不对称衍生物；

(5) 具有在给定范围内的碳链长度的任何疏水漂白活化剂，例如 NOBS (C9) 或经过氧水解产生 NAPAA 的活化剂 (c9)；

(6) 市售膦酸盐螯合剂，例如 DTPA，或取自 DEQUEST 系列中的一种，或为 S,S'-乙二胺丁二酸氢钠盐。

20

这些组合物在水硬度范围 0-20 gpg (每 U. S. 加仑格令 (grain)) 和温度从冷 (室温) 至约 90°C，更通常在室温至约 60°C 下在 U. S.、欧洲和日本自动洗衣机中洗涤脏织物。表中列举的量可按任何合适的重量单位，例如 kg 对于配制目的，或 (对于单一洗涤液)，每百万份洗涤液中份数判读。洗液 pH 一般为约 8 至约 10，取决于每次洗所用

的产物和污垢程度。如被草、茶、葡萄酒、葡萄汁、烤肉酱、 $\beta$ -胡萝卜素或胡萝卜弄脏的T恤都获得了极好的结果。评估结果由5个训练的专门小组成员、约60个消费者的小组，或通过使用仪器如光谱仪评估。

5

### 实施例 2

洗衣洗涤剂组合物 G-M 为本发明组合物

组分	G	H	I	J	K	L	M
Mn(Bcyclam)Cl <sub>2</sub>	0.05	0.02	0.005	0.1	0.05	0.001	2.0
PB4	10.0	9.0	9.0	-	8.0	12.0	12.0
PB1	10.0	-	-	1.0	-	-	-

过碳酸钠	-	-	1.0	10.0	4.0	-	-
TAED	-	1.5	2.0	5.0	1.0	1.5	1.5
NOBS	5.0	0.0	0.0	0.5	0.1	-	-
DETPMP	-	0.3	0.3	0.1	0.2	0.5	0.5
HEDP	0.5	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3
DTPA	0.5	-	-	0.1	-	-	-
C11-C13 LAS	20.0	8.0	7.0	8.0	-	8.0	12.0
C25E3 或 C23E7	2.0	3.0	4.0	3.0	7.0	3.0	3.0
QAS	-	-	-	-	-	1.0	2.0
STPP	-	-	-	-	-	-	30.0
沸石	20.0	-	25.0	19.0	18.0	10.0	-
碳酸钠	20.0	20.0	13.0	30.0	25.0	27.0	10.0
硅酸盐, 1-3r.	-	1.5	2.0	3.0	3.0	3.0	5.0
蛋白酶	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-
淀粉酶	-	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-
Carezyme	0.2	-	0.1	-	-	-	-
MA/AA 或聚丙烯酸钠	5.0	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0
CMC	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
磺化的Zn 或Si钛青	-	15 ppm	-	20 ppm	-	10 ppm	5 ppm
污垢释放 聚合物	0.2	-	0.5	0.2	1.0	-	-
增白剂1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
香料	0.2	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3
有机硅消泡剂	0.2	0.4	0.5	0.3	0.5	0.5	-
PEG	1.0	-	1.0	-	-	-	-
水份	7.0	6.0	5.0	8.0	7.0	7.0	9.0
硫酸钠和 其它: - to -	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
密度 (g/litre)	500	800	750	850	850	850	650

上面实施例中的这些组合物用于洗涤织物。此外，包括（例如）配方 G 的组合物可用于浸泡和手洗织物，得到极好结果。

### 实施例 3

- 5 将约 0.001% 至约 5 wt% 的 Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub> 与含 10% 四水合过硼酸钠、20% 沸石 A、20% 的表面活性剂附聚物和平衡量的硫酸钠和水分的白色洗衣剂粉末混合。由消费者组成的多个有针对性的小组评估这些产品与加入不是本发明的另一催化剂的相同洗涤剂粉末的对比

外观和效果。评估小组中的大多数消费者优选含  $\text{Mn}(\text{Bcyclam})\text{Cl}_2$  的新产品，该产品具有对产品目测的优选结果，和呈现改进漂白性的优点。

#### 实施例 4

- 5 将约 0.001% 至约 5 wt% 的  $\text{Mn}(\text{Bcyclam})\text{Cl}_2$  与约 0.001 至约 5wt% 的带有蓝色斑点的白色洗涤剂粉末混合。由消费者评估小组评估这些产品与加入不是本发明的另一催化剂的相同洗涤剂粉末的对比外观和效果。大多消费者数认为含  $\text{Mn}(\text{Bcyclam})\text{Cl}_2$  的产品是优选的。

#### 实施例 5

10

根据本发明制备下列颗粒状洗涤剂组合物 A-G.

