

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D06M 13/358

[12] 发明专利申请公开说明书

C11D 3/28 D06M 13/405

C11D 1/83 C11D 3/39

[21] 申请号 00808834.9

[43] 公开日 2002 年 8 月 21 日

[11] 公开号 CN 1365409A

[22] 申请日 2000.6.2 [21] 申请号 00808834.9

[30] 优先权

[32] 1999.6.11 [33] EP [31] 99810515.9

[86] 国际申请 PCT/EP00/05039 2000.6.2

[87] 国际公布 WO00/77290 英 2000.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.11

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 D·雷尼尔 C·埃克哈德特

G·梅茨格尔 H·克拉默

M·肖曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

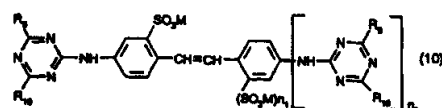
代理人 王景朝 谭明胜

权利要求书 6 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于抑制用荧光增白剂处理的纺织品纤维材料荧光的 UV 吸收剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及抑制(猝灭)荧光增白剂对用荧光增白剂处理过的、正在处理的或将被处理的纤维素织物纤维材料的影响的方法,其是通过施用某些三嗪-基紫外线吸收剂(UVA_s)、优选通式(10)的那些来进行的,其中 M、n₁、n₂、R₉ 和 R₁₀ 如在权利要求 2 中所定义的;本发明还涉及这样处理的材料以及用于净化洗涤剂制造设备和含有残余荧光增白剂(FWA_s)的循环工业洗涤水的方法。

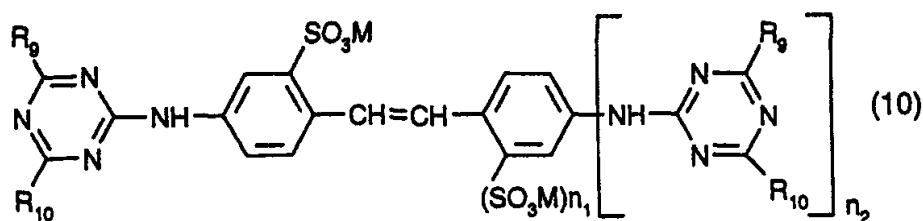


ISSN 1008-4274

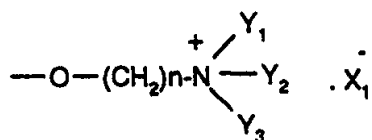
权 利 要 求 书

1. 一种猝灭或抑制用荧光增白剂处理过的、正在处理的或将被处理的纤维素纺织品纤维材料的荧光的方法，该方法包括在用荧光增白剂处理之前、过程中或之后将含有三嗪 UVA 化合物的溶液施用到所述基质的步骤。

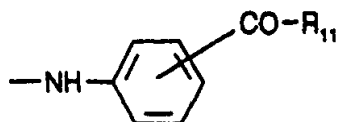
2. 权利要求 1 的方法，其中所述三嗪 UVA 化合物具有通式：



- 其中 M 是氢，钠，钾，铵，单-、二-、三-或四-C₁-C₄ 烷基铵，单-、二-或三-C₁-C₄ 羟基烷基铵或被 C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 羟基烷基基团的混合基团二-或三-取代的铵；或

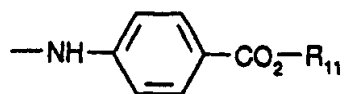


- 其中 n 是 2-6 的整数和优选地为 2 或 3；Y₁ 和 Y₂ 独立地是任选地被卤素、氰基、羟基或 C₁-C₄ 烷氧基取代的 C₁-C₄ 烷基或 Y₁ 和 Y₂ 与其所连接的氮原子一起形成 5-7 元杂环，优选地是吗啉、吡咯烷、哌啶或六亚甲基亚胺环；Y₃ 是氢、C₃-C₄ 链烯基或 C₁-C₄ 烷基，其任选地被氰基、羟基或 C₁-C₄ 烷氧基取代，或 Y₁、Y₂ 和 Y₃ 与其所连接的氮原子一起形成吡啶或甲基吡啶环；X₁⁻ 是无色阴离子，优选地为 CH₃OSO₃⁻ 或 C₂H₅OSO₃⁻；n₁ 和 n₂ 独立地为 0 或 1，条件是如果 n₁ 是 0，则 n₂ 是 0；R₉ 是任选取代的芳基或具有下面通式的基团：

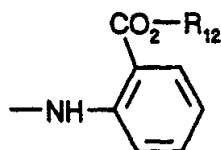


其中 R_{11} 是任选取代的烷基或任选取代的芳基；

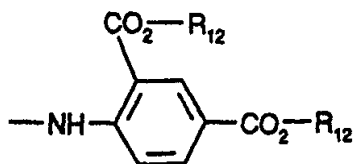
或者，当 n_2 是 0 时， R_9 也可以是具有下列通式之一的基团：



5 其中 R_{11} 是任选取代的烷基或任选取代的芳基；

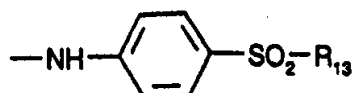
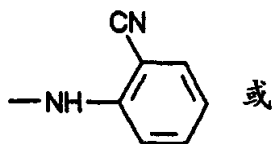
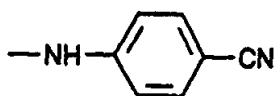


其中 R_{12} 是 M、任选取代的烷基或任选取代的芳基；



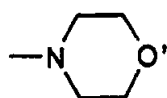
10

其中 R_{12} 具有其前述的含义；



其中 R_{13} 是氢、任选取代的烷基或任选取代的芳基；和 R_{10} 是氢、卤素、

15 任选取代的烷基、任选取代的芳基、

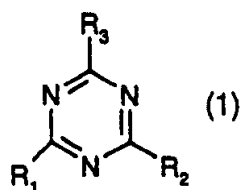


-OH、-NH₂、-N(CH₂CH₂OH)₂、-N[CH₂CH(OH)CH₃]₂、NH-R₁₂、-N(R₁₂)₂ 或 -OR₁₂，其中 R₁₂ 具有前述含义，或 R₁₀ 是氨基酸残基，其中氨基基团上的一个氢原子被脱除。

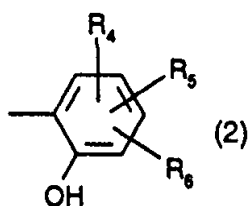
3. 权利要求 2 的方法，其中 R₁₀ 是衍生自牛磺酸、肌氨酸、谷氨酸或亚氨基二乙酸的氨基酸残基。

4. 权利要求 2 的方法，其中 R₁₀ 是氯、氨基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、吗啉基或氨基酸残基，其中氨基基团上的一个氢原子被脱除。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述三嗪 UVA 化合物具有通式：

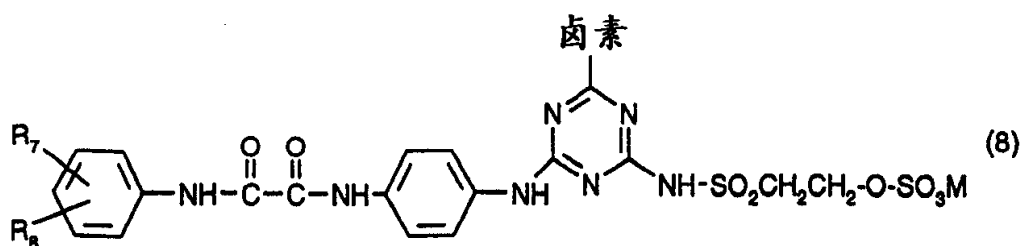


其中，R₁、R₂和R₃中的至少一个是下式的基团：



其中，R₄、R₅和R₆独立地是氢；C₁-C₁₂烷氧基；羟基；-O-CH₂-CO-NH-CH₂OH；SO₃M，其中M具有前述含义，和余下的取代基R₁、R₂和R₃独立地是卤素、C₁-C₁₂烷氧基或苯基，该苯基取代基是任选地被一个或多个羟基、C₁-C₁₂烷氧基、-O-CH₂-CO-NH-CH₂OH、SO₃M取代的，其中M具有前述含义。

6. 权利要求1的方法，其中所述三嗪UVA化合物具有通式：



其中，M 具有前述含义和 R_7 和 R_8 是 C_1-C_{12} -烷氧基或 SO_3M ，其中 M 具有前述含义。

5 7. 前述权利要求任一项的方法，其中用作猝灭剂化合物的三嗪基紫外吸收剂的用量为基质重量的 0.01-10 重量%。

8. 前述权利要求任一项的方法，其中用作猝灭剂化合物的三嗪基紫外吸收剂的用量为基质重量的 0.1-2 重量%。

10 9. 前述权利要求任一项的方法，其中用作猝灭剂化合物的三嗪基紫外吸收剂是通过使用含有至少一种三嗪基紫外吸收剂的洗涤剂洗涤纤维素纺织品纤维材料而被使用的。

10. 权利要求 9 的方法，其中洗涤剂处理是通过用洗涤剂组合物在 10-100℃ 的温度下洗涤纤维素纺织品纤维材料至少一次来进行的。

15 11. 权利要求 10 的方法，其中洗涤剂处理是通过用洗涤剂组合物在 15-60℃ 的温度下洗涤纤维素纺织品纤维材料至少一次来进行的。

12. 前述权利要求任一项的方法，其中纤维素纺织品纤维材料是棉。

20 13. 根据前述权利要求任一项的方法处理的基质。

14. 一种洗涤剂组合物，其包含：

i) 5-90% 的阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂；

ii) 5-70% 的助洗剂；

iii) 0-30% 的过氧化物；

25 iv) 0-10% 的过氧化物活化剂和/或 0-1%，优选 0.1-0.3% 的漂白催化剂；

v) 0.005-2% 的至少一种式 (1)、(8) 或 (10) 的化合物或一种化合物的季铵盐的水溶性酸加成盐，其是通过过量的式 $H(HN-CH_2-$

CH₂)_p-NH₂的多乙撑多胺的酰化作用制备的，其中p是2-5的整数，使用间苯二甲酸或对苯二甲酸或其官能衍生物，在超过1.5:1的摩尔比下进行，随后将产物环化得到咪唑啉基团，然后任选地进一步使产物进行如下反应：a) 完全地烷基化，b) 部分地烷基化，随后在初始酰化剂与存在的酰化剂的摩尔比为1:0.3-1:1.0的条件下使用双官能酰化剂进行酰化，该酰化剂是通式H₂OC-(CH₂)_q-COOH的饱和脂肪族二羧酸，其中q是1-6的整数，或其官能衍生物，或碳酸的官能衍生物，(c) 如上述关于(b)的酰化，(d) 如上述关于(b)的酰化，然后进行烷基化，或(e) 部分烷基化，其中烷基化或形成季铵盐是用产生甲基、乙基或苯基-或萘基-取代的甲基或乙基基团的烷基化剂进行的，和该季铵盐不包含连接多于两个苯基-或萘基-取代的甲基或乙基基团的氮原子；

vi) 0.005-10%的一种或多种辅助助剂，各以重量计，基于洗涤剂总重量。

15. 一种洗涤剂组合物，其包含：

i) 5-70%的阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂；

ii) 5-40%的助洗剂；

iii) 1-12%的过氧化物；

iv) 1-6%的过氧化物活化剂和/或 0-1%，优选 0.1-0.3%的漂白催化剂；

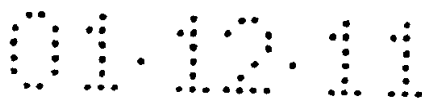
v) 0.01-1%的至少一种式(1)、(8)或(10)的化合物或一种化合物的季铵盐的水溶性酸加成盐，其是通过过量的式H(HN-CH₂-CH₂)_p-NH₂的多乙撑多胺的酰化作用制备的，其中p是2-5的整数，使用间苯二甲酸或对苯二甲酸或其官能衍生物，在超过1.5:1的摩尔比下进行，随后将产物环化得到咪唑啉基团，然后任选地进一步使产物进行如下反应：a) 完全地烷基化，b) 部分地烷基化，随后在初始酰化剂与存在的酰化剂的摩尔比为1:0.3-1:1.0的条件下使用双官能酰化剂进行酰化，该酰化剂是通式H₂OC-(CH₂)_q-COOH的饱和脂肪族二羧酸，其中q是1-6的整数，或其官能衍生物，或碳酸的官能衍生物，(c) 如上述关于(b)的酰化，(d) 如上述关于(b)的酰化，然后进行烷基化，或(e) 部分烷基化，其中烷基化或形成季铵盐是用产生甲基、乙基或苯基-或萘基-取代的甲基或乙基基团的烷基化剂进行的，

