

發明專利說明書 200418847

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93102906

※申請日期：93.2.9

※IPC 分類：

C07D 413/14

壹、發明名稱：(中文/英文)

結晶變體

Crystalline Modification

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司 / CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特·威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 妮可爾·科克 / KERKER, NICOLE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴塞爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

參、發明人：(共 6 人)

發明人 1

姓名：(中文/英文)

裘根 凱斯屈 / KASCHIG, JÜRGEN

住居所地址：(中文/英文)

德國 79104 費柏市 路巴克路 30 號

Rötebuckweg 30, 79104 Freiburg, Germany

國籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 2

姓 名：(中文/英文)

喬瑟夫 雷格 / ZELGER, JOSEF

住居所地址：(中文/英文)

瑞士 4125 雷亨市 沛芬羅路 18 號

Pfaffenlohweg 18, 4125 Riehen, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 3

姓 名：(中文/英文)

瑟菊 舒羅德 / SCHRÖDER, SERGE

住居所地址：(中文/英文)

法國 68300 羅斯挪市 紐夫村

Rue de Village-Neuf, 68300 Rosenau, France

國 籍：(中文/英文)

法國 / France

發明人 4

姓 名：(中文/英文)

羅柏特 赫柏格 / HOCHBERG, ROBERT

住居所地址：(中文/英文)

德國 79100 費柏市 葛斯街 13 號

Goethestrasse 13, 79100 Freiburg, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 5

姓 名：(中文/英文)

奧利佛 貝雀勒 / BECHERER, OLIVER

住居所地址：(中文/英文)

德國 79739 史沃斯達市 荷普特街 76A 號

Hauptstrasse 76A, 79739 Schwörstadt, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 6

姓 名：(中文/英文)

黛爾特 米爾 / MEIER, DIETER

住居所地址：(中文/英文)

德國 79591 伊麥狄根市 貝斯勒歐特街 2 號

Alte Baslerstrasse 2, 79591 Eimeldingen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利；2003.02.10；03405072.4

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

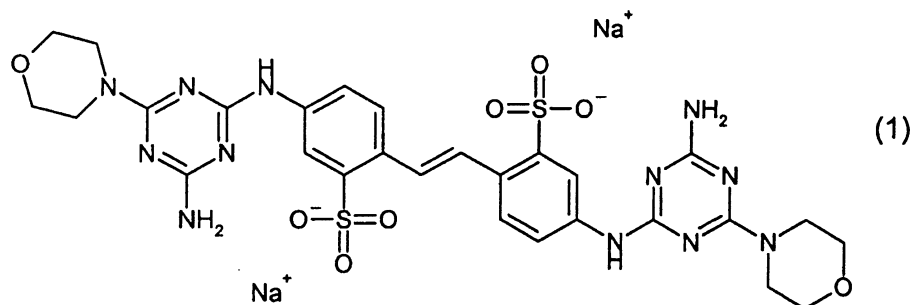
☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於式(1)化合物的新穎多晶形式



其製備方法及其用途。

【先前技術】

式(1)化合物僅以一種非晶形變體為人所知。

物質以超過一種晶形存在的能力係被定義為多晶形，且這些不同的晶形係稱為「多晶形變體」或「多晶形」。通常，物質之分子改變其構象或形成不同的分子間或分子內交互作用，尤其氫鍵之能力會影響多晶形性，其反映在不同多晶形的晶格中不同的原子排列。在數種有機化合物中發現多晶形性。物質的多晶形性具有不同晶格能量，而因此在固態時它們表現不同的物理特性。

一種區別結晶變體之有用的工具為 X 射線繞射，例如粉末 X 射線繞射。

由於晶形以及粉末 X 射線繞射圖案係特別與乾燥程度有關，故對各光譜詳列水的含量。

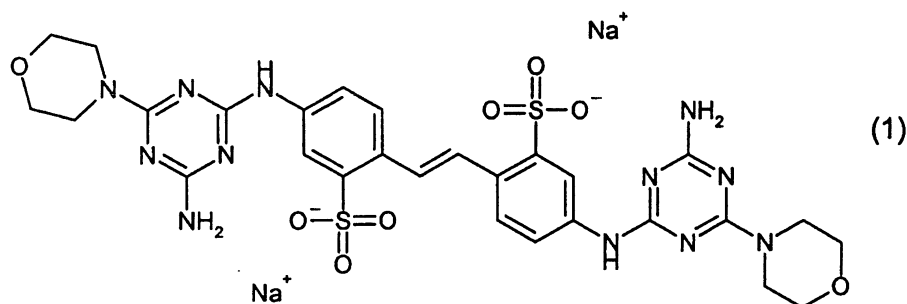
藉由一般已知的分析方法來測量水含量。在本申請案中，已經藉由卡爾費雪滴定來測量水含量。

所有的 X 射線粉末光譜數據已經藉由在儀器 X'Pert 粉末繞射計 PANtical (其在使用 CuK_α 輻射的密閉 Anton Paar 測量台內) 內的新結晶變體粉末樣品之 X 射線繞射獲得。已經設定以下條件：

- 管功率 40kV/40mA
- 掃描範圍 $1-50^\circ(2\theta)$
- 階梯尺寸 $0.02^\circ(\theta)$
- 每階梯的時間 2 秒
- 室溫

【發明內容】

本發明關於式(1)化合物的結晶變體



其特徵為水含量 $>0\%$ 時，其 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.0 及 7.3d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量 $\geq 19\%$ 的式(1)化合物的新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、5.82、4.37、4.05、3.96、3.88、3.36、3.1、3.04、2.95、2.8、2.56 及 2.32d-間隔單位處。

更具體言之，具有水含量 $\geq 19\%$ 的式(1)化合物的新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8

、 11.8、 11.6、 11.0、 9.2、 7.3、 5.82、 4.48、 4.37、 4.05
、 3.96、 3.88、 3.4、 3.36、 3.18、 3.1、 3.04、 2.95、 2.91
、 2.86、 2.80、 2.78、 2.56、 2.41、 2.36 及 2.32d-間隔單位處。

表 1 顯示實施例 1 所獲得具有水含量≥19%的式(1)化合物新結晶變體之由 d 所標示且以埃單位[Å]表示的晶格平面之間的特徵間隔，以及它們對應的特徵相對強度(vw=非常弱，w=弱，m=中等，s=強，或 vs=非常強)。亦常使用 2θ 代替 d。下式顯示 d 與 2θ 的關係。

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

表 1

d-間隔 (Å)	相對強度	d-間隔 (Å)	相對強度	d-間隔 (Å)	相對強度
21.8	vw	4.75	w	3.36	s
11.8	m	4.68	w	3.29	vw
11.6	s	4.48	m	3.18	vw
11.0	w	4.37	s	3.1	w
9.2	s	4.21	vw	3.04	w
7.3	vw	4.05	m	2.95	m
7.2	vw	3.96	m	2.91	vw
7.0	w	3.88	vs	2.86	vw
6.1	w	3.83	vw	2.8	w
5.82	vs	3.73	vw	2.78	w
5.5	vw	3.64	vw	2.56	m
5.39	vw	3.51	vw	2.41	vw
5.1	w	3.45	vw	2.36	vw
5.02	w	3.4	vw	2.32	w

表 1 顯示實施例 1 所獲得具有水含量 $\geq 19\%$ 的式(1)化合物新結晶變體之粉末 X 射線繞射圖案。

本發明亦關於具有水含量 $< 19\%$ 和 $\geq 17\%$ 的式(1)化合物新結晶變體，其特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.0、9.2、7.30、5.78 及 3.87d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量 $< 19\%$ 和 $\geq 17\%$ 的式(1)化合物的新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.5、11.0、7.3、5.78、4.95、4.04、3.87 及 3.71d-間隔單位處。

更具體言之，具有水含量 $< 19\%$ 和 $\geq 17\%$ 的式(1)化合物的新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.5、11.0、9.2、7.3、7.2、7.0、5.78、5.56、4.95、4.75、4.6、4.49、4.31、4.15、4.04、3.94、3.87、3.71、3.46、3.36、3.16、2.96 及 2.56d-間隔單位處。

表 2 顯示實施例 2 所獲得具有水含量 $< 19\%$ 和 $\geq 17\%$ 的式(1)化合物新結晶變體之由 d 所標示且以埃單位[Å]表示的晶格平面之間的特徵間隔，以及它們對應的特徵相對強度(vw=非常弱，w=弱，m=中等，s=強，或 vs=非常強)。

表 2

d-間隔 (Å)	相對強度	d-間隔 (Å)	相對強度	d-間隔 (Å)	相對強度
21.8	w	5.56	m	3.94	w
11.7	s	5.28	w	3.87	s
11.5	m	4.95	m	3.71	m
11.0	m	4.75	m	3.46	w
9.2	s	4.6	w	3.36	w
7.3	m	4.49	m	3.16	w
7.2	m	4.41	w	2.96	w
7.0	m	4.31	w	2.82	w
6.0	w	4.15	w	2.56	w
5.78	vs	4.04	m		

表 2 顯示實施例 2 所獲得具有水含量<19%和≥17%的式(1)化合物新結晶變體之粉末 X 射線繞射圖案。

本發明亦關於具有水含量<17%和≥13%的式(1)化合物的新結晶變體，其特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.0、7.30、5.77、5.51、4.93 及 3.65d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量<17%和≥13%的式(1)化合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、7.2、5.77、5.51、4.93、4.49、3.86 及 3.65d-間隔單位處。

表 3 顯示實施例 3 所獲得具有水含量<17%和≥13%的式(1)化合物新結晶變體之由 d 所標示且以埃單位[Å]表示的晶格平面之間的特徵間隔，以及它們對應的特徵相對強度(vw=非常弱，w=弱，m=中等，s=強，或 vs=非常強)。

表 3

d-間隔 (Å)	相對強度	d-間隔 (Å)	相對強度	d-間隔 (Å)	相對強度
21.8	w	7.2	m	4.75	w
11.6	s	7.0	w	4.49	w
11.0	w	5.77	s	4.01	w
9.2	s	5.51	s	3.86	m
7.3	m	4.93	s	3.65	vs

表 3 顯示實施例 3 所獲得具有水含量<17%和≥13%的式(1)化合物新結晶變體之粉末 X 射線繞射圖案。

本發明亦關於具有水含量<13%和>0%的式(1)化合物新結晶變體，其特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.0、9.0 及 7.3d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量<13%和>0%的式(1)化合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.5、11.0、9.0、7.3 及 3.58d-間隔單位處。

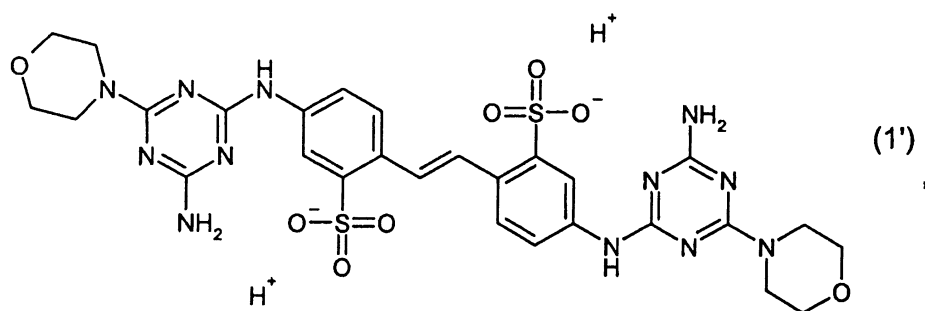
表 4 顯示實施例 4 所獲得具有水含量<13%和>0%的式(1)化合物新結晶變體之由 d 所標示且以埃單位[Å]表示的晶格平面之間的特徵間隔，以及它們對應的特徵相對強度(vw=非常弱，w=弱，m=中等，s=強，或 vs=非常強)。