	N	O	P	Q	R	S	T
$\text{Mn}(\text{Bcyclam})\text{Cl}_2$	0.01	0.02	0.005	0.1	0.05	0.001	2.0
PB4	5.0	9.0	9.0	-	8.0	12.0	12.0
PB1	-	-	-	1.0	-	-	-
过碳酸钠	-	-	1.0	10.0	4.0	-	-
TAED	-	1.5	2.0	5.0	1.0	1.5	1.5
NOBS	4.0	0.0	0.0	0.5	0.1	-	-
DETPMP	-	0.3	0.3	0.1	0.2	0.5	0.5
HEDP	-	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3
DTPA	0.3	-	-	0.1	-	-	-
C11-C13 LAS	5.0	8.0	7.0	8.0	-	8.0	12.0
C25E3 或 C45E7	3.2	3.0	4.0	3.0	7.0	3.0	3.0
QAS	-	-	-	-	-	1.0	2.0
STPP	-	-	-	-	-	-	30.0
沸石 A	10.0	-	15.0	19.0	18.0	10.0	-
碳酸钠	6.0	10.0	20.0	30.0	25.0	27.0	10.0
硅酸盐, 1-3r.	7.0	1.5	2.0	3.0	3.0	3.0	5.0

Na-SKS-6	-	5.0	10.0	-	-	-	-
蛋白酶	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-
淀粉酶	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-
脂肪酶	0.1	-	0.1	-	-	-	-
MA/AA 或聚丙烯酸钠	0.8	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0
CMC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ca- 蒙脱石	-	-	-	5.0	-	-	-
污垢释放 聚合物	0.2	-	0.5	0.2	1.0	-	-
增白剂1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
香料	0.2	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3
聚硅氧烷消泡剂	0.2	0.4	0.5	0.3	0.5	0.5	-
水份	7.0	6.0	5.0	8.0	7.0	7.0	9.0
硫酸钠和 其它	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%
密度 (g/lile)	500	800	750	850	850	850	650

上述实施例中的组合物用于洗涤织物。



**实施例 6**

下列洗涤剂配方为本发明的配方。

	U	V	W	X
漂白催化剂*	0.02	0.05	0.1	1.0
PBI	6.0	2.0	5.0	3.0
NOBS	2.0	1.0	-	-
LAS	15.0	14.0	14.0	18.0
C45AS	2.7	1.0	3.0	6.0
TFAA	-	1.0	-	-
C25E5/C45E7	-	2.0	-	0.5
C45E3S	-	2.5	-	-
沸石A	30.0	18.0	30.0	22.0
硅酸盐	9.0	5.0	10.0	8.0
碳酸盐	13.0	7.5	-	5.0
氢酸氢盐	-	7.5	-	-
DTPMP	0.7	1.0	-	-
SRP 1	0.3	0.2	-	0.1
MA/AA	2.0	1.5	2.0	1.0
CMC	0.8	0.4	0.4	0.2
蛋白酶	0.8	1.0	0.5	0.5
淀粉酶	0.8	0.4	-	0.25
脂肪酶	0.2	0.1	0.2	0.1
纤维素酶	0.1	0.05	-	-
增白剂1	0.2	0.2	0.08	0.2
聚环氧乙烷 m.w. 5,000,000	-	0.2	-	0.2
皂粘土	-	-	-	10.0
平衡量(水分和 其它组分)	100	100	100	100

\*Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub>根据合成实施例 1 或合成实施例 2-7 制备。

**实施例 7**

下列洗涤剂配方为本发明的配方。

附聚物		Y	Z
	C45AS	11.0	14.0

	LAS	3.0	3.0
	沸石A	15.0	10.0
	碳酸盐	4.0	8.0
	MA/AA	4.0	2.0
	CMC	0.5	0.5
	DTPMP	0.4	0.4
喷涂			
	C25E5	5.0	5.0
	香料	0.5	0.5
Dry-Add			
	LAS	6.0	3.0
	HEDP	0.5	0.3
	SKS-6	13.0	6.0
	柠檬酸盐	3.0	1.0
	TAED	5.0	7.0
	过碳酸盐	20.0	20.0
	漂白催化剂	0.5	0.1
	SRP 1	0.3	0.3
	蛋白酶	1.4	1.4
	脂肪酶	0.4	0.4
	纤维素酶	0.6	0.6
	淀粉酶	0.6	0.6
	聚硅氧烷消泡剂	5.0	5.0
	增白剂1	0.2	0.2
	增白剂2	0.2	-
平衡量(水分和 其它组分)		100	100
密度(g/lile)		850	850