和该季铵盐不包含连接多于两个苯基-或萘基-取代的甲基或乙基基团的氮原子;

vi) 0.1-5%的一种或多种辅助助剂, 各以重量计, 基于洗涤剂的总重量。

5 16. 在生产洗涤剂的两个批次之间使用三嗪UVA化合物清洁喷雾塔的方法。

17. 在工业洗涤工艺中将三嗪 UVA 化合物加入到循环水中的方法。



说明书

用于抑制用荧光增白剂处理的纺织品纤维材料荧光的 UV 吸收剂的用途

5 本发明涉及抑制（猝灭）荧光增白剂对用荧光增白剂处理过的、正在处理的或将被处理的纤维素纺织品纤维材料的影响的方法，其是通过施用某些紫外线吸收剂（UVAs）来进行的；本发明还涉及这样处理的材料以及用于净化洗涤剂制造设备和含有残余荧光增白剂（FWAs）的循环工业洗涤剂的方法。

10 猝灭增白基质荧光的方法是已知的。例如，UK 专利申请 GB-A-No. 2, 174, 731 叙述了通过施用 UV 吸收剂来猝灭或防止在不同基质上的泛白效果的方法，在该方法中，使用的 UV 吸收剂是二苯酮系或未磺化的苯并三唑系衍生物。

15 目前，民用商品洗涤剂和皂类通常含有荧光增白剂，以便赋予洗涤的物件以较白的外观。当用这类洗涤剂组合物洗涤染成或印成浅色的纺织品时，尤其在如兰色、粉红色和米色的浅色情况下，干燥后的色调不同于其以前的色调。

20 已经知道，具有彩色色调、尤其是柔和色调的纺织品，在用荧光增白剂产生荧光增白效果时会导致不希望的色调变化。这些纺织品可以使用大多不含 FWA 的颜色保护洗涤剂进行洗涤。为了防止 FWA 从含有 FWA 的织物或从洗衣机自身转移到这些织物，可以在颜色保护洗涤剂中加入猝灭剂组合物。

25 还有其它发生色调变化的情况。例如，当将一套淡粉色餐厅桌布同餐巾一起洗涤时，在洗涤物上将产生因荧光增白剂转移引起的不同色调。为了抵消这种作用，可以在洗涤过程中将猝灭剂化合物加入到衣物中或加入到洗涤剂或洗涤助剂中，用其对洗涤物品进行处理。

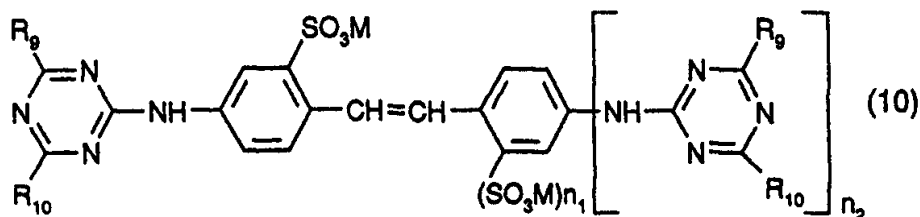
现已发现，某些紫外线吸收剂（UVAs）非常适合在用荧光增白剂处理基质之前、过程中或之后用于猝灭或抑制通过用荧光增白剂处理在基质上产生的荧光作用。

30 因此，本发明涉及用于猝灭或抑制用荧光增白剂处理过的、正在处理的或将被处理的纤维素纺织品纤维材料的荧光的方法，该方法包括将某些紫外线吸收剂（UVAs）在用荧光增白剂处理所述基质之前或

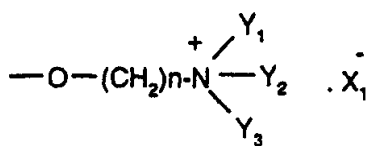
之后施用于所述基质。

术语“基质”应当理解为由纤维素纤维制造的纤维素纺织品材料，因此是指例如纱、织物、针织品或非织造织物。这类纺织品材料也可以由纤维的混合物组成。

5 一类优选的 UV 吸收剂具有下述通式：

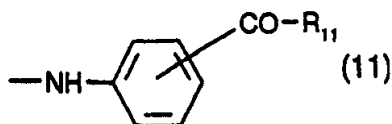


其中 M 是氢，钠，钾，铵，单-、二-、三-或四-C₁-C₄ 烷基铵，单-、二-或三-C₁-C₄ 羟基烷基铵或被 C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 羟基烷基基团的混合基团二-或三-取代的铵；或



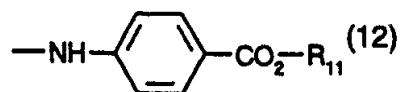
其中 n 是 2-6 的整数和优选地为 2 或 3；Y₁ 和 Y₂ 独立地是任选地被卤素、氰基、羟基或 C₁-C₄ 烷氧基取代的 C₁-C₄ 烷基或 Y₁ 和 Y₂ 与其各自所连接的氮原子一起形成 5-7 元杂环，优选地是吗啉、吡咯烷、哌啶或六亚甲基亚胺环；Y₃ 是氢、C₃-C₄ 链烯基或 C₁-C₄ 烷基，其任选地被氰基、羟基或 C₁-C₄ 烷氧基取代，或 Y₁、Y₂ 和 Y₃ 与其所连接的氮原子一起形成吡啶或甲基吡啶环；X₁⁻ 是无色阴离子，优选地为 CH₃OSO₃⁻ 或 C₂H₅OSO₃⁻；

20 n₁ 和 n₂ 独立地为 0 或 1，条件是如果 n₁ 是 0，则 n₂ 是 0；
R₉ 是任选取代的芳基或具有下面通式的基团：

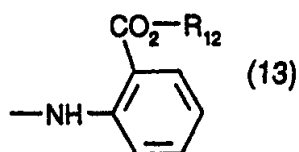


其中 R_{11} 是任选取代的烷基或任选取代的芳基；

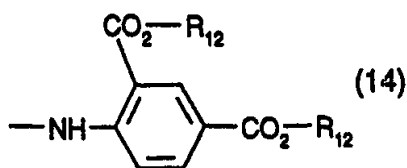
或者，当 n_2 是 0 时， R_9 也可以是具有下列通式之一的基团：



5 其中 R_{11} 具有其前述含义；

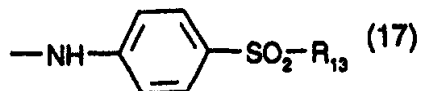
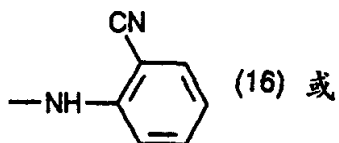
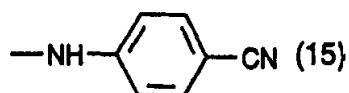


其中 R_{12} 是 M、任选取代的烷基或任选取代的芳基；



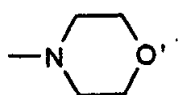
10

其中 R_{12} 具有其前述的含义；



其中 R_{13} 是氢、任选取代的烷基或任选取代的芳基；和 R_{10} 是氢、卤素、

15 优选氯、任选取代的烷基、任选取代的芳基、



-OH、-NH₂、-N(CH₂CH₂OH)₂、-N[CH₂CH(OH)CH₃]₂、NH-R₁₂、-N(R₁₂)₂ 或 -OR₁₂，其中 R₁₂ 具有其前述含义，或 R₁₀ 是脱去氨基基团上的氢原子得到的氨基酸残基。

当 R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 的一个或多个是任选取代的烷基时，优选的未取代烷基基团 R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 是 C₁-C₁₂-、尤其 C₁-C₄ 烷基基团。该烷基基团可以是支化的或非支化的和可以是任选地被取代的，例如被卤素如氟、氯或溴取代，被 C₁-C₄ 烷氧基如甲氧基或乙氧基取代，被苯基或羧基取代，被 C₁-C₄-烷氧基羰基如乙酰基取代，被单-或二-C₁-C₄ 烷基化的氨基基团取代或被-SO₃M 取代，其中 M 具有其前述含义。

当 R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 的一个或多个是任选取代的芳基时，其优选地是可以被下述基团取代的苯基或萘基基团：C₁-C₄-烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基，C₁-C₄-烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基，卤素如氟、氯或溴，C₂-C₅-烷酰基氨基如乙酰基氨基、丙酰氨基或丁酰基氨基，硝基、磺基或二-C₁-C₄-烷基化的氨基。

优选地，每个氨基酸残基 R₁₀ 是相同的。优选的氨基酸残基 R₁₀ 的例子包括具有通式-NH-CH(CO₂H)-R₁₄ 的那些，其中 R₁₄ 是氢或通式为-CHR₁₅R₁₆ 的基团，其中 R₁₅ 和 R₁₆ 独立地是氢或任选地被一个或二个取代基取代的 C₁-C₄ 烷基，其中取代基选自羟基、巯基、甲巯基、氨基、羧基、磺基、苯基、4-羟基苯基、3,5-二碘代-4-羟基苯基、β-吡啶基、β-咪唑基和 NH=C(NH₂)NH-。

衍生得到优选的氨基酸残基 R₁₀ 的氨基酸的具体例子包括：甘氨酸、丙氨酸、肌氨酸、丝氨酸、半胱氨酸、苯基丙氨酸、酪氨酸（4-羟基苯基丙氨酸）、二碘酪氨酸、色氨酸（β-吡啶基丙氨酸）、组氨酸（β-咪唑基丙氨酸）、α-氨基丁酸、蛋氨酸、缬氨酸（α-氨基异戊酸）、正缬氨酸、亮氨酸（α-氨基异己酸）、异亮氨酸（α-氨基-β-甲基戊酸）、正亮氨酸（α-氨基正己酸）、精氨酸、鸟氨酸（α,δ-二氨基戊酸）、赖氨酸（α,ε-二氨基己酸）、天冬氨酸