表 4

d-間隔 (Å)	相對強度
21.8	vw
11.5	m
11.0	w
9.0	m
7.3	w
3.58	vs

表 4 顯示顯示實施例 4 所獲得具有水含量 <13% 和 >0% 的式 (1) 化合物新結晶變體之粉末 X 射線繞射圖案。

本發明的又一具體態樣係關於式 (1') 化合物的結晶變體



其特徵為水含量 >0% 時，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.62、3.55 及 3.37d-間隔單位處。

藉由式 (1) 化合物與質子酸，即 HCl 之反應可獲得式 (1') 化合物。

具體言之，式 (1') 化合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.92、5.62、4.21、3.72、3.55 及 3.37d-間隔單位處。

更具體言之，式 (1') 化合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.92、5.62、5.05、4.77、4.38、4.21、9.97、3.89、3.72、3.55、3.37、3.06、2.76、2.59 及 2.4d-間隔單位處。

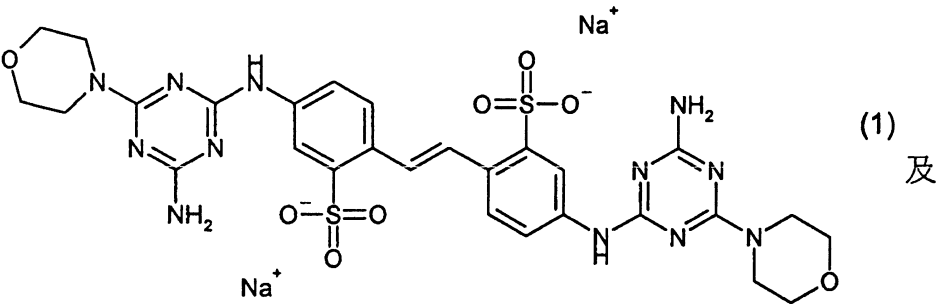
表 5 顯示實施例 5 所獲得式 (1') 化合物新結晶變體之由 d 所標示且以埃單位 [Å] 表示的晶格平面之間的特徵間隔，以及它們對應的特徵相對強度 (vw=非常弱，w=弱，m=中等，s=強，或 vs=非常強)。

表 5

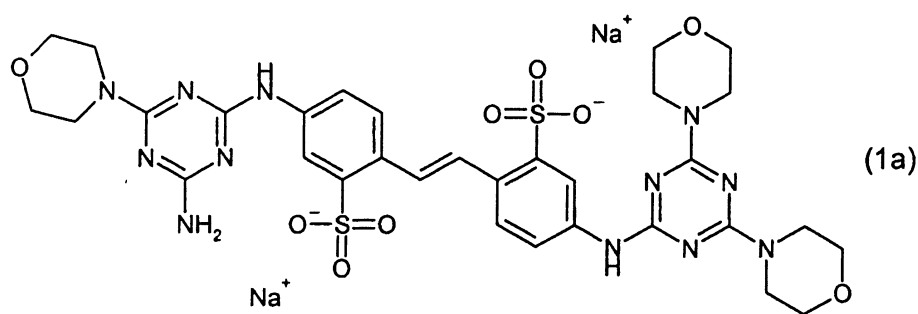
d-間隔 (Å)	相對強度	d-間隔 (Å)	相對強度
10.1	s	3.37	s
9.5	vw	3.24	vw
5.96	m	3.19	vw
5.62	s	3.06	w
5.05	w	2.84	vw
4.77	w	2.76	w
4.38	w	2.70	vw
4.21	m	2.59	w
3.97	w	2.52	vw
3.89	w	2.45	vw
3.72	m	2.4	w
3.55	vs		

表 5 顯示由實施例 5 所獲得式 (1') 化合物之粉末 X 射線繞射圖案。

本發明亦關於一種混合物的結晶變體，該混合物包含化合物 (1)



化合物 (1a)



其特徵為水含量 $>0\%$ 時，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.0 及 7.3d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量 $\geq 19\%$ 的混合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.8、11.0、9.2、7.3、5.82、4.48、4.37、4.05、3.96、3.88、3.36、2.95 及 2.56d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量 $<19\%$ 和 $\geq 17\%$ 的混合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.5、11.0、9.2、7.3、7.2、7.0、5.78、5.56、4.95、4.75、4.49、4.04、3.87 及 3.71d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量 $<17\%$ 和 $\geq 13\%$ 的混合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、7.2、5.77、5.51、4.93、3.86 及 3.65d-間隔單位處。

具體言之，具有水含量 $<13\%$ 和 $\geq 0\%$ 的混合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.5、11.0、9.0、7.3 及 3.58d-間隔單位處。

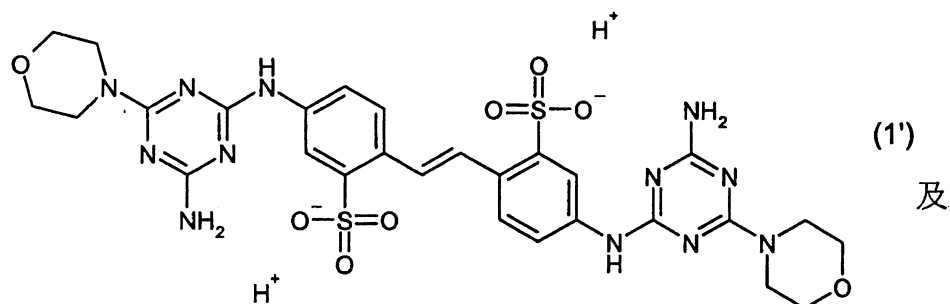
化合物 (1): 化合物 (1a) 的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 10:90 的範圍內。

較宜地，化合物(1):化合物(1a)的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 30:70 的範圍內。

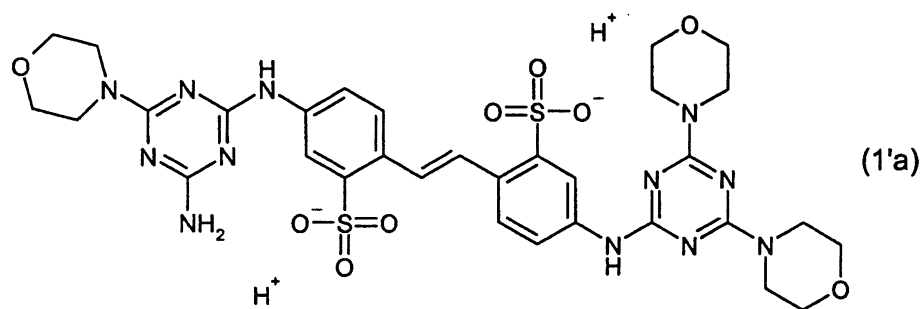
更宜地，化合物(1):化合物(1a)的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 50:50 的範圍內。

特別地，化合物(1):化合物(1a)的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 90:10 的範圍內。

本發明亦關於一種混合物的結晶變體，該混合物包含化合物(1')



化合物(1'a)



其特徵為水含量>0%時，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.62、3.55 及 3.37d-間隔單位處。

更具體言之，化合物(1')和化合物(1'a)的混合物新結晶變體之特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.92、5.62、5.05、4.77、4.38、4.21、9.97、3.89

、3.72、3.55、3.37、3.06、2.76、2.59 及 2.4d-間隔單位處。

化合物(1'):化合物(1'a)的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 10:90 的範圍內。

較宜地，化合物(1'):化合物(1'a)的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 30:70 的範圍內。

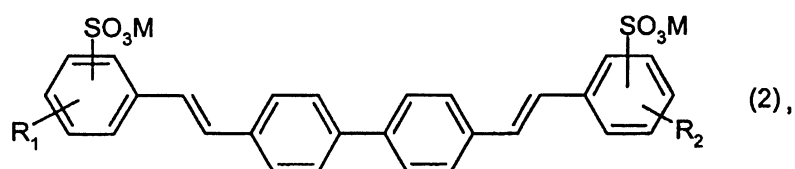
更宜地，化合物(1'):化合物(1'a)的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 50:50 的範圍內。

特別地，化合物(1'):化合物(1'a)的混合物之莫耳比係在 99.99:0.01 至 90:10 的範圍內。

本發明另一具體態樣亦關於一種混合物，其包含

(a)式(1)化合物之結晶變體或式(1)化合物與式(1a)化合物的混合物之結晶變體，及

(b)至少一種式(2)化合物

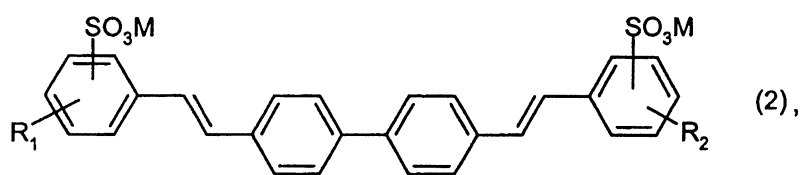


其中 R_1 和 R_2 各獨立地為氫、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或鹵素，且 M 為氫或陽離子。

本發明又一具體態樣亦關於一種混合物，其包含

(a)式(1')化合物之結晶變體或式(1')化合物與式(1'a)化合物的混合物之結晶變體，及

(b)至少一種式(2)化合物



其中 R_1 和 R_2 各獨立地為氫、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或鹵素，且 M 為氫或陽離子。

陽離子較佳為鹼金屬原子、鹼土金屬原子、銨或由胺所形成的陽離子。較佳為 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、銨、單-、二-、三-或四- C_1 - C_4 烷基銨、單-、二-或三- C_2 - C_4 -羥烷基銨或經 C_1 - C_4 -烷基和 C_2 - C_4 -羥烷基所二-或三-取代的銨。

在上述定義的範圍內， C_1 - C_8 烷基可為甲基、乙基、正-或異丙基、正-、第二-或第三-丁基，或線型或分枝的戊基、己基、庚基或辛基。較佳為 C_1 - C_4 烷基。烷基經取代時，則取代基之例子可為羥基、鹵素，如氟、氯或溴，硫、磺酸基、硫酸根、羧基及 C_1 - C_4 烷氧基，如甲氧基及乙氧基。該烷基的其它取代基例如為氰基、 $-CONH_2$ 及苯基。較佳的取代基係羥基、羧基、氰基、 $-CONH_2$ 及苯基，尤其羥基及羧基。再者，高度較佳的取代基係羥基及 C_1 - C_4 烷氧基，尤其羥基。烷基亦可未經間斷或經 $-O-$ 所間斷（在含有二或多個碳原子的烷基之情況）。

在上述定義的範圍內， C_1 - C_8 烷氧基可為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基，或線型或分枝的高級烷氧基。較佳為 C_1 - C_4 烷氧基，尤其甲氧基或乙氧基。較佳較宜的是甲氧基。