- 5 \*漂白催化剂 Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub> 根据上述合成实施例 1 合成; 对于含合成实施例 2-7 的漂白促进剂的组合物同样观察到有益结果。

**实施例 8**

制备具有下表 1 中所列的组成的含漂白剂的非水液体洗衣洗涤剂的非限制性例子。

5

**表 1**

<u>组分</u>	<u>wt %</u>	<u>范围 ( wt % )</u>
<u>液相</u>		
C <sub>12</sub> 线性烷基苯磺酸钠 (LAS)	25.3	18-35
C <sub>12-14</sub> , EO5 醇乙氧基化物	13.6	10-20
乙二醇	27.3	20-30
香料	0.4	0-1.0
<u>固体</u>		
蛋白酶	0.4	0-1.0
无水柠檬酸三钠	4.3	3-6
漂白催化剂*	-	-
过硼酸钠	3.4	2-7
壬酰氧基苯磺酸盐钠 (NOBS)	8.0	2-12
碳酸钠	13.9	5-20
二乙基三胺五乙酸 (DTPA)	0.9	0-1.5
增白剂	0.4	0-0.6
泡沫抑制剂	0.1	0-0.3
少量	平衡量	-

10 \*漂白催化剂 Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub> 按照上面的实施例 1 合成; 对于含合成实施例 2-7 的漂白催化剂的组合物也可观察到这些优点。

所得组合物是稳定的无水重垢液体洗衣洗涤剂, 当该洗涤剂用于常规织物洗衣操作中时提供极好的污点和油污除去性能。

**实施例 9**

用下列涉及手洗餐具洗涤液的实施例进一步说明本发明。

<u>组分</u>	<u>wt%</u>	<u>范围 ( wt% )</u>
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> 烷基硫酸铵	7.0	2-35
C <sub>12-14</sub> 乙氧基(1)硫酸盐	20.5	5-35
椰子氧化胺	2.6	2-5
甜菜碱/tetronic 704®**	0.87-0.10	0-2(mix)
乙氧基化醇 C <sub>9</sub> E <sub>11</sub>	5.0	2-10
二甲苯磺酸铵	4.0	1.6
乙醇	4.0	0.7
柠檬酸铵	0.06	1.0
氯化镁	3.3	0-4.0
氯化钙	2.5	0-4.0
硫酸铵	0.08	0-4.0
漂白催化剂*	0.1	0.005-5.0
过氧化物氢	200 ppm	10-300 ppm
香料	0.18	0-0.54
Maxtase®蛋白酶	0.50	0-0.5
水和其它	-----平衡-----	

- 5        \*漂白催化剂 Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub> 按照上面的实施例 1 合成; 优选为涂有蜡的; 对于含合成实施例 2-7 的漂白催化剂的组合物也可观察到这些优点。

      \*\*椰子烷基甜菜碱。

- 10        下列实施例通过含颗粒磷酸盐的自动餐具洗涤剂进一步说明本发  
明。

实施例 10

wt% 活性物质

<u>组分</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
STPP(无水) <sup>1</sup>	31	26
碳酸钠	22	32
硅酸盐(2-比例, 无水)	9	7
表面活性剂(非离子, 例如 Plurafa, BASF)	3	1.5
漂白催化剂 <sup>2</sup>	0.01	0.1
过硼酸钠	12	10
TEAD	--	1.5
Savinase (Parts prill)	--	0.2
Termamyl (parts prill)		0.5
硫酸盐	25	25
香料/少量	至 100%	至 100%

5 <sup>1</sup> 三聚磷酸钠

<sup>2</sup> 漂白催化剂 Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub> 按照上面的实施例 1 合成; 对于含合成  
实施例 2-7 的漂白催化剂的组合物也可观察到这些优点.