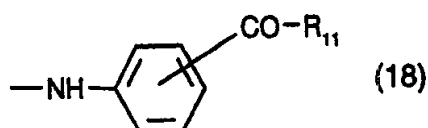
(氨基琥珀酸)、谷氨酸(α -氨基戊二酸)、苏氨酸、羟基谷氨酸和牛磺酸及其混合物和旋光异构体。在这些衍生得到优选的氨基酸残基 R_{10} 的氨基酸中, 谷氨酸和天冬氨酸是尤其优选的。

可以衍生得到氨基酸残基 R_{10} 的氨基酸的进一步优选的例子是亚
5 氨基二乙酸。

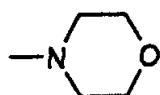
其它较少优选的可以衍生得到氨基酸残基 R_{10} 的氨基酸的例子包括胱氨酸、羊毛硫氨酸、脯氨酸和羟基脯氨酸。

在每种通式(10)的化合物中, 优选以其中性形式使用, 即M不是氢, 优选阳离子由碱金属特别是钠形成或由胺形成。

10 在通式(10)的化合物中, 优选地 R_9 是苯基、甲基苯基、二甲基苯基或下式的基团:



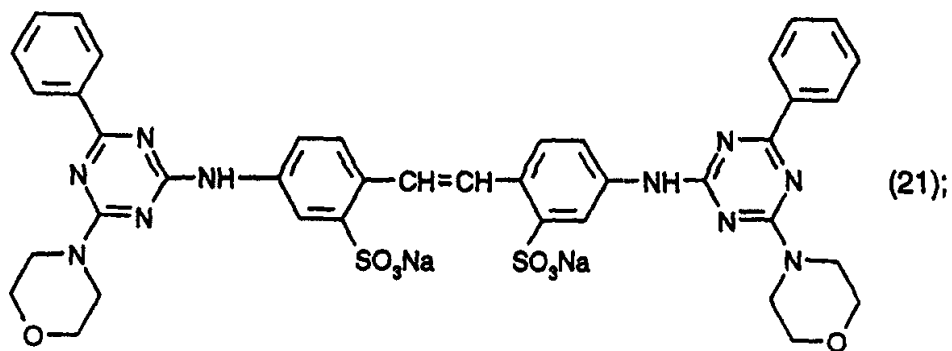
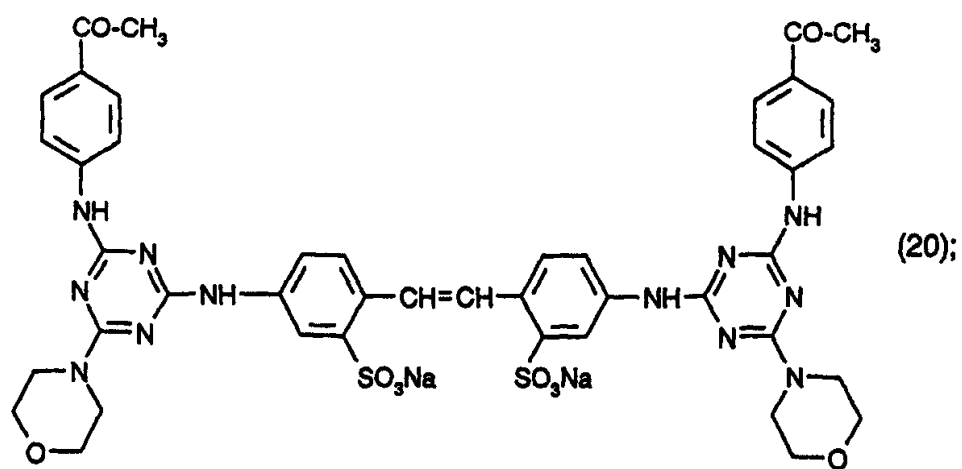
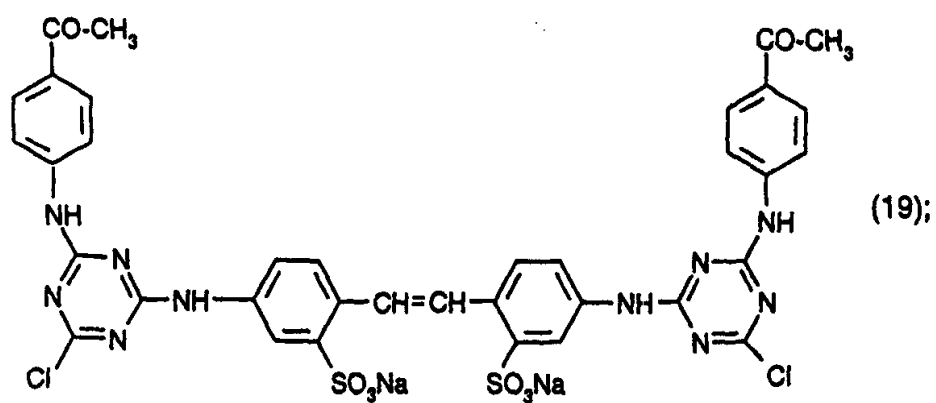
其中, R_{11} 具有前述含义和优选地是 C_1 - C_4 -烷基、特别是甲基或乙基;
15 和优选地 R_{10} 是苯基、甲基苯基、二甲基苯基、



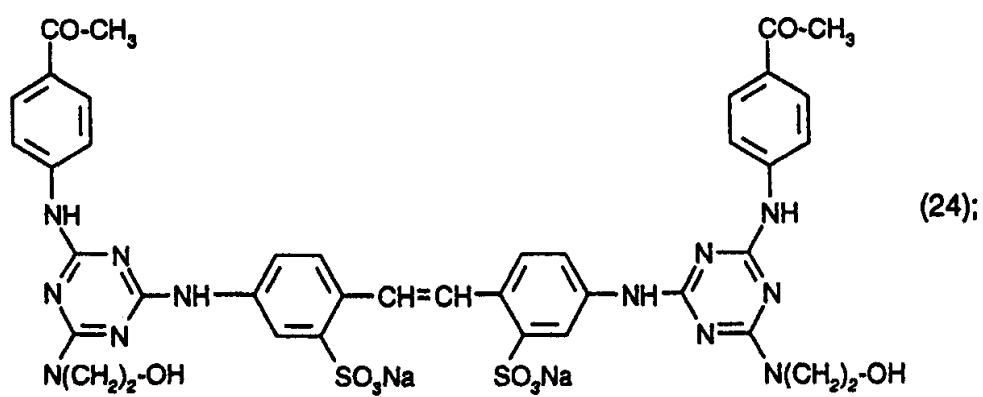
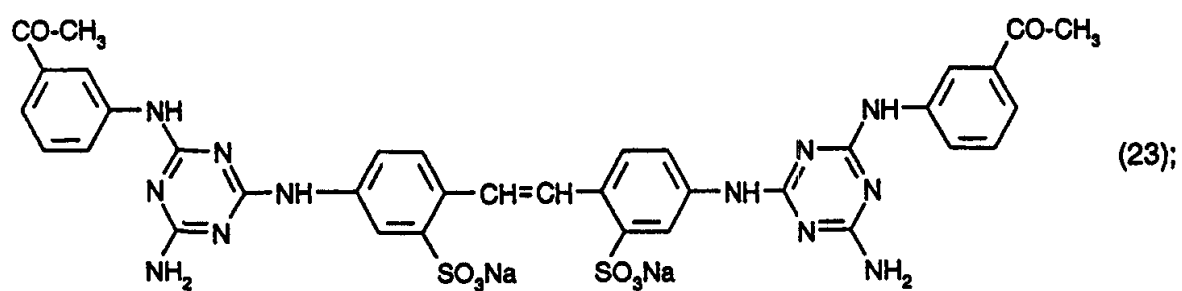
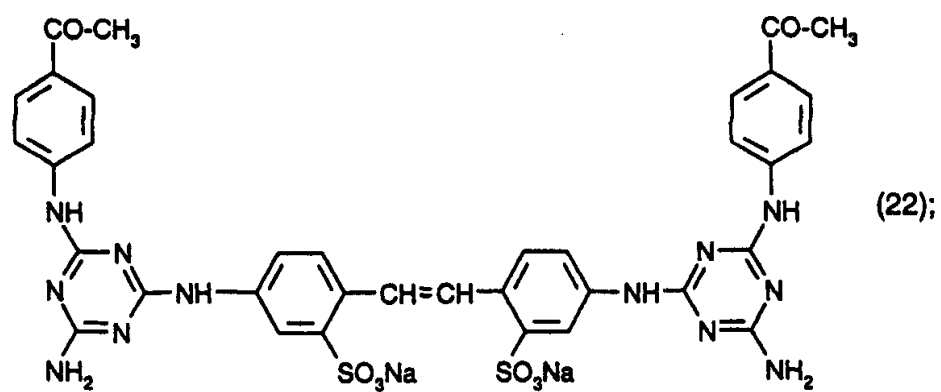
—NH_2 、Cl、 $\text{—N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$ 或 $\text{—N[CH}_2\text{CH(OH)CH}_3\text{]}_2$ 。

优选的通式(10)的化合物是下式的那些:

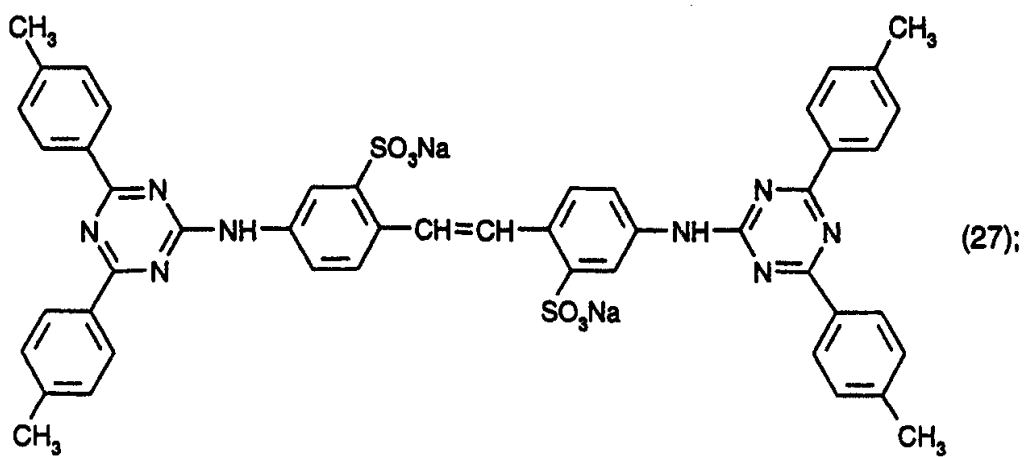
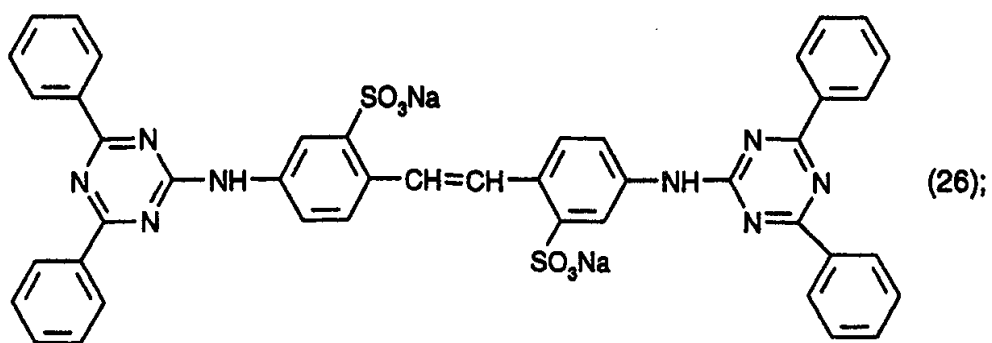
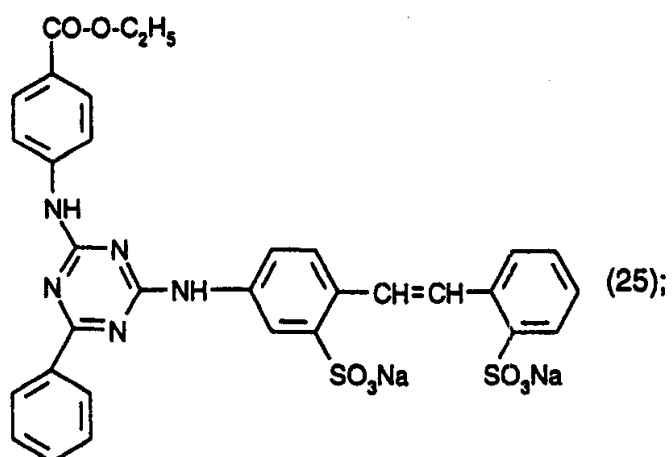
01.12.11



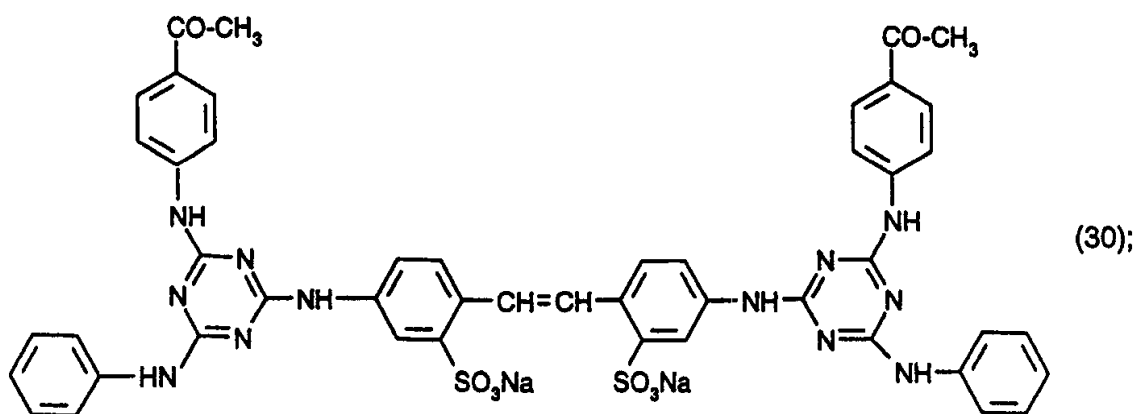
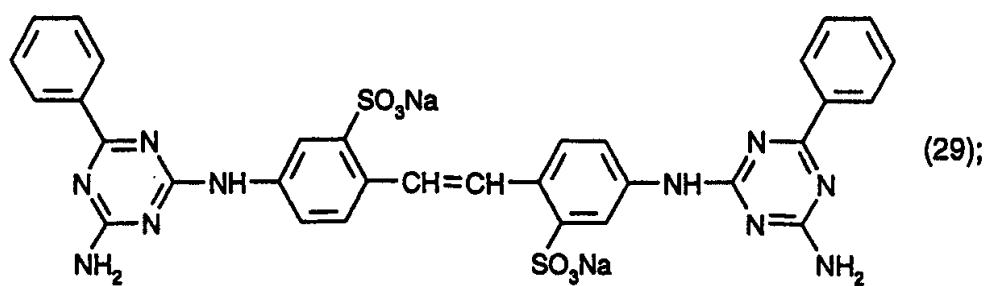
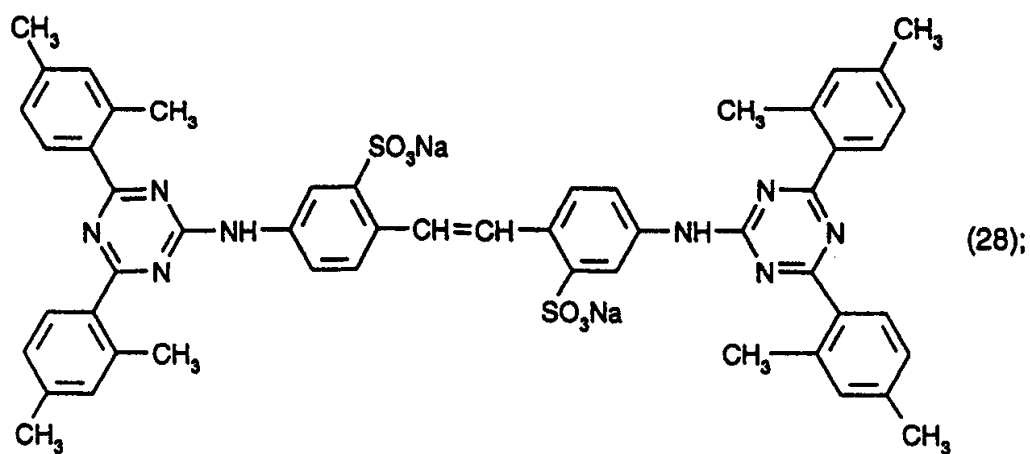
01.12.11



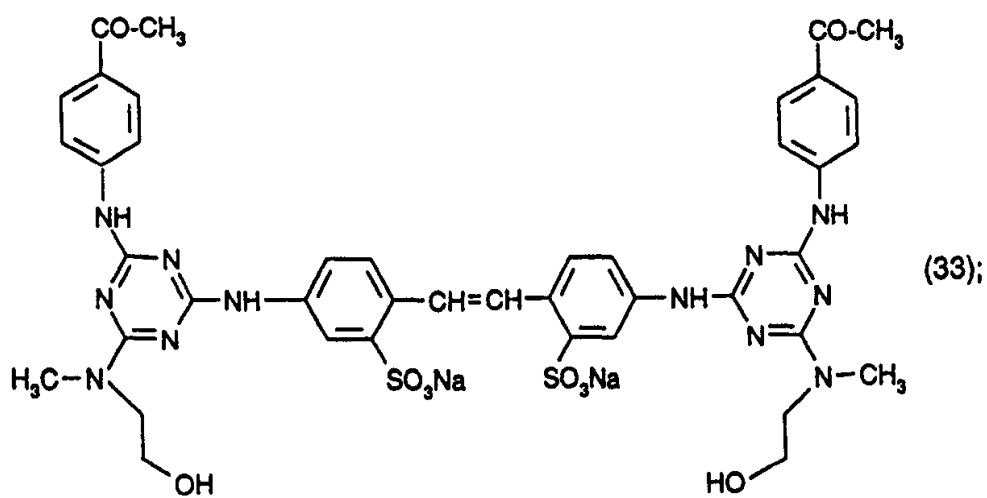
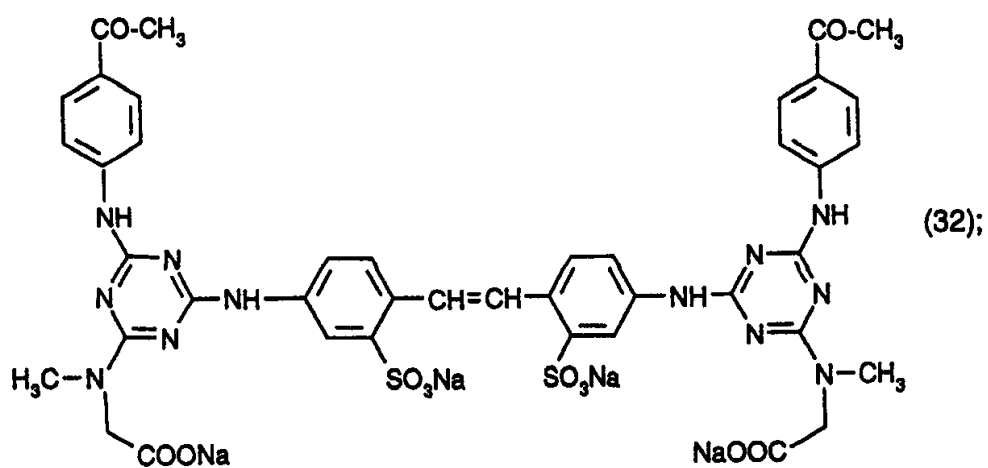
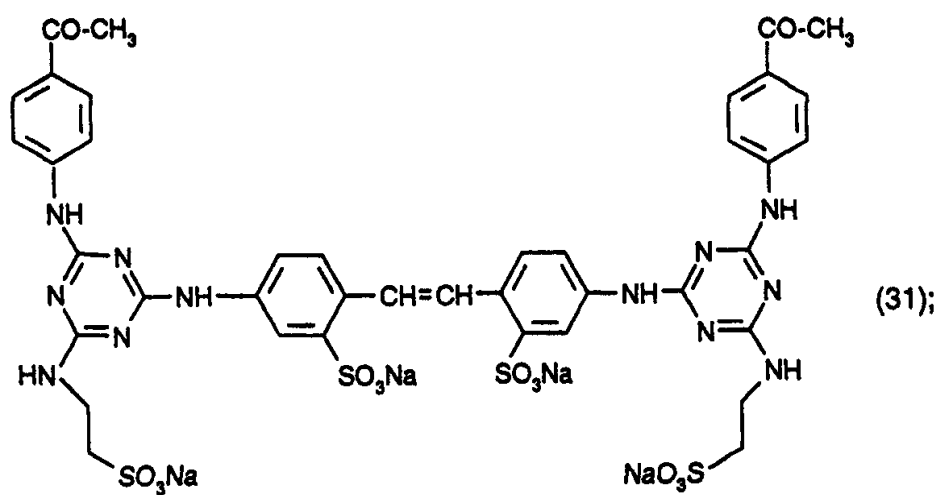
01.12.11