鹵素可為氟、氯、溴或碘，較佳為氯。

式(2)化合物係已知的且可由類似於已知的方法來製備。

在式(1)或(1')及(2)的化合物之混合物中，式(1)或(1')化合物的新結晶變體對化合物(2)的新結晶變體之莫耳比通常係在 0.1:99.9 至 99.9:0.1 的範圍內，較佳 1:99 至 99:1，且最佳 5:95 至 95:5。高度較宜的莫耳比為 10:90 至 90:10，尤其 20:80 至 80:20。最重要的莫耳比為 30:70 至 70:30，尤其 40:60 至 60:40。

式(1)化合物的結晶變體及/或式(1')化合物的結晶變體或式(1)化合物與式(1a)化合物的混合物之結晶變體或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種依照以上定義的式(2)化合物的混合物之結晶變體係可用作紙或紡織材料的螢光增白劑。其例如可用於清潔劑組成物中。

因此，本發明另一具體態樣係關於一種清潔劑組成物，其包含式(1)化合物的新結晶變體。

因此，本發明又一具體態樣係關於一種清潔劑組成物，其包含式(1')化合物的新結晶變體。

本發明再一具體態樣係關於一種清潔劑組成物，其包含式(1)化合物的結晶變體之混合物或式(1)化合物和式(1a)化合物及至少一種依照以上定義的式(2)化合物之混合物的結晶變體。

本發明更一具體態樣係關於一種清潔劑組成物，其包含(1')化合物的結晶變體之混合物或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種依照以上定義的式(2)化合物之混

化合物的結晶變體。

本發明另一具體態樣係關於一種清潔劑組成物，其較佳包含

- i) 1-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；
 - ii) 0-75%的助洗劑；
 - iii) 0-30%的過氧化物；
 - iv) 0-10%的過氧化物活化劑；及
 - v) 0.001-5%的如上定義之式(1)化合物結晶變體或式(1)化合物和至少一種式(2)化合物之混合物的結晶變體，
- 各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

本發明又一具體態樣係關於一種清潔劑組成物，其較佳包含

- i) 1-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；
- ii) 0-75%的助洗劑；
- iii) 0-30%的過氧化物；
- iv) 0-10%的過氧化物活化劑；及
- v) 0.001-5%的如上定義之式(1')化合物結晶變體或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種式(2)化合物之混合物的結晶變體，

各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

更宜地，清潔劑組成物包含

- i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑

;

ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白觸媒；及

v) 0.01-5%的如上定義之式(1)化合物結晶變體或式(1)化合物和式(1a)化合物及至少一種式(2)化合物之混合物的結晶變體，

各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

更宜地，清潔劑組成物包含

i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑

;

ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白觸媒；及

v) 0.01-5%的如上定義之式(1')化合物結晶變體或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種式(2)化合物之混合物的結晶變體，

各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

特宜地，清潔劑組成物包含

i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑

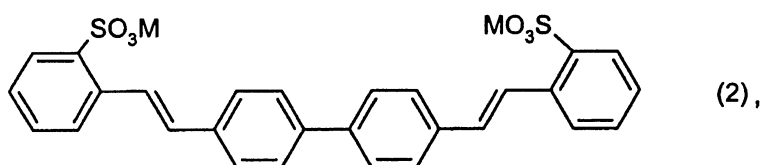
;

ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白觸媒；及

v) 0.01-5%的式(1)化合物結晶變體或式(1)化合物和式(1a)化合物及依照式(2a)的化合物之混合物的結晶變體，



其中 M 為氫、鹼金屬或鹼土金屬、或銨，

各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

特宜地，清潔劑組成物包含

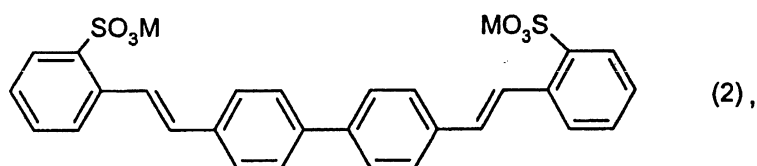
i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白觸媒；及

v) 0.01-5%的式(1')化合物之結晶變體或式(1')化合物和式(1'a)化合物及依照式(2a)的化合物之混合物的結晶變體，



其中 M 為氫、鹼金屬或鹼土金屬、或銨，

各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

【實施方式】

通常，式(1)化合物的結晶變體及/或式(1')化合物的結晶變體及/或式(1'a)化合物的混合物之結晶變體及/或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種依照以上定義的式(2)化合物之混合物的結晶變體之用量為 0.001-5%，尤其 0.01-5%。高度較宜的用量為 0.05-5%，尤其 0.05-2%。通常，可了解所給的量係以百分率計，即重量%，係以總重量為基準，除非另有指明。

清潔劑可調配成固體，調配成含有 5-50，較佳 10-35% 水的水性液體，或調配成含有不超過 5，較佳 0-1 重量%水的非水性液體清潔劑，及基於助洗劑在非離子界面活性劑中的懸浮液，例如敘述於 GB-A-2158454 中者。

陰離子界面活性劑例如可為烷基苯磺酸鹽、烷基硫酸鹽、烷基醚硫酸鹽、烯烴磺酸鹽、烷磺酸鹽、脂肪酸鹽、烷基或烯基羧酸鹽或 α -磺酸基脂肪酸鹽或其酯。較佳為在烷基中具有 10 至 20 個碳原子的烷基苯磺酸鹽，具有 8 至 18 個碳原子的烷基硫酸鹽，具有 8 至 18 個碳原子的烷基醚硫酸鹽，及具有 8 至 18 個碳原子具衍生自棕櫚油或牛脂的脂肪酸鹽。加於烷基醚硫酸鹽中的環氧乙烷之平均莫耳數較佳為 1 至 20，更佳 1 至 10。鹽較佳係衍生自鹼金屬如鈉和鉀，尤其鈉。高度較宜的羧酸鹽為式 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ 的鹼金屬肌胺酸鹽，其中 R 為在烷基或烯

基具有 9-17 個碳原子的烷基或烯基， R^1 為 C_1-C_4 烷基，且 M^1 為鹼金屬，尤其鈉。

非離子界面活性劑成分例如可為一級和二級醇乙氧基化物，尤其經乙氧化的 C_8-C_{20} 脂族醇，每莫耳醇具有平均 1 至 20 莫耳的環氧乙烷，且更佳為經乙氧化的 $C_{10}-C_{15}$ 一級和二級脂族醇，每莫耳醇具有平均 1 至 10 莫耳的環氧乙烷。非乙氧基化非離子界面活性劑包括烷基聚糖苷、甘油單醚及聚羥基醯胺（葡糖醯胺）。

陰離子界面活性劑和非離子界面活性劑的總量較佳為 5-50 重量%，更佳 5-40 重量%，且特佳 5-30 重量%。就這些界面活性劑而言，較佳的下限為 10 重量%。

助洗劑成分可為鹼金屬磷酸鹽，尤其三聚磷酸鹽；碳酸鹽或碳酸氫鹽，尤其是它的鈉鹽；矽酸鹽或二矽酸鹽；鋁矽酸鹽；聚羧酸酯；多羧酸；有機膦酸鹽；或胺基伸烷基（伸烷基膦酸鹽）；或此等之混合物。

較佳的矽酸鹽為式 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 的結晶疊層矽酸鈉，其中 m 為 1.9 至 4 之數，而 p 為 0 至 20。

較佳的鋁矽酸鹽為市場上可取得的合成材料，稱為沸石 A、B、X 及 HS，或此等之混合物。較佳為沸石 A。較佳的聚羧酸酯包括羥基聚羧酸酯，尤其檸檬酸酯、聚丙烯酸酯及其與馬來酐的共聚物。較佳的多羧酸包括硝基三乙酸及乙二胺四乙酯。

較佳的有機膦酸鹽或胺基伸烷基聚（伸烷基膦酸鹽）為

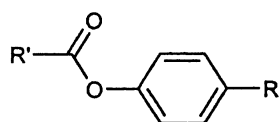
鹼金屬乙烷 1-羥基二膦酸鹽、氮基三亞甲基膦酸酯、乙二胺四亞甲基膦酸酯及二仲乙基三胺五亞甲基膦酸酯。助洗劑的量較佳為 5-70 重量%，更佳 5-60 重量%，特佳 10-60 重量%。就助洗劑而言，下限為 15 重量%，尤其 20 重量%。

適合的過氧化物成分例如包括文獻中已知且市場上可取得的有機及無機過氧化物，其在習知洗滌溫度，例如 5 至 95°C 漂白紡織材料。特別地，有機過氧化物例如為具有至少 1，較佳 1 至 20 個碳原子的烷基鏈之單過氧化物或多過氧化物；特別地，具有 1 至 12 個碳原子的二過氧二羧酸酯，如二過氧過壬二酸酯、過氧乙酸、二過氧過氧癸二酸酯、二過氧苯二甲酸酯、 ϵ -酞醯亞胺過氧己酸及/或二過氧十二碳二酸酯，尤其它們對應的自由酸，係感興趣的。然而，較佳為採用非常活性的無機過氧化物，如過硫酸鹽、過硼酸鹽及/或過碳酸鹽。當然亦可以採用有機及/或無機過氧化物的混合物。

过氧化物的量較佳為 0.5-30 重量%，更佳 1-20 重量%，特佳 1-15 重量%。若使用過氧化物時，其下限較佳為 2 重量%，尤其 5 重量%。

過氧化物，尤其無機過氧化物，較佳係藉由含有漂白活化劑而被活化。較佳係在過水解條件下產生具有 1 至 10 個碳原子，尤其 2 至 4 個碳原子之未經取代或經取代過苯并-及/或過氧-羧酸的化合物。適合的化合物包括帶有 O-及/或 N-醯基者，其具有該碳原子數及/或未經取代或經取代的苯甲醯基。較佳為多醯化伸烷基二胺，尤其四乙醯基

伸乙基二胺(TAED)、醃化甘脲，尤其四乙醃基甘脲(TAGU)、N,N-二乙醃基-N,N-二甲基脲(duu)、醃化三吡啉衍生物，尤其1,5-二乙醃基-2,4-二酮基六氫-1,3,5-三吡啉(DADHT)，下式化合物



其中 R 為磺酸酯基、羧酸基或羧酸酯基，且其中 R' 為線型或分枝的(C₇-C₁₅)烷基；以及名稱 SNOBS、SLOBS、NOBS 及 DOBA 下已知的活化劑，醃化多羥醇，尤其三醋精、乙二醇二乙酸酯及 2,5-二乙醃氧基-2,5-二氫呋喃及乙醃化山梨糖醇及甘露糖醇和醃化糖衍生物，尤其五乙醃基葡萄糖(PAG)、蔗糖聚醋酸酯(SUPA)、五乙醃基果糖、四乙醃基木糖及四乙醃基乳糖，及乙醃化，視需要可為 N-乙醃化，葡萄糖胺及葡萄糖酸內酯。亦可使用德國專利申請案 DE-A-44 43 177 中所揭示的傳統漂白活化劑之組合物。與過氧化物形成過氧亞胺酸的脲化合物亦可被使用當作漂白活性劑。較佳為四乙醃基伸乙二胺及壬醃氧基苯磺酸酯。