实施例 11

在下列实施例中，提供自动餐具洗涤剂，用于说明合成实施例 1-7 的过渡金属漂白催化剂与无机过酸、单过硫酸钠并用。

5

活化物质的 wt%

<u>组分</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
STPP (无水) <sup>1</sup>	31	26
碳酸钠	22	32
OXONE 单过硫酸盐	5	10
表面活性剂 (非离子, 例如 Plurafac, BASF)	3	1.5
漂白催化剂 <sup>2</sup>	0.01	0.1
过硼酸钠	12	1
TAED	--	1.5
Savinase (Parts prill)	--	0.2
Termamyl (parts prill)		0.5
硫酸盐	<u>25</u>	<u>25</u>
香料/少量	至 100%	至 100%

<sup>1</sup> 三聚磷酸钠

实施例 12

10

在下列实施例中，提供使用方法和所用的组合物，其中含合成实施例 1 的过渡金属催化剂的洗衣添加剂产品用于提高含常规漂白剂的洗涤剂的漂白作用。

15 按照托牙清洁剂中使用的已知方式制备含碳酸钠但无氧漂白剂的常规冒泡洗涤剂片。该洗涤剂片中加入有 10 wt% 的合成实施例 1 的过渡金属催化剂。

该洗衣按照实施例 1 的方式进行，不同的是其中加入过硼酸盐漂白剂的片和市购洗涤剂按两步加入（作为两种单独产品）待洗物中。对比洗涤仅用常规洗涤剂。用片剂处理获得改进的漂白效果。

### 实施例 13

5 在下列实施例中，提供使用方法和所用的组合物，其中含合成实施例 1 的过渡金属催化剂的洗衣添加剂产品用于提高常规的不含漂白剂的洗涤剂与常规市购氯漂白剂的漂白作用。

通过将合成实施例 1 的过渡金属漂白催化剂(9%)、具有硼酸盐或硅酸钠涂覆物的一水合过硼酸钠(10%)、三聚磷酸钠(70%)、碳酸钠(9%)和 PEG(2%，喷雾)制备粉末状洗衣添加剂。

10 该洗衣按照实施例 1 的方式进行，不同的是添加剂粉末和加入 5% 过硼酸盐漂白剂的市购洗涤剂按两步加入(作为两种单独产品)待洗物中。对比洗涤仅用常规洗涤剂。用片剂处理获得改进的漂白效果。

### 实施例 14

15 将合成实施例 1 的过渡金属催化剂和过硼酸钠(0.05%/10%)加到另一用于浸泡/手洗衣物的常规产品中。

### 实施例 15

20 将 0.05% 的合成实施例 1 的过渡金属催化剂加入具有过硼酸盐漂白剂的另一常规托牙清洁剂中。

### 实施例 16

25 将 0.05% 的合成实施例 1 的过渡金属催化剂加入具有二氯异氰酸酯作为主氧化剂的另一常规磨蚀硬表面清洁剂中。

### 实施例 17

30 将合成实施例 1 的过渡金属催化剂以稀水溶液形式加入双室液体配料瓶的一个室中。将稳定过酸的稀溶液投入第二个室中。该瓶用于将催化剂和过乙酸作为添加剂加入其中不存在其它漂白剂的另一常规洗衣操作中。

### 实施例 18

将合成实施例 1 的过渡金属催化剂吸附八大孔沸石 (X 或 Y) 上, 将沸石/催化剂体系混合物用于另一常规洗衣操作中作为染料抑制剂。

#### 实施例 19

- 5 将合成实施例 1 的过渡金属催化剂在 pH 为 8 下与低发泡非离子表面活性剂 (plurafac LF404)、碳酸钠、阴离子聚合物分散剂 (聚丙烯酸钠, m. w. 4, 000) 和过乙酸并用于玻璃和塑料的低-pH 清洁剂中。该清洁剂可用于机关和家庭中。

#### 实施例 20

- 10 将合成实施例 1 的过渡金属磨细并掺混入基于柠檬酸钠、pH-调节试剂、美观改性组分和任选但优选的低-pH 漂白活化剂或预形成过酸, 例如间-氯过苯甲酸的凝胶棒组合物中。将该凝胶棒加工为具有合适尺寸的唇膏。该唇膏可用于预处理衬衫上的污点。该棒具有对漂白提供局部化控制 pH 环境的优点。这些污点 (如圆珠笔) 可通过如下方法有效处理, 该方法包括步骤 (a) 将胶棒涂于局部污点上, 和 (b) 将该脏物放入装有含过硼酸盐洗涤剂的自动洗衣机中。