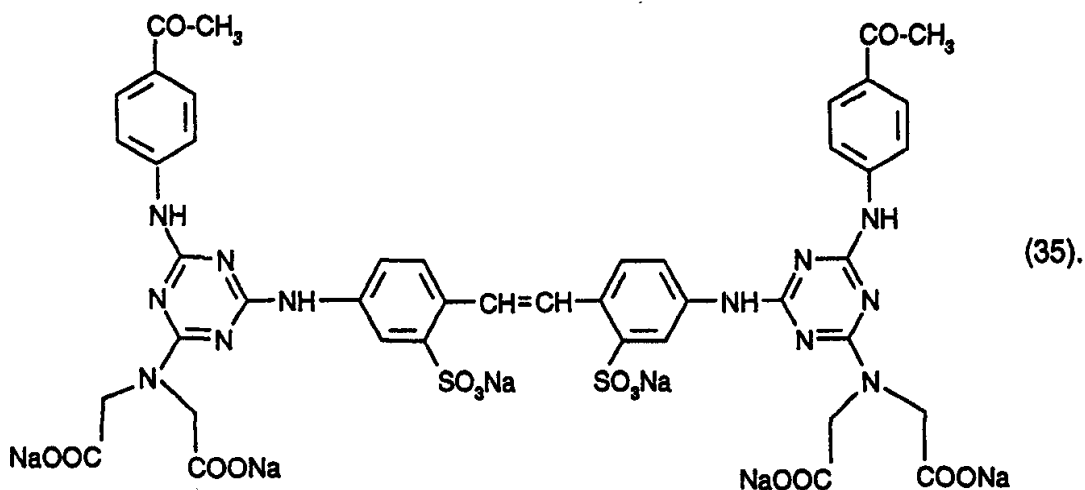
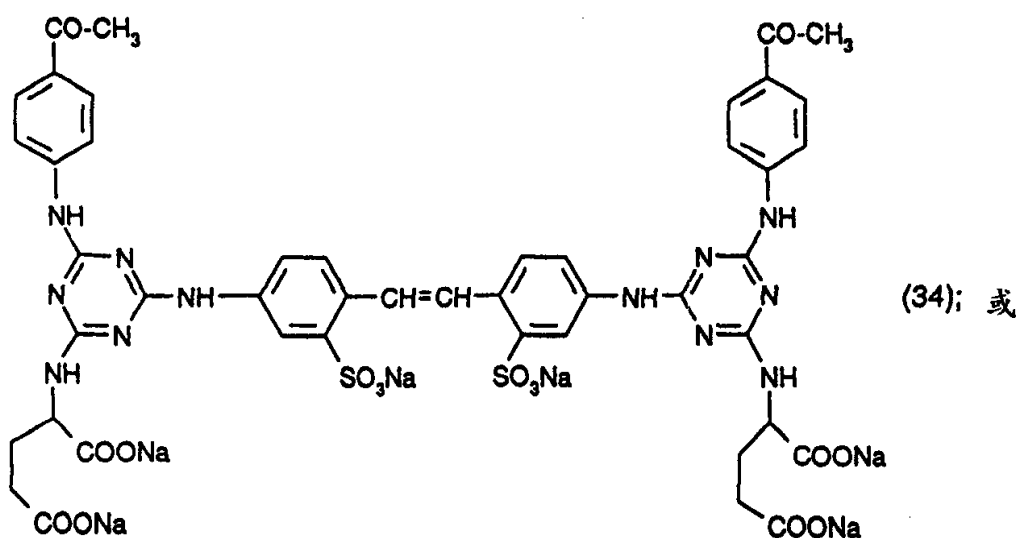


01.12.11



01.10.11

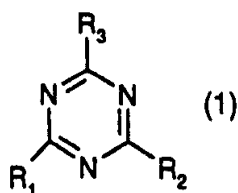




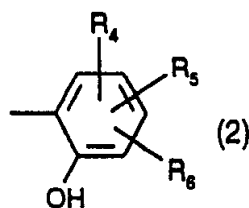
通式 (10) 的化合物可以在已知反应条件下由氟尿酰氯以任何需要的次序依次与以下化合物中的每一种反应进行制备：氨基二苯乙烯-5-磺酸、能够引入基团 R_9 的氨基化合物和能够引入基团 R_{10} 的化合物，其中 R_9 和 R_{10} 各自具有其前述含义。通式 (10) 的不对称化合物，即其中 n_2 为 0 的那些，可以通过在 GB-A-2 298 422 中描述的方法制备。

起始材料是容易得到的已知化合物。

第二类优选的三嗪 UVA's 具有以下通式：



其中, R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是下式的基团:



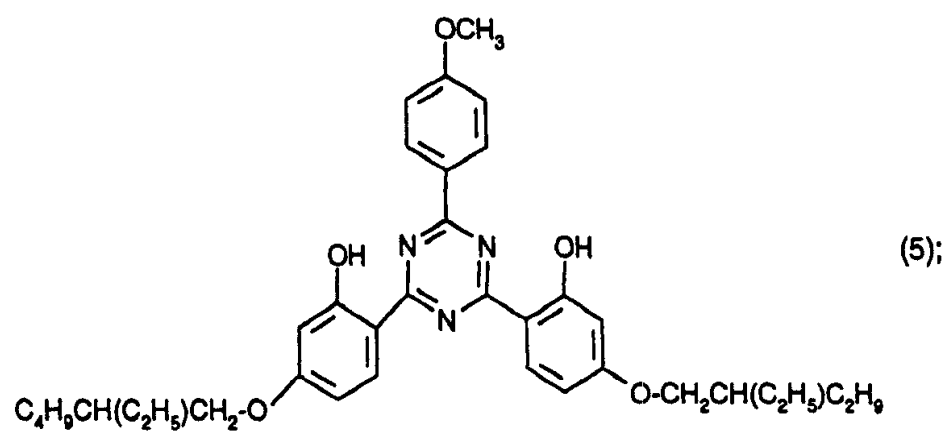
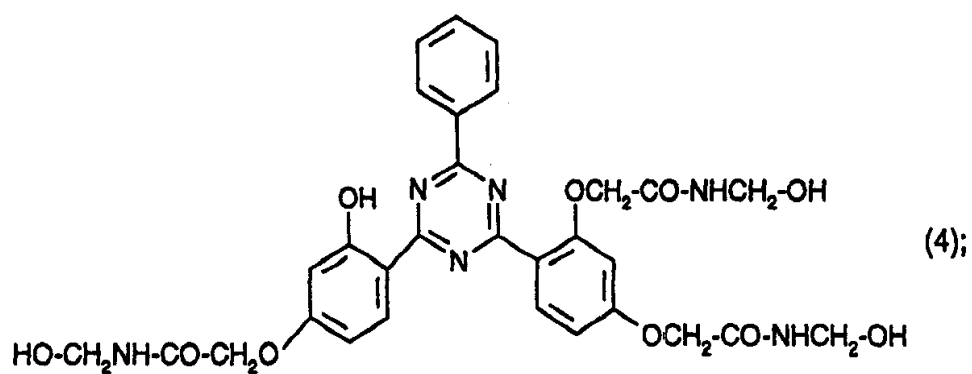
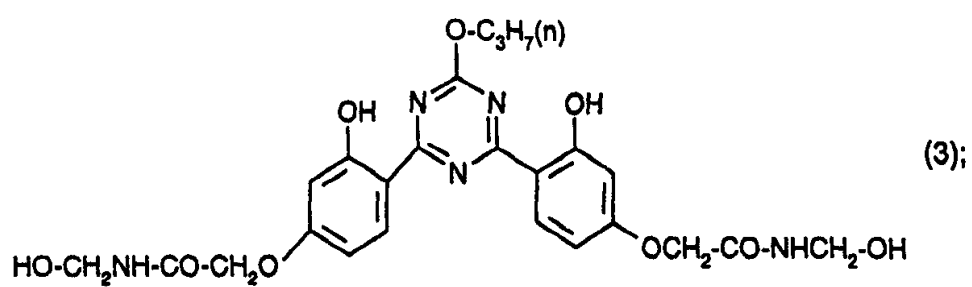
其中, R_4 、 R_5 和 R_6 独立地是氢; C_1 - C_{12} 烷氧基; 羟基; $-O-CH_2-CO-NH-CH_2OH$; SO_3M , 其中M具有其前述含义, 和余下的取代基 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地是卤素、优选氯, C_1 - C_{12} 烷氧基或苯基, 该苯基取代基是任选地被一个或多个羟基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 $-O-CH_2-CO-NH-CH_2OH$ 、 SO_3M 取代的, 其中M具有其前述含义。

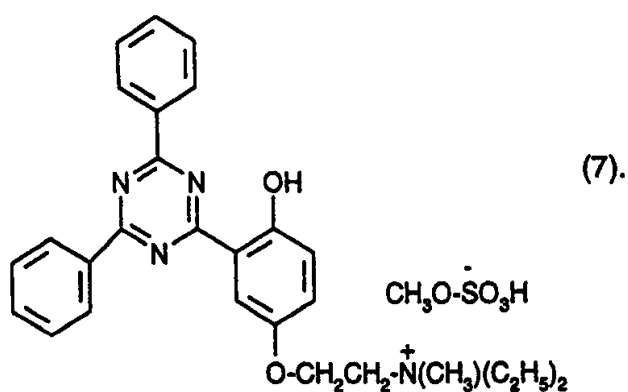
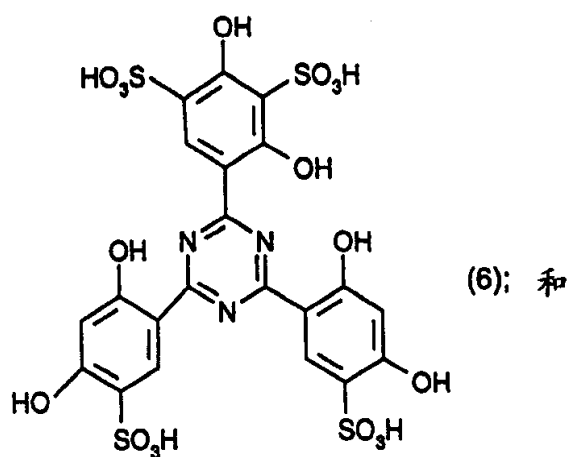
在式(1)的化合物中, C_1 - C_4 烷基基团 Y_1 、 Y_2 和 Y_3 可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基, 优选的是甲基和乙基。

C_1 - C_{12} 烷氧基基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以是例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、异辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基或正十二烷氧基, 优选的是甲氧基和乙氧基。

在单-、二-、三-或四- C_1 - C_4 烷基铵基团M中的烷基基团优选地是甲基。单-、二-或三- C_1 - C_4 羟基烷基铵基团M优选是衍生自乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺的那些。当M是被 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 羟基烷基基团的混合物二-或三-取代的铵时, 其优选地是N-甲基-N-乙醇胺或N,N-二甲基-N-乙醇胺。然而, M优选为氢或钠。