漂白活性劑的量較佳為 0-10 重量%，更佳 0-8 重量%。若使用漂白活化劑，則其下限較佳為 0.5 重量%，尤其 1 重量%。

可添加的漂白用觸媒例如包括酵催過氧化物前驅物及/或金屬錯合物。較佳的金屬錯合物為錳、鈷或鐵錯合物，如錳或鐵酞花青或 EP-A-0509787 中所述的錯合物。若使用

漂白用觸媒，則其用量較佳為 0.1-2 重量%。

再者，清潔劑視情況可含有酵素。可將酵素加到清潔劑中以去除污跡。酵素通常會改良對於蛋白質基或澱粉基污跡，如由血液、牛乳、草或果汁所造成者的效果。較佳的酵素為纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶。較佳的酵素為纖維素酶，尤其蛋白酶。纖維素酶為會作用於纖維素及其衍生物及將它們水解成葡萄糖、纖維二糖、纖維寡糖的酵素。纖維素酶移除污物且具有減輕觸摸的粗糙度之效果。可用的酵素之例子包括(但非用以限制)下列者：

蛋白酶，如 US-B-6,242,405 第 14 欄第 21-32 行中所給者；

脂肪酶，如 US-B-6,242,405 第 14 欄第 33-46 行中所給者；

澱粉酶，如 US-B-6,242,405 第 14 欄第 47-56 行中所給者；

纖維素酶，如 US-B-6,242,405 第 14 欄第 57-64 行中所給者；

酵素視情況可存在於清潔劑中。當使用時，酵素之存在量通常為 0.01-5 重量%，較佳 0.05-5 重量%，且更佳 0.1-4 重量%，此係以清潔劑的總重量為基準。

依本發明之清潔劑的更佳添加劑係為聚合物，其在紡織品之洗滌期間抑制洗液中的染料所導致的污跡，該染料係在洗滌條件下由紡織品所已經釋放出者(染料固色劑、移染抑制劑)。後聚合物較佳為聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯

咪唑或聚乙炔吡啶 N-氧化物，其可經由陰離子或陽離子取代基的併入而已經改質，特別是那些具有分子量在 5000 至 60000 範圍內者，更尤其 1000 至 50000。該聚合物的一般用量係為佔清潔劑總重量的 0.01 至 5 重量%，較佳 0.05 至 5 重量%，尤其 0.1 至 2 重量%。較佳的聚合物係為 WO-A-02/02865 號中所給者（尤其見第 1 頁最後一段及第 2 頁第一段）。

所用的清潔劑通常含有一或多種輔助劑，如土壤懸浮劑，例如羧甲基纖維素鈉；用於調整 pH 的鹽類，例如鹼或鹼土金屬矽酸鹽；泡沫調整劑，例如肥皂；用於調整噴霧乾燥及粒化特性的鹽類，例如硫酸鈉；香料；以及，若適當的話，抗靜電劑及柔軟劑；如綠土；光漂白劑；顏料，及/或色澤劑。當然，這些成分對任何所採用的漂白系統必須安定的。該輔助劑的存在量例如可為佔清潔劑總重量的 0.1 至 20 重量%，較佳 0.5 至 10 重量%，尤其 0.5 至 5 重量%。

清潔劑組成物可採用各種物質形式，包括粉末、顆粒、錠片及液體形式。其例如為習知的粉末高效清潔劑、壓縮(compact)及超壓縮高效清潔劑和錠片，如高效清潔劑錠片。一種重要的物理形式係所謂的濃縮顆粒形式，其適合加到洗衣機。

重要的亦為所謂的壓縮(或超壓縮)清潔劑。在清潔劑的製造領域中，最近的開發傾向係針對壓縮清潔劑的製造，其含有增加量的活性物質。為了使洗滌過程的能量消耗

達到最小程度，需要有該壓縮清潔劑以有效率地在與 40°C 同樣低的溫度操作，或甚至在室溫，例如在 25°C。該清潔劑通常含僅含有少量的填充劑或加工助劑，如硫酸鈉或氯化鈉。該填充劑的量通常佔清潔劑總重量的 0-10 重量%，較佳 0-5 重量%，尤其 0-1 重量%。該清潔劑通常具有體密度為 650-1000 克/升，700-1000 克/升，尤其 750-1000 克/升。

清潔劑亦可以錠片形式存在。錠片的有關特徵為容易分配及方便掌控。錠片為最壓縮的固體清潔劑傳遞方式，且具有例如 0.9 至 1.3 公斤/升的體密度。為了能使洗衣用清潔劑快速地崩解，錠片通常含有特殊的崩解劑：

-起泡劑，如碳酸鹽/碳酸氫鹽/檸檬酸；

-潤脹劑，如纖維素、羧甲基纖維素、交聯聚(N-乙烯吡咯啉酮)；

-快速溶解物質，如乙酸 Na(K)或檸檬酸 Na(K)；

這些錠片亦可含有任何上述崩解劑的組合物。

清潔劑亦可調配成含有 5-50，較佳 10-35%水的水性液體，或調配成含有不超過 5，較佳 0-1 重量%水的非水性液體清潔劑。非水性液體清潔劑組成物可含有其它溶劑當作載體。低分子量一級或二級醇，例如甲醇、乙醇、丙醇和異丙醇係適合的。單元醇係較適合於溶解界面活性劑，但是亦可使用含 2 至約 6 個碳原子和 2 至約 6 個羥基的多元醇(例如 1,3-丙二醇、乙二醇、丙三醇及 1,2-丙二醇)。組成物亦可含有 5%至 90%，典型上 10%至 50%的該些載體。清

潔劑亦可以所謂的「單位液體劑量」存在著。

紡織品的清潔劑處理可在通常洗衣機中於以家庭處理來進行。

所處理的紡織纖維可為天然或合成纖維或其混合物。天然纖維的例子包括植物纖維，如棉、黏膠纖維、亞麻(flax)、螺縲或亞麻(linen)，較佳為棉，及動物纖維，如羊毛、毛海、喀什米爾、安哥拉毛及絲，較佳為羊毛。合成纖維包括聚酯、聚醯胺及聚丙烯腈纖維。較佳的紡織纖維為棉、聚醯胺及羊毛纖維，尤其棉纖維。較宜地，依本發明方法所要處理的紡織纖維係具有少於 200g/m^2 的密度。

依此方法，通常使用佔紡織纖維材料重量 0.01 至 3.0 重量%，尤其 0.05 至 3.0 重量%的如上定義之式(1)化合物的結晶變體及/或式(1')化合物的結晶變體及/或式(1)化合物和式(1a)化合物的混合物之結晶變體及/或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種式(2)化合物的混合物之結晶變體。

該方法通常係在 5 至 100°C 的溫度範圍內進行，尤其在 5 至 60°C 。較佳的溫度範圍係 5 至 40°C ，尤其 5 至 35°C ，且更佳 5 至 30°C 。

此處的清潔劑組成物在使用於水性洗滌操作中將被調配成使得洗水具有 pH 介於約 6.5 和約 11 間，較佳介於約 7.5 和 11 間。洗衣用產品典型上係 pH 9-11。將 pH 控制在所推薦使用範圍的技術包括使用緩衝劑、鹼、酸等，且係

為熟悉技藝者所周知的。

此處的機器洗衣方法典型上包括用水性洗滌溶液在洗機內處理污髒的衣物，該洗機內已經溶解或分配有依本發明之有效量之機器洗衣用清潔劑組成物。有效量的清潔劑組成物係意味在體積為 5 至 85 升的洗液中溶解或分散有 20 克至 300 克產品，如傳統機器洗衣方法中所常用的典型產品劑量及洗液體積。例子為

-頂部裝載、垂直軸 U.S. 型自動洗滌機器，其在洗浴中使用約 45 至 83 升水，洗滌循環約 10 至約 14 分鐘，且洗水溫度約 10 至約 50°C；

-前面裝載、水平軸歐洲型自動洗滌機器，其在洗浴中使用約 8 至 15 升水，洗滌循環約 10 至約 60 分鐘，且洗水溫度約 30 至約 95°C；

-頂部裝載、垂直軸日本型自動洗滌機器，其在洗浴中使用約 26 至 52 升水，洗滌循環約 8 至約 15 分鐘，且洗水溫度約 5 至約 25°C；

液比較佳為 1:4 至 1:40，尤其 1:4 至 1:15。高度較宜的是液比為 1:4 至 1:10，尤其 1:5 至 1:9。

較佳的清潔劑組成物包含

i) 1-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑

；

ii) 0-75%的助洗劑；

iii) 0-30%的過氧化物；

iv) 0-10%的過氧化物活化劑；

v) 0.001-5%的如上定義之式(1)化合物之結晶變體或式(1)化合物和式(1a)化合物及至少一種式(2)化合物之混合物的結晶變體；及

vi) 0.05-5%的至少一種選自由纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶所組成族群的酵素，尤其蛋白酶。

較佳的清潔劑組成物包含

i) 1-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

ii) 0-75%的助洗劑；

iii) 0-30%的過氧化物；

iv) 0-10%的過氧化物活化劑；

v) 0.001-5%的如上定義之式(1')化合物之結晶變體或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種式(2)化合物之混合物的結晶變體；及

vi) 0.05-5%的至少一種選自由纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶所組成族群的酵素，尤其蛋白酶。

高度較佳的清潔劑組成物包含

i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白用觸媒；

v) 0.01-5%的如上定義之式(1)化合物之新結晶變體或

式(1)化合物和至少一種式(2)化合物之混合物的新結晶變體；及

vi) 0.05-5%的至少一種選自由纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶所組成族群的酵素，尤其蛋白酶。

高度較佳的清潔劑組成物包含

i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白用觸媒；

v) 0.01-5%的如上定義之式(1')化合物之結晶變體或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種式(2)化合物之混合物的結晶變體；及

vi) 0.05-5%的至少一種選自由纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶所組成族群的酵素，尤其蛋白酶。

特佳的清潔劑組成物包含

i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

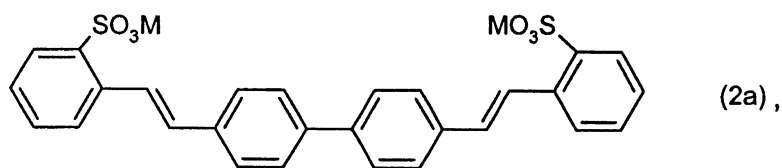
ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白用觸媒；

v) 0.01-5%的式(1)化合物之結晶變體或式(1)化合物

和式(1a)化合物及式(2a)化合物之混合物的結晶變體；



其中 M 為氫、鹼金屬或鹼土金屬、或銨；及

vi) 0.05-5%的至少一種選自由纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶所組成族群的酵素，尤其蛋白酶。

特佳的清潔劑組成物包含

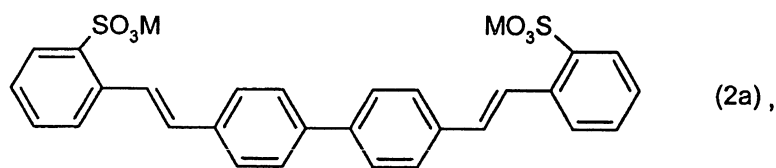
i) 5-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

ii) 5-70%的助洗劑；

iii) 0.5-30%的過氧化物；

iv) 0.5-10%的過氧化物活化劑及/或 0.1-2%的漂白用觸媒；

v) 0.01-5%的式(1')化合物之結晶變體或式(1')化合物和式(1'a)化合物及式(2a)化合物之混合物的結晶變體



其中 M 為氫、鹼金屬或鹼土金屬、或銨；及

vi) 0.05-5%的至少一種選自由纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶所組成族群的酵素，尤其蛋白酶。