#### 实施例 21

- 20 提供具有与实施例 21 类似效果和组分的组合物, 不同的是在基于非离子表面活性剂和碳酸氢钠的液体介质中释放 pH 控制环境, 任选地用过量大环配体作为有机叔氨缓冲剂。测定其中液体第一次接触脏表面处的局部 pH 为约 8。然后将预处理脏表面浸入包括去污表面活性剂和过氧化氢的较高-pH 溶液 (pH 10-11) 中。

#### 实施例 22

25 以涂覆形式使用合成实施例 1 和洗衣实施例 1 的过渡金属催化剂。可使用任何漂白相容涂料, 例如蜡状非离子表面活性剂和/或石蜡。

#### 实施例 23

- 30 以涂覆形式使用合成实施例 1 和洗衣实施例 1 的过渡金属催化剂。该过渡金属催化剂以非重结晶、纯化、涂布形式使用。纯化方法



为上面的实施例中详细描述甲苯洗涤/过滤工艺。

#### 实施例 24

- 5 将合成实施例 1 的过渡金属催化剂以 0.2% 的量简单加入用于浸泡尿布的基于次氯酸钠或次氯酸钠释放剂；或过碳酸钠或等价过氧化氢源的市购产品。将尿布在浸泡过夜后漂洗，证明对除去污物的改进效果。

#### 实施例 25

- 10 在下列实施例中，提供具有清洗组分、漂白剂源、合成实施例 1 的过渡金属催化剂、织物保护聚合物和包括多种着色剂（包括漂白敏感着色剂）的高冲击美学体系和香料/香料前体体系的预包装的单剂量组合物。

将如下组分加入具有多个可分离区的多室水溶液塑料膜香料袋：

- 15 A: 非离子表面活性剂和着色剂 A（液态或蜡相）  
B: 实施例 1 的过渡金属漂白催化剂，与作为操作促进稀释剂的柠檬酸三钠预混  
C: 香料  
D: 增白剂  
20 E: 一水合过硼酸钠  
F: 2,2-氧基丁二酸氢盐，钠盐+聚丙烯酸钠和着色剂 B  
G: 1: 0.5 的 NOBS/S, S-EDDS 预混料和着色剂  
H: 可酶水解的前香料（酯或乙缩醛）  
（洗涤结束后产生顶部“爆裂”）  
25 I: 织物防护聚合物  
J: 蛋白酶/淀粉酶

- 30 组分的量可以变化，但对于日本洗涤条件包括常规量。将该产品用于日本自动洗衣机中，该洗衣机在环境温度至约 40℃（对于洗涤织物）下操作，在使用中提供愉快性，及突出的漂白性、清洁和织物防护结果。若需要，在加入洗衣机之前将该产品优选预溶于温水中。

**实施例 26 - 液体织物柔软剂**

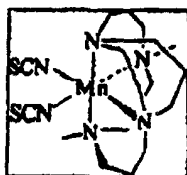
配料                                  A                  B                  C                  D                  E                  F  
 实施例:

组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
DEQA <sup>1</sup>	25.0	23.3	23.3	23.3	25.0	23.3
乙醇	4.0	3.65	3.65	3.65	4.0	3.65
HCl	0.01	0.74	0.74	0.74	0.01	0.74
螯合剂 <sup>2</sup>	-	2.50	2.50	2.50	-	2.50
氯化胺	-	0.10	0.10	0.10	-	0.10
CaCl <sub>2</sub>	0.46	0.50	0.50	0.50	0.46	0.50
聚硅氧烷消泡剂 <sup>3</sup>	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
防腐剂 <sup>4</sup>	0.000	0.000	0.0003	0.000	0.000	0.0003
	3	3		3	3	
香料	0.5	3	1	0.5	2	1.00
污垢释放聚合物 <sup>5</sup>	0.50	0.75	0.75	0.75	0.50	0.75
实施例的产品 <sup>6</sup>	2.5	10	5	0.5	1	20
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
水	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100

5

1. 二-(软质-牛脂氧乙基)二甲基氯化铵或二硬脂基二甲基氯化铵
2. 二亚乙基三胺五乙酸(3) DC-2310, 由 Dow-Corning 出售
3. DC-2310, 由 Dow-Corning 出售
4. Kathon CG, 由 Rohm & Has 出售
5. 对苯二甲酸丙二醇酯与环氧乙烷的共聚物
6. Mn(Bcyclam)Cl<sub>2</sub>, 如合成实施例 1 中的.