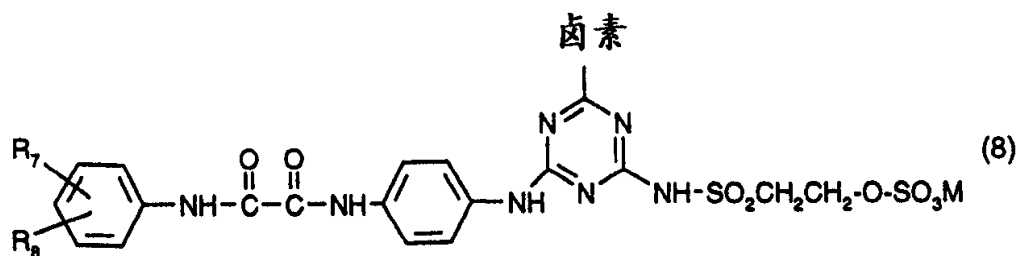
优选的通式(1)的化合物是下式的那些:





通式(1)的化合物是已知的,其可以通过例如在US专利3 118 887和5 197 991中描述的方法制备。

5 第三类优选的三嗪UVA's具有以下通式:

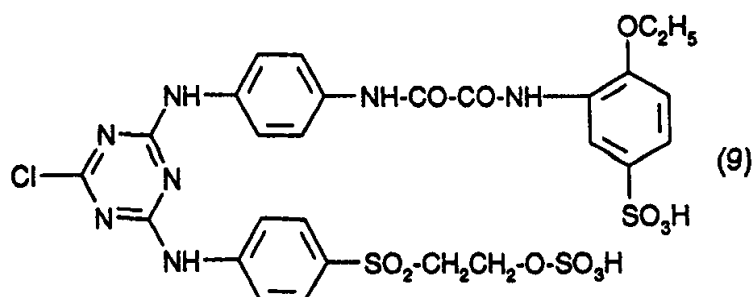


其中, M 具有前述含义和 R_7 和 R_8 是 C_1 - C_{12} -烷氧基或 SO_3M , 其中 M 具有前述含义。优选地卤素是氯。

10 C_1 - C_{12} -烷氧基基团 R_7 和 R_8 可以是例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、

正庚氧基、正辛氧基、异辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基或正十二烷氧基，优选的是甲氧基和乙氧基。

优选的通式(8)的化合物是下式的化合物：



5

通式(8)的化合物是已知的，其可以通过例如在US专利3 118 887和5 197 991中描述的方法制备。

也可以使用UV吸收剂的混合物。

UV吸收剂优选从水性介质施用到基质。

10 在本发明的方法中，可以通过任何已知的染色或印制方法将UV吸收剂施用到基质和固定在其上，例如通过在大浴比(long bath)在20-140℃的温度范围内进行处理，通过在室温或升高的温度例如20-90℃的范围内根据温度进行30分钟-48小时的浸渍和卷布(batching)，通过用饱和蒸汽、过热蒸汽、热空气处理进行轧染和固着，或通过用高频或接触加热进行处理。该UV吸收剂可以进一步与有机聚合物一起被固着在基质上，例如以水性或非-水性表面涂料的形式，或借助颜料印制方法。

施用和固着UV吸收剂的方法和UV吸收剂的用量取决于基质、所用的染料、荧光增白剂及其紧牢性质，并取决于UV吸收剂的性能。通常，
20 当UV吸收剂的用量为基质重量的0.01-10重量%时，获得好的猝灭效果。优选地UV吸收剂的用量为基质重量的0.1-2重量%。

正如已经提到的，UV吸收剂可以在用荧光增白剂处理之后或在染色或印制之前、过程中或之后施用到用荧光增白剂处理的基质上。

25 在对基质进行染色或印制之后将UV吸收剂施用到基质的方法包括将基质加入到包含溶液的浴中，其中溶液与物件的比例为1:20。

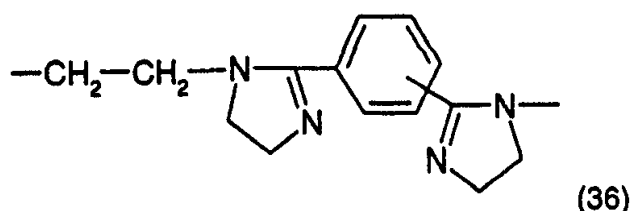
上述后处理溶液包含基于基质重量为0.01-10重量%的UV吸收剂。优选UV吸收剂的用量为基质的0.1-2重量%。

后处理溶液的温度为30-90℃、优选50-70℃。该后处理溶液还包含盐，例如硫酸钠。

5 用UV吸收剂进行的处理也可以在用荧光增白剂对基质进行处理之前在染色或印制之前、过程中或之后进行。这一最后所述的方法被用于处理用过之后进行洗涤的服装物品，并且可以通过用包含至少一种上述UVA化合物的洗涤剂来洗涤纤维素纺织品纤维材料进行实施。

本发明的洗涤剂处理优选通过用洗涤剂组合物洗涤纤维素纺织品纤维材料至少一次来进行，其中温度范围为10-100℃、尤其15-60℃。

10 其它适合用于洗涤剂组合物中的化合物包括水溶性酸加成盐或含有式(36)集团的化合物的季铵盐。



15 其中，苯基在其间位或对位连接到基团的其它两个部分，该化合物是通过过量的式(37)的多乙撑多胺的酰化作用制备的，



20 其中，p是2-5的整数，使用间苯二甲酸或对苯二甲酸或其官能衍生物，在超过1.5:1的摩尔比下进行，随后将产物环化得到咪唑啉基团，然后任选地进一步使产物反应，进行部分地或完全地烷基化和/或在初始酰化剂与存在的酰化剂的摩尔比为1:0.3-1:1.0的条件下使用双官能酰化剂进行酰化，该酰化剂是式(38)的饱和脂肪族二羧酸，

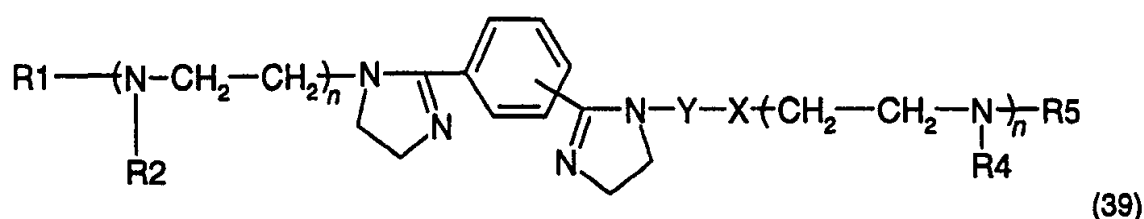


其中，q是1-6的整数，或其官能衍生物，或碳酸的官能衍生物。

25 考虑的间苯二甲酸或对苯二甲酸的官能衍生物包括其酸酐、酰卤和酯。通过烷基化作用或形成季铵盐引入到化合物中的烷基基团选自甲基和乙基，它们可以被苯基或萘基基团取代。适合的式(38)的饱和脂肪族二羧酸的官能衍生物包括包括它们的二酯，尤其是二甲酯，碳酸的官能衍生物包括其酰卤或酯、混合的酰卤-酯和脲。这些碳酸

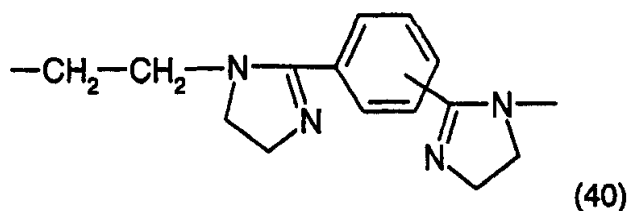
衍生物的例子除脲外，可以是光气、碳酸二乙酯和氯甲酸乙酯。可以制备化合物的酸加成盐的酸包括无机酸例如盐酸、氢溴酸和硫酸，芳香族磺酸例如苯磺酸和对甲苯磺酸，以及C₁-C₂烷基硫酸。酸加成盐以及季铵盐的阴离子优选是那些强无机酸的阴离子，例如，Cl⁻、Br⁻和SO₄²⁻，或强的混合有机-无机酸的阴离子例如CH₃SO₄⁻、C₂H₅SO₄⁻和苯-和甲苯磺酸阴离子。尤其优选的是强无机酸阴离子，尤其是Cl⁻，和优选的盐是酸加成盐，尤其是与盐酸形成的加成盐。

据认为，所述化合物占优势地具有通式(39)的结构：



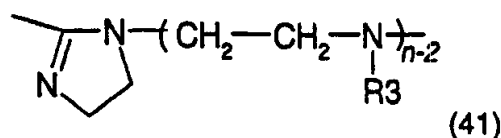
10

其中 X 是式(40)的基团，



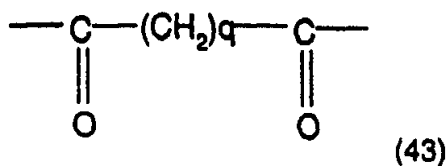
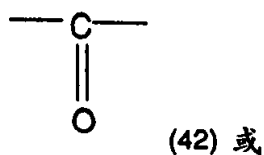
其中，苯基在其间位或对位连接到基团的其它两个部分；n 是 1-4 的整数，当 n 是 1 时，Y 是基团-CO-NH-，或当 n 是 2-4 时，Y 是式(41)的基团，

15



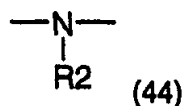
每个 R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 独立地是氢、甲基、乙基或被苯基或萘基取代的甲基或乙基，或 R₂、R₃ 和 R₄ 如上述定义，R₁ 是化学键，和 R₅ 是式(42)或式(43)的基团：