本發明更一目的為提供一種用於紡織纖維材料家庭洗滌處理之方法，其中紡織纖維材料與如上定義之式(1)化合

物的結晶變體及/或式(1')化合物的結晶變體及/或式(1)化合物和式(1a)化合物的混合物之結晶變體及/或式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一種式(2)化合物的混合物之結晶變體的清潔劑組成物之水溶液接觸，其中在整個方法中溶液的溫度係介於 5°C 和 40°C 間，較佳介於 5°C 和 30°C 間。

依本發明所用的化合物和混合物特別有利，即它們不僅表現極高的增白能力，而且在許多情況中有高度適宜的水溶性，而且在固態亦具有優良的白色外觀。本發明又一優點在於清潔劑組成物給予改良的白色特性及織物手感。再者，該化合物，尤其該混合物，就盡染性而言係表現非常良好的效果。

該化合物之優點在於它們在活性氯供予體如次氯酸鹽的存在下亦有效的，且可被使用在具有非離子洗劑如烷基酚聚二醇醚的洗浴中而不會實質損失效果。而且，在過硼酸鹽或過酸及活化劑的存在下，例如在四乙醯基甘脲或乙二胺-四乙酸的存在下，化合物或化合物混合物在粉狀洗劑或洗浴中皆是安定的。此外，它們在日光下產生光亮的外觀。

本發明另一具體態樣係為一種製造式(1)化合物的新結晶變體及式(1)化合物與式(1a)化合物的混合物之新結晶變體的方法，其特徵為在第一步驟中使 4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-磺酸的鈉鹽形式、碳酸鈉、甲基乙基酮及氰尿醯氯在低溫於 pH 介於 4 和 5 間反應；在第二步驟中添加嗎啉

及使 pH 增加至 8.5-9.5，及將溫度增加至較高的溫度(60℃-110℃)；及在第三步驟中將反應溶液冷卻到較低的溫度(10-15℃)，及過濾出所獲得的式(1)新結晶變體之沈澱物並用傳統方法清洗。

本發明又一具體態樣為一種製造式(1')化合物的新結晶變體及式(1')化合物與式(1'a)化合物的混合物之新結晶變體的方法，其特徵為在第一步驟中使 4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-磺酸的鈉鹽形式、碳酸鈉、甲基乙基酮及氰尿酸氯在低溫於 pH 介於 4 和 5 間反應；在第二步驟中添加嗎啉及使 pH 增加至 8.5-9.5，及將溫度增加至較高的溫度(60℃-110℃)，添加酸，如 HCl，以使 pH 達到 4；及在第三步驟中將反應溶液冷卻到較低的溫度(10-15℃)，及過濾出所獲得的式(1')新結晶變體之沈澱物並用傳統方法清洗。

以下實施例係用於說明本發明；除非另有指明，否則份和百分率係以重量計。

實施例 1

將一由 400 毫升水、45 克 4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-磺酸的鈉鹽形式及 11.5 克碳酸鈉所構成的溶液加到一由 260 克甲基乙基酮、225 克冰及 45 克氰尿酸氯所構成的混合物中。在添加期間，藉由外部冷卻而保持反應溫度低於 10℃，及藉由添加 20 毫升水中的 3 克碳酸鈉而保持 pH 介於 4.5 和 5 間。然後，添加 28.6 毫升 25%氨溶液，及藉由添加 35 克水中的 6.8 克氫氧化鈉以將 pH 調整在介於

9.0 和 9.2 間。然後，於 45°C 攪拌反應溶液 1 小時。接著，添加 23 克嗎啉，及將反應溶液加熱到 70°C。同時，添加 70 克水中的 12.5 克氫氧化鈉，以將 pH 調整成在介於 8.8 和 9.2 間之值。於 70°C 攪拌反應溶液 2 小時。然後，將反應溶液加熱到 98°C，藉以蒸餾出 320 毫升的甲基乙基酮和水之混合物。將其餘的反應溶液冷卻到 20°C，攪拌 4 小時，及過濾出沈澱物。

將 50 克水加到所獲得的濾餅，及攪拌懸浮液。然後，將懸浮液噴霧乾燥成為一種具有水含量約 13% 的粉末。將 54 克水加到 46 克所獲得的粉末。獲得一種稀流體懸浮液。

實施例 2

重複實施例 1 之合成。例外的是在約 70°C 於真空中將所獲得的濾餅乾燥到水含量約 18.7%。

實施例 3

重複實施例 1 之合成。例外的是藉由紅外線乾燥器將所獲得的濾餅乾燥到水含量約 13.8%。

實施例 4

重複實施例 1 之合成。例外的是藉由紅外線乾燥器將所獲得的濾餅乾燥到水含量約 5.2%。

實施例 5

將一由 400 毫升水、45 克 4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-磺酸的鈉鹽形式及 11.5 克碳酸鈉所構成的溶液加到一由 260 克甲基乙基酮、225 克冰及 45 克氰尿鹽氣所構成

的混合物中。在添加期間，藉由外部冷卻而保持反應溫度低於 10，及藉由添加 20 毫升水中的 3 克碳酸鈉而保持 pH 介於 4.5 和 5 間。然後，添加 28.6 毫升 25% 氨溶液，及藉由添加 35 克水中的 6.8 克氫氧化鈉以將 pH 調整在介於 9.0 和 9.2 間。然後，於 45°C 攪拌反應溶液 1 小時。接著，添加 23 克嗎啉，及將反應溶液加熱到 70°C。同時，添加 70 克水中的 12.5 克氫氧化鈉，以將 pH 調整成在介於 8.8 和 9.2 間之值。於 70°C 攪拌反應溶液 2 小時。然後，於 70°C 添加 HCl(32%)，直到獲得 pH 4 為止。然後，將反應溶液加熱到 98°C，藉以蒸餾出 320 毫升的甲基乙基酮和水之混合物。將其餘的反應混合物冷卻到 20°C，攪拌 4 小時，及過濾出沈澱物，藉由超濾來純化。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示實施例 1 所獲得式(1)化合物之粉末 X 射線繞射圖案。已經在儀器 X'Pert 粉末繞射計 PANtical，其在使用 CuK α 輻射的密閉 Anton Paar 測量台內，由新結晶變體粉末樣品之 X 射線繞射分析新的結晶變體。實驗條件係如上述。

第 2 圖顯示實施例 2 所獲得式(1)化合物之粉末 X 射線繞射圖案。已經在儀器 X'Pert 粉末繞射計 PANtical，其在使用 CuK α 輻射的密閉 Anton Paar 測量台內，由新結晶變體的粉末樣品之 X 射線繞射分析新的結晶變體。實驗條件係如上述。

第 3 圖顯示實施例 3 所獲得式(1)化合物之粉末 X 射線

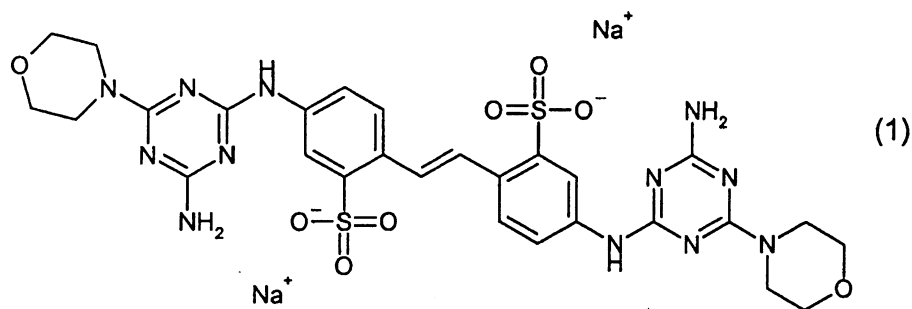
繞射圖案。已經在儀器 X'Pert 粉末繞射計 PANtical，其在使用 CuK_α 輻射的密閉 Anton Paar 測量台內，由新結晶變體的粉末樣品之 X 射線繞射分析新的結晶變體。實驗條件係如上述。

第 4 圖顯示實施例 4 所獲得式(1)化合物之粉末 X 射線繞射圖案。已經在儀器 X'Pert 粉末繞射計 PANtical，其在使用 CuK_α 輻射的密閉 Anton Paar 測量台內，由新結晶變體的粉末樣品之 X 射線繞射分析新的結晶變體。實驗條件係如上述。

第 5 圖顯示實施例 5 所獲得式(1)化合物之粉末 X 射線繞射圖案。已經在儀器 X'Pert 粉末繞射計 PANtical，其在使用 CuK_α 輻射的密閉 Anton Paar 測量台內，由新結晶變體的粉末樣品之 X 射線繞射分析新的結晶變體。實驗條件係如上述。

伍、中文發明摘要：

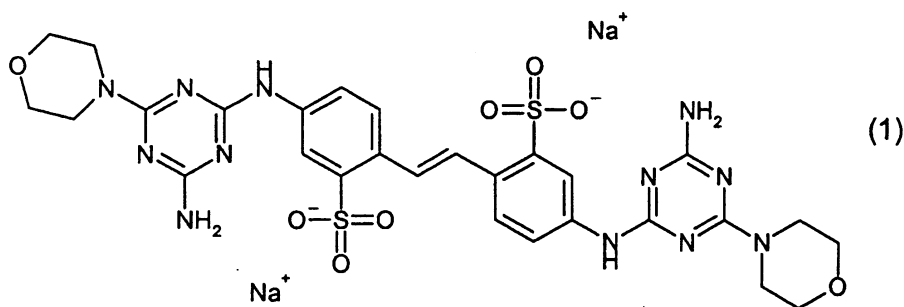
本發明關於式(1)化合物的新穎多晶形式



其製備方法及其用途。

陸、英文發明摘要：

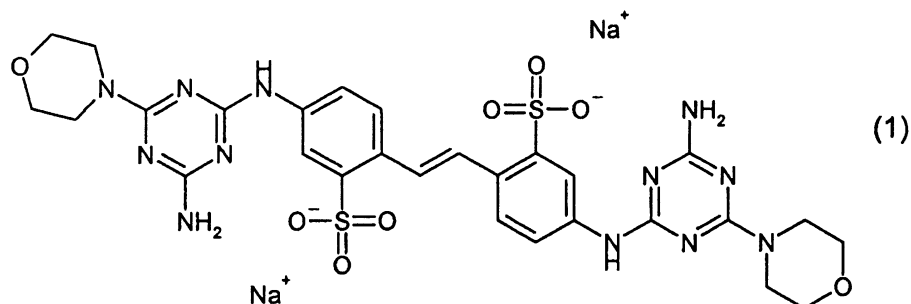
This invention relates to a novel polymorph crystal form of the compound of formula (1)



a process for its preparation and the use thereof.