10

实施例 27二氰硫基锰(II)5,8-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[10.3.2]十七烷合成5 合成 1,5,9,13-四氮杂四环[11.2.2.2<sup>5,9</sup>]十七烷

将 1,4,8,12-四氮杂环十五烷 (4.00, 18.7 mmol) 在氮下悬浮于乙腈 (30 mL) 中, 并向此悬浮液中加入乙二醛 (3.00 g, 40% 水溶液, 10 20.7 mmol)。将所得混合物在 65°C 下加热 2 小时。将乙腈在减压下除去。加入蒸馏水 (5 mL) 并将该产品用氯仿 (5 x 40 mL) 萃取。在无水硫酸钠上干燥并过滤后, 将该溶剂在减压下除去。然后将该产品在使用氯仿/甲醇 (从 97.5:2.5 增加至 95:5) 的中性氧化铝 (15 x 2.5 cm) 上进行色谱纯化。将溶剂在减压下除去, 然后将所得油在减压下干燥过夜。产量; 3.80 g, I (87%)。 15

合成 1,13-二甲基-1,13-重氮 nia-5,9-二氮杂四环[11.2.2.2<sup>5,9</sup>]十七烷二碘化物

20

将 1,5,9,13-四氮杂四环[11.2.2.2<sup>5,9</sup>]十七烷 (5.50 g, 23.3 mmol) 在氮气下溶于乙腈 (180 mL) 中。加入碘甲烷 (21.75 mL, 349.5 mmol) 并将反应液在 RT 下搅拌 10 天。将该溶液旋转蒸发至深棕色油。将该油溶于无水乙醇 (100 mL) 中并将该溶液回流 1 小时。在此期间, 25 形成黄褐色固体, 将其通过用 Whatman #1 过滤纸真空过滤从母液中分离出来。将该固体在真空下干燥过夜。产量: 1.79 g, II (15%)。Fab 质谱 TG/G (MeOH) M<sup>+</sup> 266 mu, 60%, MI<sup>+</sup> 393 mu, 25%。

合成 5,8-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[10.3.2]十七烷

向 II (1.78 g, 3.40 mmol) 在乙醇 (100ml, 95%) 中的搅拌溶液中, 加入硼氢化钠 (3.78 g, 0.100 mmol)。将该反应液在 RT 下搅拌 4 小时。慢慢加入 10% 盐酸, 直至 pH 为 1-2 以使未反应的 NaBH<sub>4</sub> 下分解。然后加入乙醇 (70 mL)。将该溶剂通过在减压下旋转蒸发除去。然后将该产品溶于 KOH 水溶液 (125 mL, 20%) 中, 得到 pH 14 的溶液。将该产品用苯 (5 x 60 mL) 萃取, 并将合并的有机层在无水硫酸钠上干燥。过滤后, 将溶剂在减压下除去。将该残余物用碎 KOH 淤浆化, 然后在 97°C 和 -1 mm 压力下蒸馏。产量: 0.42 g, III, 47%。质谱 (D-CI/NH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), MH<sup>+</sup>, 269 mu, 100%。

10

### 合成二氟硫基锰(II)

#### 5,8-二甲基-1,5,8,12-四氟杂双环[10.3.2]十七烷

将配体 III (0.200 g, 0.750 mmol) 溶于乙腈 (4.0ml) 中, 并向其中加入二吡啶二氯化锰(II) (0.213 g, 0.75 mmol)。将反应液在 RT 下搅拌 4 小时, 得到浅金色溶液。在减压下除去溶剂。然后加入溶于甲醇 (4.0ml) 中的硫氰酸钠 (0.162 g, 2.00 mmol)。加热反应 15 分钟。将反应溶液经硅藻土 (高) 过滤并使其蒸发。将所得晶体用乙醇洗涤并在减压下干燥。产量: 0.125 g, 38%。该固体含 NaCl, 因此将其在乙腈中重结晶, 得到 0.11 g 灰白色固体。元素分析, 理论: %C, 46.45, %H, 7.34, %N, 19.13。

15

测定: %C, 45.70, %H, 7.10, %N, 19.00。

20