20

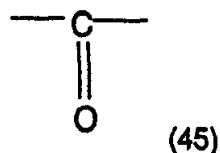


其中, q 是 1-6 的整数, 式 (36) 的基团是低聚的或聚合的化合物的重复单元, 部分

5

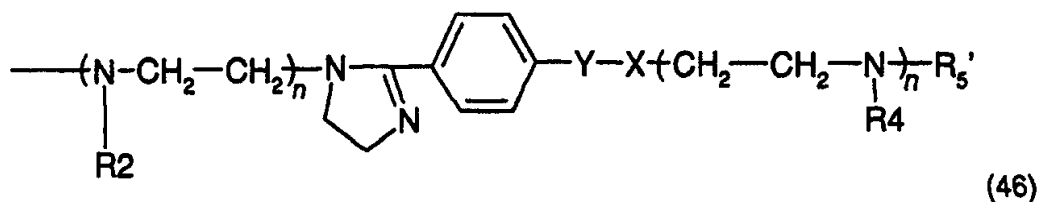


在被卤素、甲基、乙基或被苯基或萘基取代的甲基或乙基终止的一个末端单元的末尾, 部分



10

在被式 (46) 基团终止的另一个末端单元的末尾,

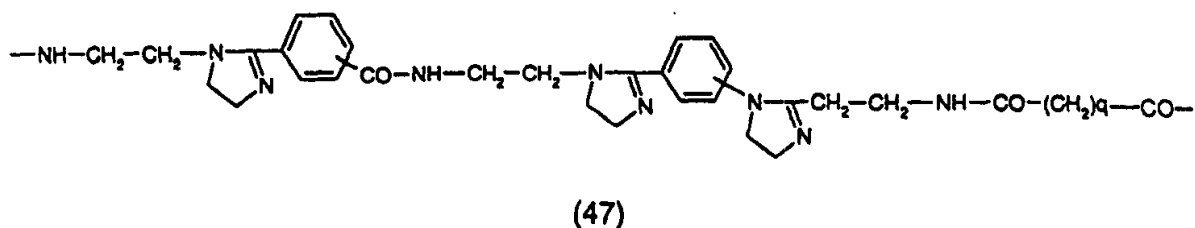


15

其中 X、n、Y、R2 和 R4 如上述定义, R5' 是氢、甲基、乙基或被苯基或萘基取代的甲基或乙基, 苯基在其间位或对位连接到化合物或基团的其它部分。

对于式 (36) 的化合物, 尤其优选的是由那些含有式 (47) 重复

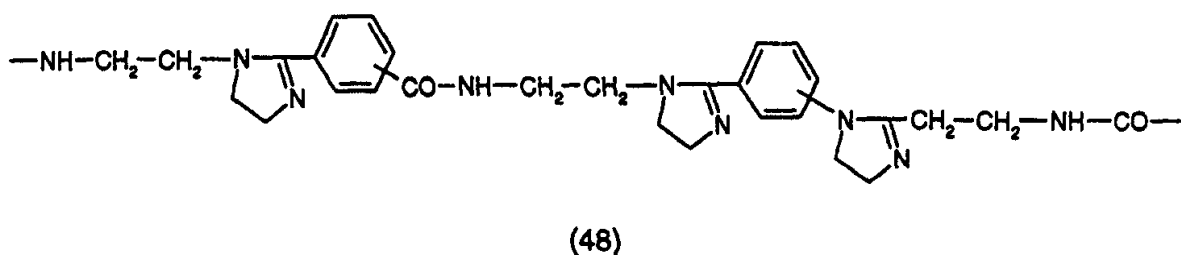
单元的化合物构成的一类,



其中 q 如上述定义。

- 5 更优选地, 该化合物含有其中 q 是 4 的式 (47) 重复单元。

另一类尤其优选的该化合物是由那些含有式 (48) 重复单元的化合物构成的一类,



- 10 在上述两类化合物的每一类中, 式 (47) 和式 (48) 单元中的苯环在其邻或对位连接, 优选在其对位连接。

使用的洗涤剂组合物包含:

i) 5-90%, 优选 5-70% 的阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

- 15 ii) 5-70%, 优选 5-40% 的助洗剂;

iii) 0-30%, 优选 1-12% 的过氧化物;

iv) 0-10%, 优选 1-6% 的过氧化物活化剂和/或 0-1%, 优选 0.1-0.3% 的漂白催化剂;

- v) 0.005-2%, 优选 0.01-1% 的至少一种式 (1)、(8) 或 (10) 的化合物或一种化合物的季铵盐的水溶性酸加成盐, 其是通过过量的式 $H(HN-CH_2-CH_2)_p-NH_2$ 的多乙撑多胺的酰化作用制备的, 其中 p 是 2-5 的整数, 使用间苯二甲酸或对苯二甲酸或其官能衍生物, 在超过 1.5:1 的摩尔比下进行, 随后将产物环化得到咪唑啉基团, 然后任选地进一步使产物进行如下反应: a) 完全地烷基化, b) 部分地烷基化, 随后

在初始酰化剂与存在的酰化剂的摩尔比为1:0.3-1:1.0的条件下使用双官能酰化剂进行酰化，该酰化剂是通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_q-\text{COOH}$ 的饱和脂肪族二羧酸，其中 q 是1-6的整数，或其官能衍生物，或碳酸的官能衍生物，(c)如上述关于(b)的酰化，(d)如上述关于(b)的酰化，
 5 然后进行烷基化，或(e)部分烷基化，其中烷基化或形成季铵盐是用产生甲基、乙基或苯基-或萘基-取代的甲基或乙基基团的烷基化剂进行的，和该季铵盐不包含连接多于两个苯基-或萘基-取代的甲基或乙基基团的氮原子，和

vi) 0.005-10%，优选0.1-5%的一种或多种辅助助剂，各以重量
 10 计，基于洗涤剂的总重量。

所述洗涤剂组合物也是新的，因此形成本发明的另一方面。

洗涤剂可以配制成固体洗涤剂，包含5-50%、优选10-35%水的水性液体洗涤剂或含有不超过5%、优选0-1%水的非水性液体洗涤剂，其基于在非离子表面活性剂中的助洗剂悬浮液，例如在GB-A-2158454
 15 中所述的。

阴离子表面活性剂组分可以是例如硫酸盐、磷酸盐或羧酸盐表面活性剂或其混合物。

优选的硫酸盐是在烷基基团中含有12-22个碳原子的烷基硫酸盐，任选地与在烷基基团中含有10-20个碳原子的烷基乙氧基硫酸盐
 20 混合使用。

优选的磷酸盐包括在烷基基团中含有9-15个碳原子的烷基苯基磷酸盐。

在每一种情况下，阳离子优选地为碱金属，尤其是钠。

优选的羧酸盐是式为 $\text{R}-\text{CO}(\text{R}_1)\text{CH}_2\text{COOM}_1$ 的碱金属肌氨酸盐，其中R
 25 是在烷基或链烯基中含有9-17个碳原子的烷基或链烯基， R_1 是 C_1 - C_4 烷基和 M_1 是碱金属。

非离子表面活性剂可以是例如环氧乙烷与 C_9 - C_{15} 的伯醇的缩合物，其具有3-8摩尔环氧乙烷/摩尔。

助洗剂组分可以是碱金属磷酸盐，尤其是三聚磷酸盐；碳酸盐或
 30 碳酸氢盐，尤其是其钠盐；硅酸盐或二硅酸盐；铝硅酸盐；多羧酸盐；多羧酸；有机膦酸酯；或氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)；或其混合物。

优选的硅酸盐是结晶层状硅酸钠，其通式为 $\text{NaHSi}_m\text{O}_{2m+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{Si}_m\text{O}_{2m+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ，其中 m 是1.9-4的数和 p 是0-20。

优选的铝硅酸盐是市售的称为沸石A、B、X和HS的合成材料或其混合物。沸石A是优选的。

- 5 优选的多羧酸盐包括羟基多羧酸盐，尤其是柠檬酸盐、聚丙烯酸盐及其与马来酸酐的共聚物。

优选的多羧酸包括次氨基三乙酸和乙二胺四乙酸。

- 10 优选的有机膦酸盐或氨基亚烷基聚（亚烷基膦酸酯）是碱金属的乙烷1-羟基二膦酸盐、次氨基三亚甲基膦酸盐、乙二胺四亚甲基膦酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐。

- 任何过氧化物组分可以是任何在文献中被描述或在市场上可获得的有机或无机过氧化物化合物，其在通常的洗涤温度例如 5°C - 90°C 漂白织物。尤其是，有机过氧化物是例如单过氧化物或多过氧化物，其具有含至少3个、优选6-20个碳原子的烷基链；尤其是含有6-12个碳原子的二过氧二羧酸盐，例如，二过氧壬二酸盐、二过氧癸二酸盐、二过氧邻苯二甲酸盐和/或二过氧十二烷二酸盐，尤其是相应的游离酸是有利的。然而，优选的是使用非常活泼的无机过氧化物如过硫酸盐、过硼酸盐和/或过碳酸盐。当然，也可以使用有机和/或无机过氧化物的混合物。所述过氧化物，尤其是无机过氧化物，优选通过引入活化剂如四乙酰乙二胺或壬基苯磺酸盐进行活化。可以添加的漂白催化剂包括，例如，酶催化的过氧化物前体和/或金属络合物。优选的金属络合物是锰或铁的络合物如锰或铁酞菁或EP-A-0509787中描述的络合物。
- 20

- 25 使用的洗涤剂通常含有一种或多种辅助助剂如污垢悬浮剂，例如羧甲基纤维素钠；用于调节pH的盐，例如，碱或碱土金属硅酸盐；泡沫调节剂，例如皂类；用于调节喷雾干燥和造粒性能的盐，例如硫酸钠；香料；和如果需要的抗静电剂和软化剂；如蒙脱土；酶，如淀粉酶和蛋白酶；光漂白剂；颜料；和/或遮光剂。这些组分对于所使用的任何漂白体系应当是稳定的。

- 30 根据具体的方法，可以猝灭或抑制基材的局部或整个区域的泛白效果。这些泛白效果是使用商业上可获得的荧光增白剂处理产生的，例如，已知的阴离子或阳离子荧光增白剂和洗涤剂组合物中使用的

分散荧光增白剂。

这些荧光增白剂的示例是双(三嗪基氨基)芪二磺酸的衍生物、芪磺酸的三唑衍生物、双(芪)化合物、二氢化吡唑、香豆素、双(benzimidazolyl)、双(噁唑基)、naphthalimide、花青、苯并噁唑基和氧杂花青衍生物。

根据本发明的方法处理的纤维素纤维的例子可以包括植物纤维如棉、粘胶纤维、亚麻、人造丝或亚麻布，和动物纤维如羊毛、马海毛、山羊绒、安哥拉山羊毛和丝。优选的纤维素纺织品纤维是由棉组成的那些。

洗涤剂-制造设备如喷雾塔可能被用来交替地生产含有和不含有荧光增白剂的洗涤剂。当该设备用于生产含有FWA的洗涤剂后，再来生产不含FWA的产品如颜色保护洗涤剂，就会产生问题。在这些情况下，在设备部件上残余的FWA会污染后来生产的颜色保护洗涤剂。洗涤该喷雾塔是可能的，但这是昂贵的，并且削弱生产能力。

可以在单独的过程中使用猝灭剂化合物在两批之间洗涤喷雾塔，或添加到在后来生产的洗涤剂中。

在工业洗涤中，节约水是一关键问题。因此，有很多不同的技术进行水的再利用。例如，在连续洗涤机中，清水可以只被用于最后的漂洗中，其从最后的漂洗流到最先的漂洗，然后被收集在机器下的容器内。然后，可以将其注入预洗涤槽。洗涤脱水机也可以有用于液体循环的集水罐。

在用水再循环运行的这类洗涤系统中，当使用仍然含有残余FWA的溶液洗涤希望不含FWA的纺织物时，就会引起污染问题。

为了防止洗涤过程中FWA的转移，可以将猝灭剂化合物添加到循环水中，例如集水罐中。

本发明应用的另一方面是从硬表面如地板、墙、桌子、椅子等中除去FWA残余物。在娱乐性行业，例如在迪斯科舞厅中，含有FWA's的荧光皂泡被用来产生在UV灯光下的特殊效果。这种使用自然导致在家具、地板和墙上沉积残余的FWA，通过使用本发明的方法可以方便的将其除去。