拾、申請專利範圍：

1. 一種式(1)化合物的結晶變體，



其特徵為水含量 $>0\%$ 時，其 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.0 及 7.3d-間隔單位處。

2. 如申請專利範圍第 1 項之式(1)化合物的結晶變體，其在具有水含量 $\geq 19\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、5.82、4.37、4.05、3.96、3.88、3.36、3.1、3.04、2.95、2.8、2.56 及 2.32d-間隔單位處。

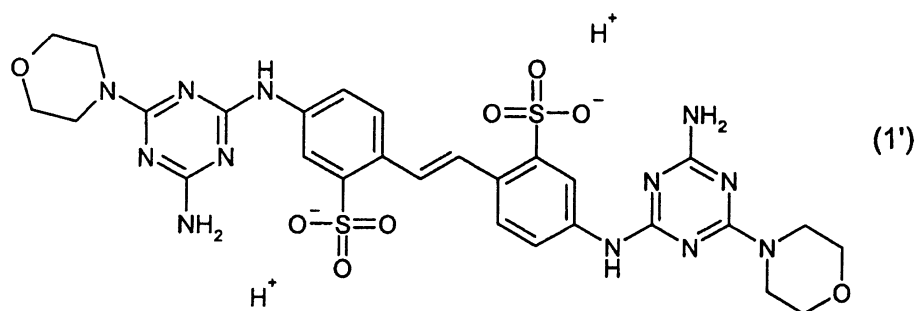
3. 如申請專利範圍第 1 項之式(1)化合物的結晶變體，其在具有水含量 $<19\%$ 和 $\geq 17\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.0、9.2、7.30、5.78 及 3.87d-間隔單位處。

4. 如申請專利範圍第 1 項之式(1)化合物的結晶變體，其在具有水含量 $<17\%$ 和 $\geq 13\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.0、7.30、5.77、5.51、4.93 及 3.65d-間隔單位處。

5. 如申請專利範圍第 1 項之式(1)化合物的結晶變體，其在具有水含量 $<13\%$ 和 $>0\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射

圖案中波峰係在約 21.8、11.0、9.0 及 7.3d-間隔單位處。

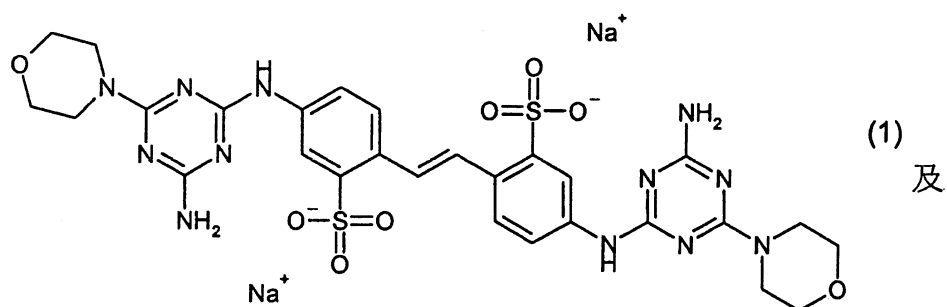
6. 一種式(1')化合物的結晶變體，



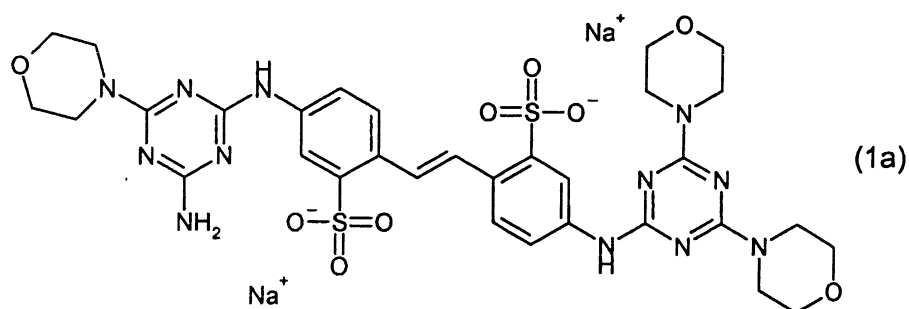
其特徵為水含量>0%時，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.62、3.55 及 3.37d-間隔單位處。

7. 如申請專利範圍第 6 項之式(1')化合物的結晶變體，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.92、5.62、4.21、3.72、3.55 及 3.37d-間隔單位處。

8. 一種混合物的結晶變體，該混合物包含式(1)化合物



化合物(1a)



其特徵為水含量 $>0\%$ 時，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.0 及 7.3d-間隔單位處。

9. 如申請專利範圍第 8 項之混合物的結晶變體，其在具有水含量 $\geq 19\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.8、11.0、9.2、7.3、5.82、4.48、4.37、4.05、3.96、3.88、3.36、2.95 及 2.56d-間隔單位處。

10. 如申請專利範圍第 8 項之混合物的結晶變體，其在具有水含量 $<19\%$ 和 $\geq 17\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.7、11.5、11.0、9.2、7.3、7.2、7.0、5.78、5.56、4.95、4.75、4.49、4.04、3.87 及 3.71d-間隔單位處。

11. 如申請專利範圍第 8 項之混合物的結晶變體，其在具有水含量 $<17\%$ 和 $\geq 13\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、7.2、5.77、5.51、4.93、3.86 及 3.65d-間隔單位處。

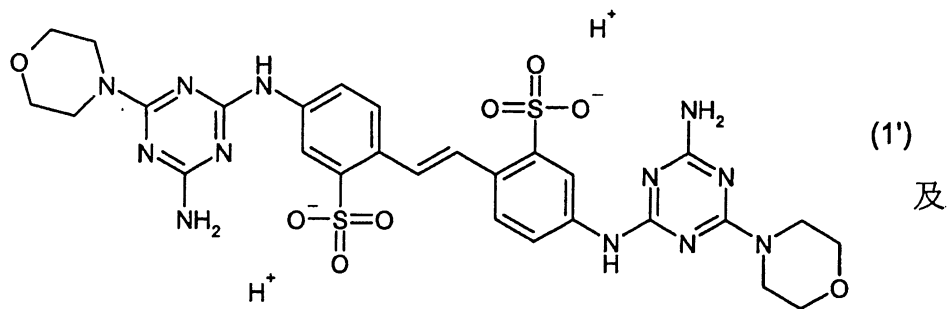
12. 如申請專利範圍第 8 項之式(1)化合物的結晶變體，其在具有水含量 $<13\%$ 和 $\geq 0\%$ 時的特徵為在其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 21.8、11.5、11.0、9.0、7.3 及 3.58d-間隔單位處。

13. 如申請專利範圍第 8-12 項之混合物，其中式(1)化合物對式(1a)化合物的莫耳比係在 99.99:0.01 至 10:90 的範圍內。

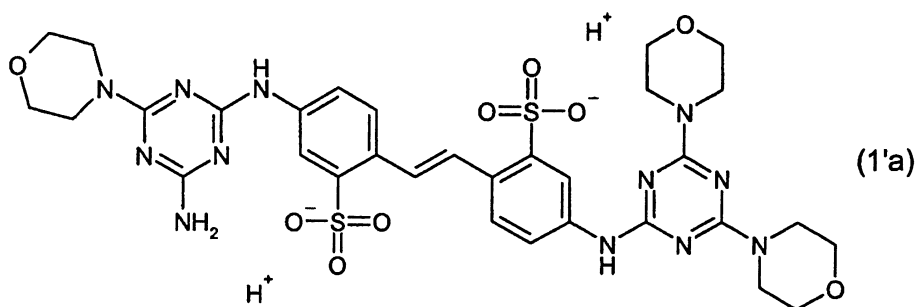
14. 如申請專利範圍第 8-12 項之混合物，其中式(1)化

合物對式(1a)化合物的莫耳比係在 99.99:0.01 至 90:10 的範圍內。

15. 一種混合物的結晶變體，該混合物包含式(1')化合物



式(1'a)化合物



其特徵為水含量>0%時，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.62、3.55 及 3.37d-間隔單位處。

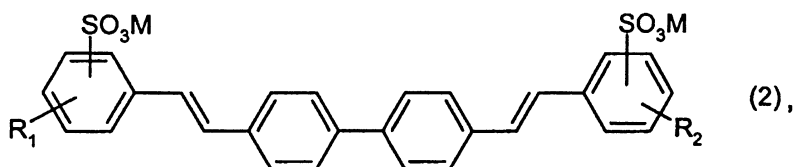
16. 如申請專利範圍第 15 項之式(1)化合物的結晶變體，其粉末 X 射線繞射圖案中波峰係在約 10.1、5.92、5.62、5.05、4.77、4.38、4.21、9.97、3.89、3.72、3.55、3.37、3.06、2.76、2.59 及 2.4d-間隔單位處。

17. 如申請專利範圍第 15-16 項之混合物，其中式(1')化合物對式(1'a)化合物的莫耳比係在 99.99:0.01 至 10:90 的範圍內。

18. 如申請專利範圍第 15-16 項之混合物，其中式(1')化合物對式(1'a)化合物的莫耳比係在 99.99:0.01 至 90:10.17 的範圍內。

19. 一種混合物，其包含

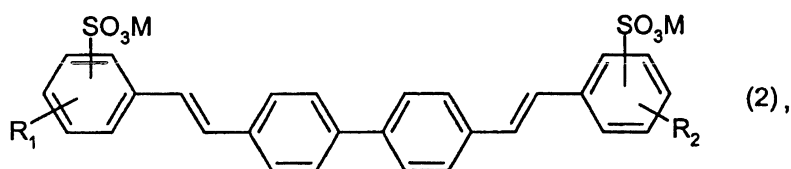
(a) 如申請專利範圍第 1-5 項中定義之式(1)化合物的結晶變體及/或如申請專利範圍第 8-14 項中定義之混合物的結晶變體及



其中 R_1 和 R_2 各獨立地為氫、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或鹵素，且 M 為氫或陽離子。

20. 一種混合物，其包含

(b) 如申請專利範圍第 6-7 項中定義之式(1')化合物的結晶變體及/或如申請專利範圍第 15-18 項中定義之混合物的結晶變體及



其中 R_1 和 R_2 各獨立地為氫、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或鹵素，且 M 為氫或陽離子。

21. 如申請專利範圍第 19 和 20 項之混合物，其中 R_1

和 R_2 為氫，且 M 為氫、鹼金屬或鹼土金屬或銨。

22. 一種如申請專利範圍第 1-5 項之式(1)化合物的結晶變體作為螢光增白劑的用途。

23. 一種如申請專利範圍第 6-7 項之式(1')化合物的結晶變體作為螢光增白劑的用途。

24. 一種如申請專利範圍第 8-14 項之混合物的結晶變體作為螢光增白劑的用途。

25. 一種如申請專利範圍第 15-18 項之混合物的結晶變體作為螢光增白劑的用途。

26. 一種如申請專利範圍第 19-21 項之混合物作為螢光增白劑的用途。

27. 一種清潔劑組成物，其包含如申請專利範圍第 1-5 項之式(1)化合物的結晶變體。

28. 一種清潔劑組成物，其包含如申請專利範圍第 6-7 項之式(1)化合物的結晶變體。

29. 一種清潔劑組成物，其包含如申請專利範圍第 8-14 項之混合物的結晶變體。

30. 一種清潔劑組成物，其包含如申請專利範圍第 15-18 項之混合物的結晶變體。

31. 一種清潔劑組成物，其包含如申請專利範圍第 19-21 項之混合物。

32. 一種清潔劑組成物，其包含

i) 1-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

ii) 0-75%的助洗劑；

iii) 0-30%的過氧化物；

iv) 0-10%的過氧化物活化劑；及

v) 0.001-5%的如申請專利範圍第 1-5 項之式(1)化合物的結晶變體或包含如申請專利範圍第 8-14 項之混合物或如申請專利範圍第 19-21 項之混合物的結晶變體，