下面的实施例进一步说明本发明。

实施例1

用含有猝灭剂的洗涤剂处理预-增亮的织物；测量白度的降低。
预-增亮的条件：

织物：漂白的、白色、未-增亮的棉织物

洗涤温度：70℃

5 洗涤溶液：10:1

洗涤时间：30分钟

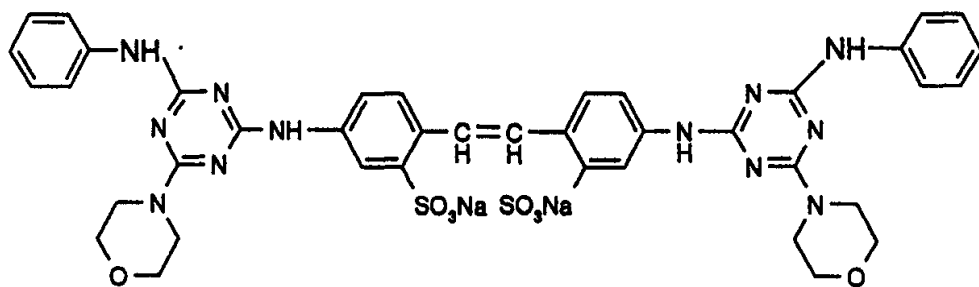
洗涤循环：1

干燥：在40℃的干燥箱内悬挂

增亮剂：式(101)化合物的0.01%浓度的溶液用量为：

10 4ml (40mg FWA/kg织物) → 白度(Ganz)=120

13ml (130mg FWA/kg织物) → 白度(Ganz)=160



(101)

洗涤条件：

15 剂量：25g “Compact Color” /kg洗涤剂

洗涤温度：60℃

洗涤溶液：5:1

洗涤时间：15分钟

洗涤循环：1

20 干燥：在40℃的干燥箱内悬挂

猝灭剂浓度：在洗涤剂中0.05%、0.10%、0.50%、1.00%

通过在50 ml自来水中溶解25 g/kg的“Color Compact”和特定浓度（见表1）的式(102)的猝灭剂来制备洗涤溶液。将10 g漂白的棉织物加入到槽中，于60℃洗涤15分钟，然后漂洗，甩干，在40℃的干燥箱内悬挂干燥，再于100℃从背面小心熨熨。

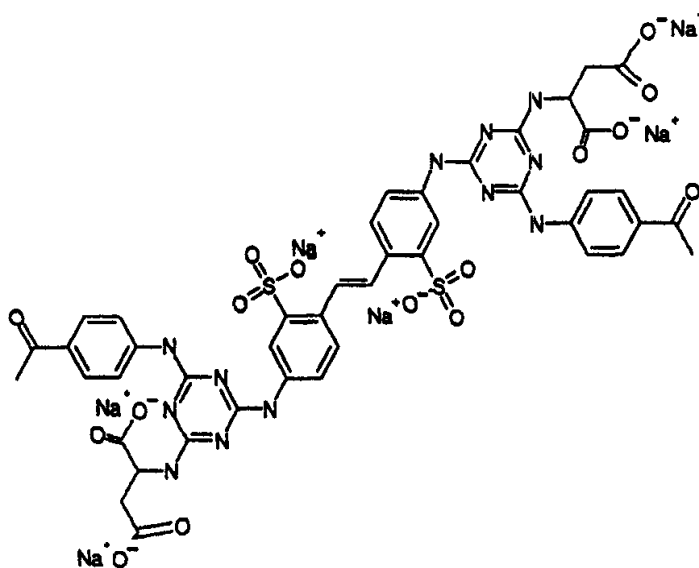
所用洗涤剂“Color Compact”的配方与EEC推荐一致：

- >30% 沸石 (Na-Al-硅酸盐)
 15-30% Na-碳酸盐
 5-15% 阴离子表面活性剂
 <5% 非离子表面活性剂、碳酸氢钠、皂类、多羧酸盐、酶、

5 香料

(不含FWA和PVP)

结果 (见表1):



(102)

- 10 式 (102) 的猝灭剂在一次洗涤循环后已经显示出明显的效果。在洗涤剂中引入的猝灭剂越多, 白度的降低越大。对于相同的猝灭剂用量, 在较高的初始白度水平下, 得到较好的效果。

使用1%的高的猝灭剂用量, 在初始白度为121时, 得到了 $\Delta 59$ 的白度降低; 在 $W=161$ 时, 得到差值 $\Delta 89$ 。

15 表1

猝灭剂在“Color Compact”洗涤剂中的不同浓度对预增亮织物的效果, a) 用40mg FWA (101) /kg织物和 b) 用130mg FWA (101) /kg织物, 一次洗涤循环之后 (预增亮前棉的初始白度: $W=76$)

淬灭剂浓度	初始白度	一次洗涤 循环 之后的白度	ΔW
a) 0,05%	122	108	14
a) 0,10%	120	98	22
a) 0,50%	119	75	44
a) 1,00%	121	62	59
b) 0,05%	162	142	20
b) 0,10%	162	132	30
b) 0,50%	161	92	69
b) 1,00%	161	72	89

5 洗涤样品的白度是用DCI/SF 500分光光度计依照Ganz法测定的。Ganz法的详细描述见于Ciba-Geigy Review, 1973/1, 以及论文“白度测定”, ISCC Conference on Fluorescence and the Colorimetry of Fluorescent Materials, Williamsburg, 1972年2月, 刊载于Journal of Color and Appearance, 1, No.5 (1972)。

实施例2

10 应用领域: 喷雾塔。使用包含增亮剂猝灭剂的洗涤剂; 评价洗涤剂外观和对棉的泛白效果。

条件:

在包含0.07%通式(101)化合物的洗涤剂“Color Compact”中, 以浆液形式加入下述浓度的通式(102)猝灭剂:

- a. 0.07%
- 15 b. 0.14%

c. 0.28%

将所述浆液于70℃、70%完成量（performance）和约425mbar的条件下干燥过夜。在粉末化之后，在UV光下对洗涤剂的外观进行视觉评价。

- 5 为评价猝灭的洗涤剂对棉的泛白效果，在下述条件下进行一次洗涤循环。

洗涤条件：

剂量： 25g “Compact Color” /kg洗涤剂

洗涤温度： 60℃

10 洗涤溶液： 1:5

洗涤时间： 15分钟

洗涤循环： 1

干燥： 在40℃的干燥箱内悬挂

猝灭剂浓度： 在洗涤剂中0.07%和0.14%

- 15 通过在50 ml自来水中溶解25 g/kg的“Color Compact”和特定浓度的猝灭剂来制备洗涤溶液。将10 g漂白的棉织物加入到槽中，于60℃洗涤15分钟，然后漂洗，甩干，在40℃的干燥箱内悬挂干燥，再于100℃从背面小心熨熨。

洗涤剂粉末外观的结果：

- 20 包含猝灭剂的洗涤剂比不包含猝灭剂的洗涤剂显示出明显低的荧光性质。

洗涤试验的结果（表2）：

与不用猝灭剂的洗涤相比，在较高的猝灭剂水平下，得到对于棉而言略低的白度。

- 25 表2:

使用未增亮棉，在一次洗涤之后，包含增亮剂的洗涤剂中不同浓度猝灭剂的效果

猝灭剂浓度	棉的白度（初始 W=76）
0.07%	93
0.14%	88
0.28%	nn

实施例3

应用领域：工业洗涤

将不同量的猝灭剂加入到含有增亮剂的洗涤溶液中，评价溶液的荧光性质和对棉的泛白效果。

5 制备下述溶液：

a. 26 mg通式(101)的化合物/1

b. 26 mg通式(102)的化合物/1(无荧光)

c. 26 mg通式(101)的化合物/1+26 mg通式(102)的化合物/1

d. 26 mg通式(101)的化合物/1+52 mg通式(102)的化合物/1

10 e. 26 mg通式(101)的化合物/1+104 mg通式(102)的化合物/1

f. 26 mg通式(101)的化合物/1+208 mg通式(102)的化合物/1

在UV-光下对上述溶液进行评定。

洗涤条件：

织物：漂白的白色未增亮棉织物

15 剂量：25g “Compact Color” /kg洗涤剂

洗涤温度：60℃

洗涤溶液：1:5

洗涤时间：15分钟

洗涤循环：1

20 干燥：在40℃的干燥箱内悬挂

溶液：50 ml的上述溶液

通过在50 ml特别描述的溶液中溶解25 g/kg的“Color Compact”来制备洗涤溶液。将10 g漂白的棉织物加入到槽中，于60℃洗涤15分钟，然后漂洗，甩干，在40℃的干燥箱内悬挂干燥，再于100℃从背
25 面小心熨熨。

结果(见表3)：

猝灭的溶液的视觉评定：

液体的荧光性作为猝灭剂浓度的函数得到降低。

洗涤试验：

30 表3：在一次洗涤之后，包含增亮剂的洗涤溶液中不同的猝灭剂量对未增亮棉的效果

洗涤溶液含有:	白度 (初始 W=76)
26 mg化合物 (101) /1	161
26 mg化合物 (102) /1	58
26 mg/1化合物 (101) 26 mg/1化合物 (102)	134
26 mg/1化合物 (101) 52 mg/1化合物 (102)	122
26 mg/1化合物 (101) 104 mg/1化合物 (102)	108
26 mg/1化合物 (101) 208 mg/1化合物 (102)	120

可以观察到明显的猝灭效果, 如Ganz白度的变化 (ΔW) 所示:

相同量的增亮剂和猝灭剂: $\Delta W = -27$

相对于增亮剂使用二倍量的猝灭剂: $\Delta W = -39$

5 相对于增亮剂使用四倍量的猝灭剂: $\Delta W = -53$

相对于增亮剂使用八倍量的猝灭剂: $\Delta W = -41$

实施例4

将用0.1%的反应性蓝色染料染色的棉织物进行如下处理:

10 A. 将100份的棉织物按1:20的溶液与物品的比例在60℃于含有0.1份通式 (102) 猝灭剂和5 g/l的硫酸钠的槽中处理20分钟以上, 然后漂洗并干燥。

B. 将100份的棉织物按实例A进行处理, 但不加入通式 (102) 猝灭剂。

15 将每个样品分为两块, 洗涤其中之一, 另一块用于对比。洗涤是在50℃按1:20的溶液与物品的比例使用4 g/l的含有荧光增白剂的标准洗涤剂粉末进行15分钟完成的, 所述洗涤剂包含:

8.0% 钠-烷基苯磺酸盐

2.9% 牛脂酒精-十四-亚乙基二醇醚 (14 EO单元)

3.5% Na-皂

20 43.8% Na-三磷酸盐

7.5% Na-硅酸盐

1.9% Mg-硅酸盐

1.2% CMC

0.2% EDTA

5 21.2% Na-硫酸盐

0.2% 荧光增白剂

9.6% 水

洗涤之后，将洗涤的织物A和B与未洗涤的织物A和B进行视觉比较。

10 在UV-光下，B的洗涤的样品与B的洗涤的样品相比显示出强烈的荧光，而A的洗涤的样品与未洗涤的样品相比仅显示出轻微的荧光。

使用日光作为光源，可以观察到B的洗涤的样品与未洗涤的样品具有不同的色调，而观察不到A的洗涤的样品与未洗涤的样品的色调差异。

15 因此，将通式（102）的猝灭剂施用到棉织物上显著地降低了荧光，避免了色调变化，如果在洗涤过程中荧光增白剂在织物上耗尽的话。

20 使用通式（47）的猝灭剂作为本发明洗涤剂的分，同样将其用于棉织物，也显著地降低了荧光，避免了色调变化，如果在洗涤过程中荧光增白剂在织物上耗尽的话。