各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

33. 一種清潔劑組成物，其包含

i) 1-70%的陰離子界面活性劑及/或非離子界面活性劑；

ii) 0-75%的助洗劑；

iii) 0-30%的過氧化物；

iv) 0-10%的過氧化物活化劑；及

v) 0.001-5%的如申請專利範圍第 6-7 項之式(1)化合物的結晶變體或包含如申請專利範圍第 15-18 項之混合物的結晶變體，

各係以清潔劑組成物總重量為基準之重量%計。

34. 如申請專利範圍第 32 或 33 項之清潔劑組成物，其包含

vi) 0.05-5%的至少一種選自由纖維素酶、蛋白酶、澱粉酶及脂肪酶所組成族群的酵素，尤其是蛋白酶。

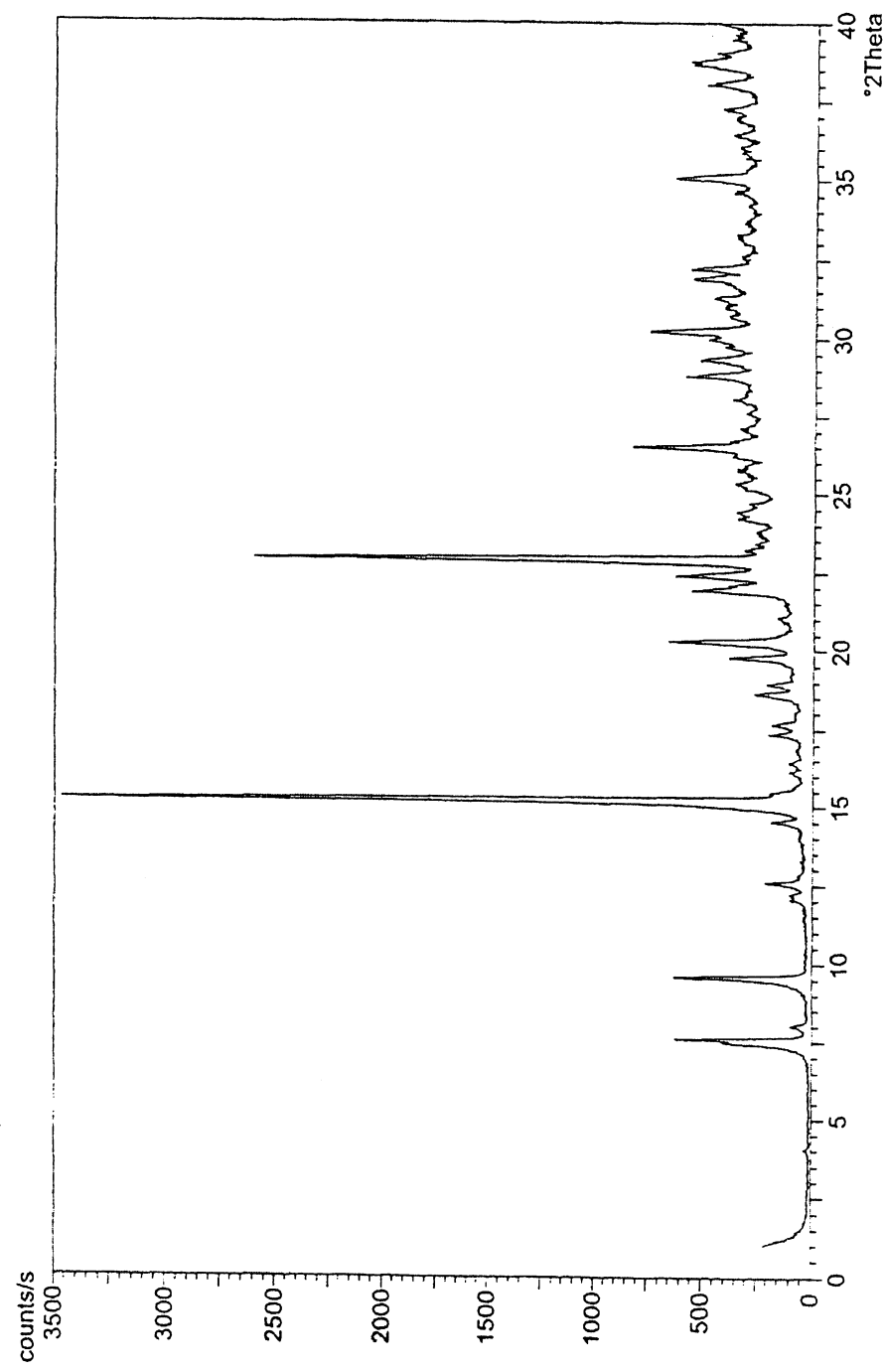
35. 一種製造如申請專利範圍第 1-5 項中所定義之式(1)化合物的新結晶變體或如申請專利範圍第 8-14 項中所定義之式(1)化合物與式(1a)化合物的混合物之新結晶變體的方法，其特徵為在第一步驟中使 4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-磺酸的鈉鹽形式、碳酸鈉、甲基乙基酮及氰尿酸氯在低溫於 pH 介於

4 和 5 間反應；在第二步驟中添加嗎啉並使 pH 增加至 8.5-9.5，及將溫度增加至較高的溫度(60°C-110°C)；及在第三步驟中將反應溶液冷卻到較低的溫度(10-15°C)，然後過濾出所獲得之式(1)的結晶變體或式(1)化合物與式(1a)化合物的混合物之結晶變體，以及用傳統方法清洗。

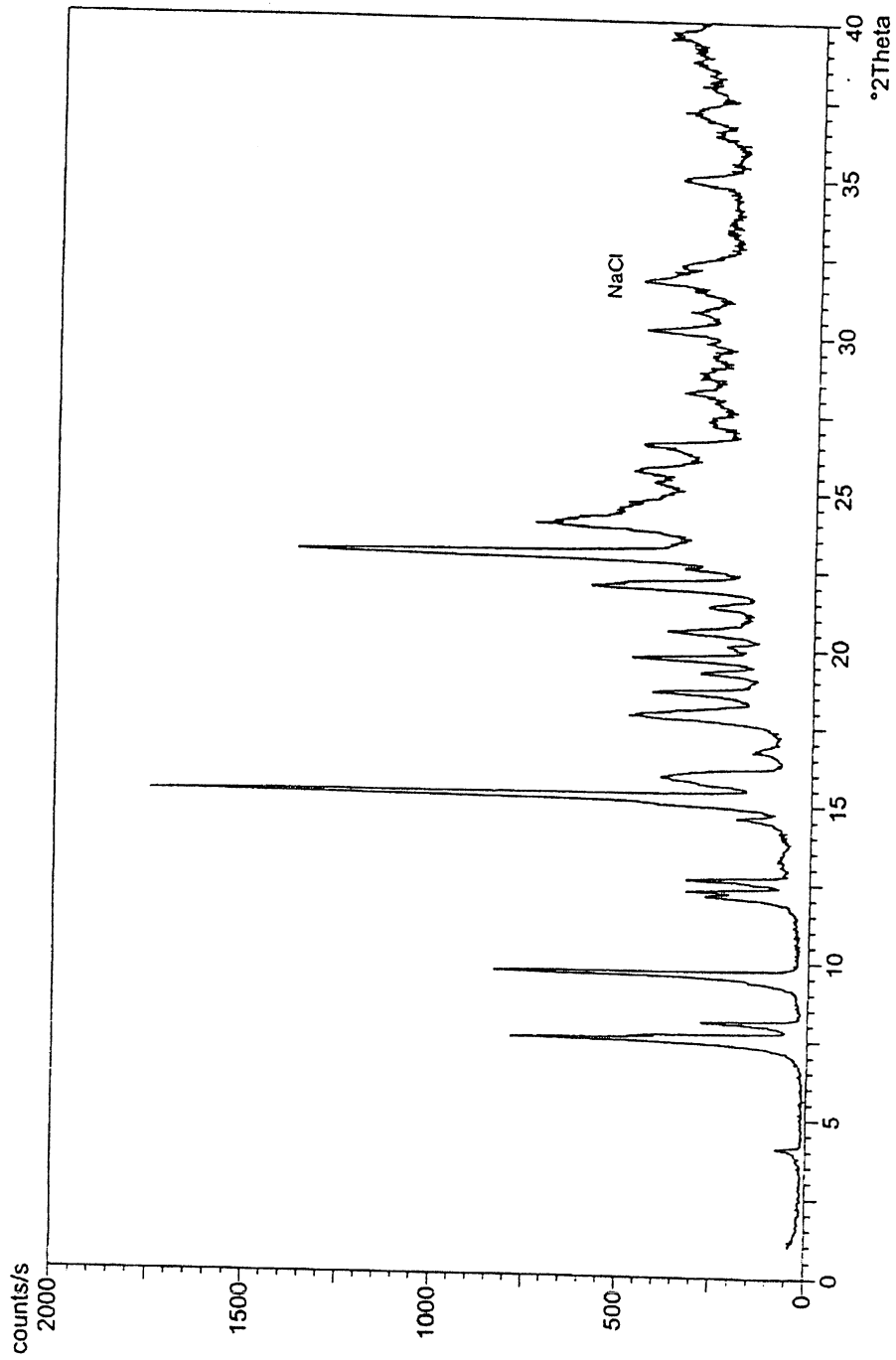
36. 一種製造如申請專利範圍第 6-7 項中所定義之式(1')化合物的新結晶變體或如申請專利範圍第 15-18 項中所定義之式(1')化合物與式(1'a)化合物的混合物之新結晶變體的方法，其特徵為在第一步驟中使 4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-磺酸的鈉鹽形式、碳酸鈉、甲基乙基酮及氰尿醯氯在低溫於 pH 介於 4 和 5 間反應；在第二步驟中添加嗎啉及使 pH 增加至 8.5-9.5，及將溫度增加至較高的溫度(60°C-110°C)，然後添加酸，如 HCl，以使 pH 達到 4，並將反應溶液冷卻到較低的溫度(10-15°C)，然後過濾出所獲得之式(1')的結晶變體或式(1')化合物與式(1'a)化合物的混合物之新結晶變體之沈澱物，以及用傳統方法清洗。

拾壹、圖式：

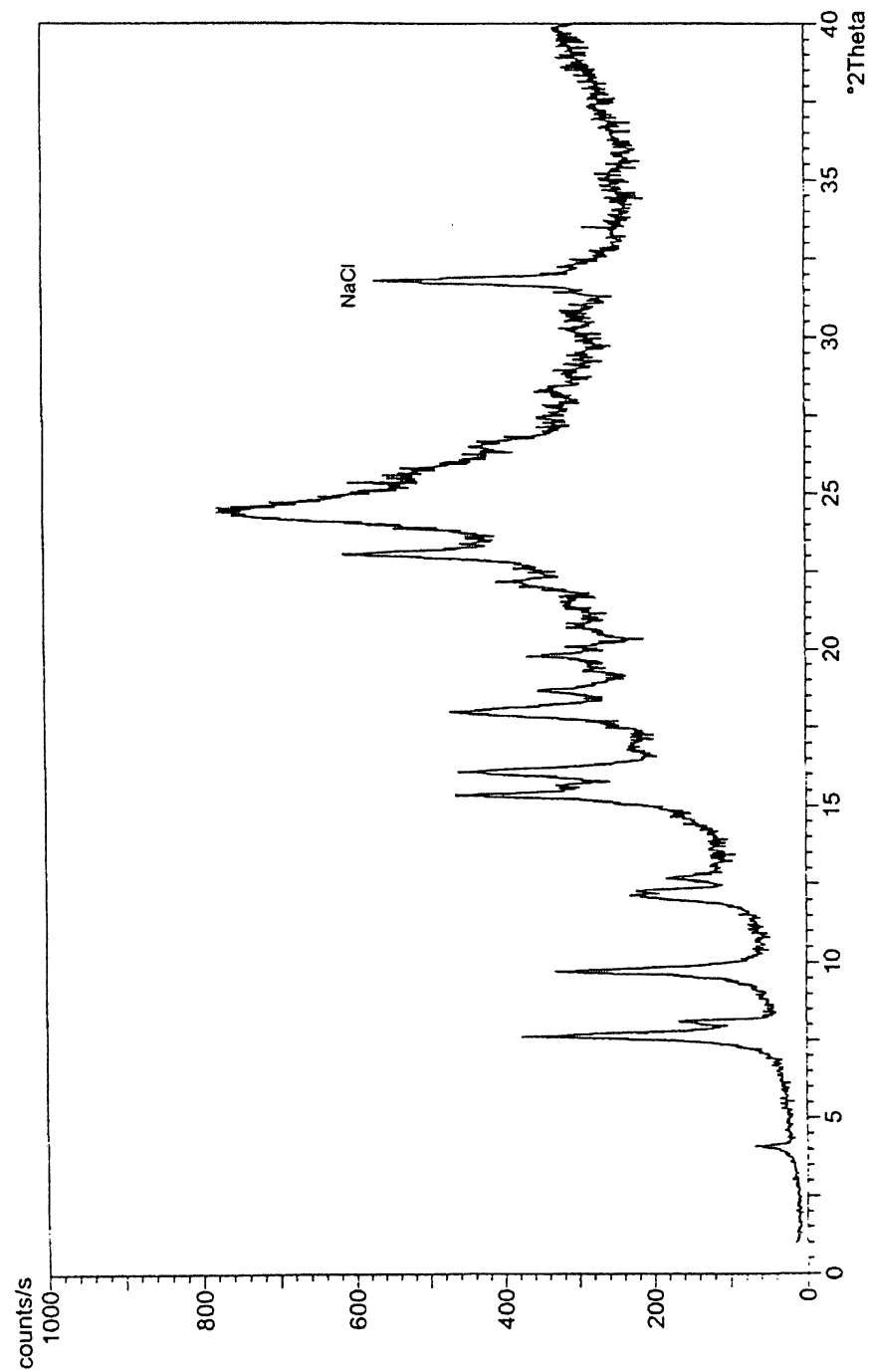
如次頁



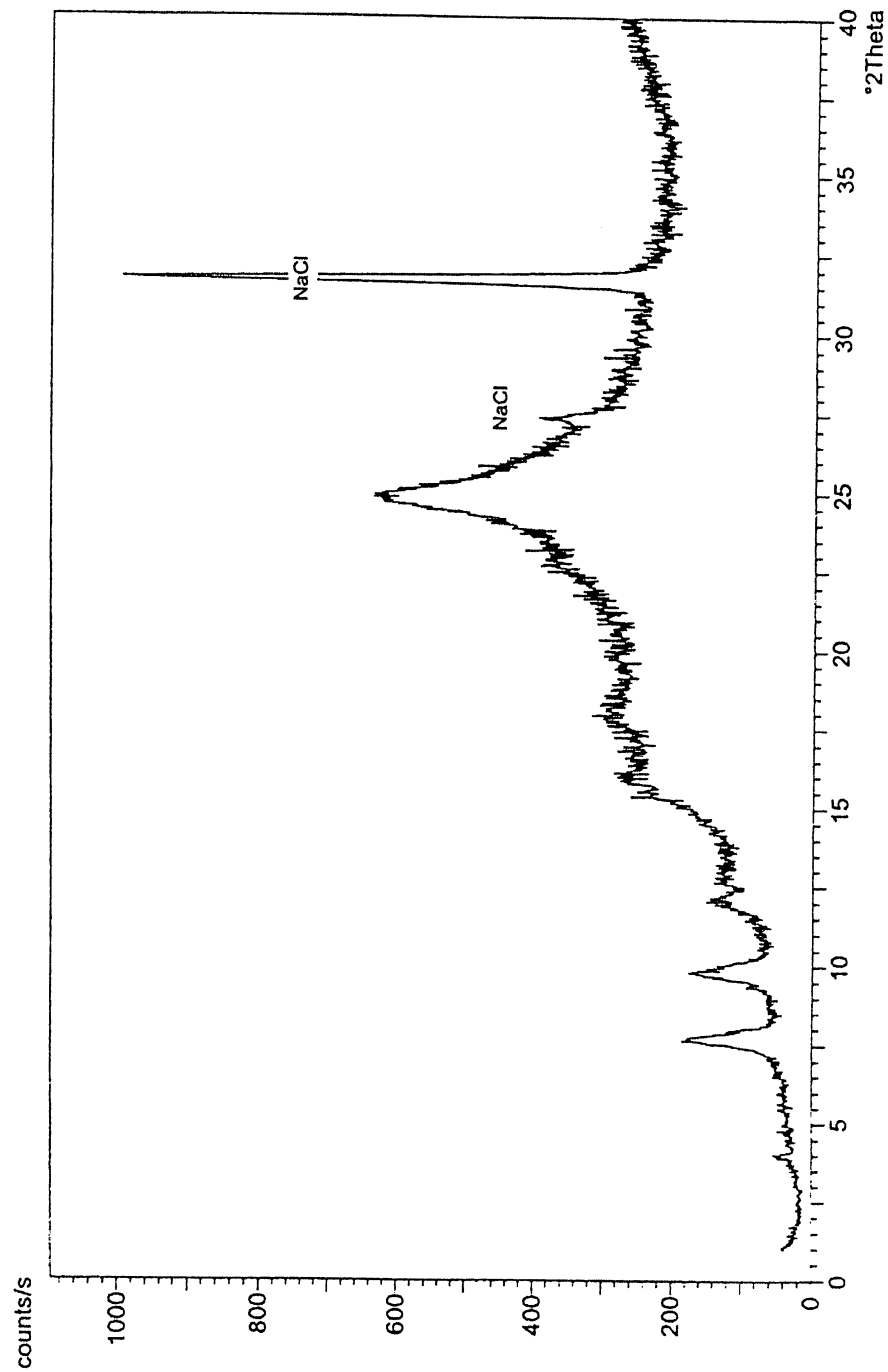
第1圖：顯示實施例1所獲得的式(1)化合物之粉末X射線繞射圖案



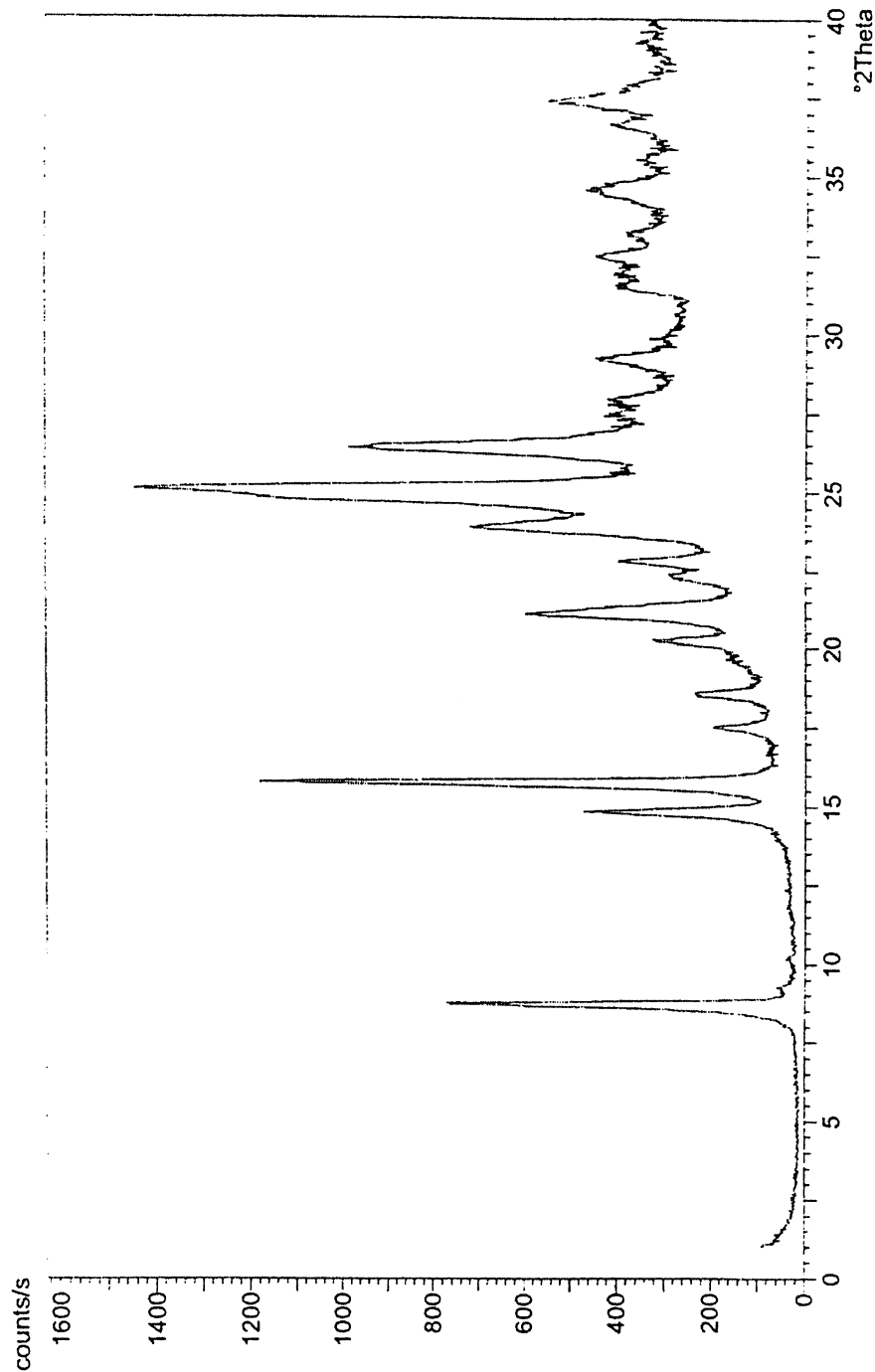
第2圖：顯示實施例2所獲得的式(1)化合物之粉末X射線繞射圖案



第3圖：顯示實施例3所獲得的式(1)化合物之粉末X射線繞射圖案



第4圖：顯示實施例4所獲得的式(1)化合物之粉末X射線繞射圖案



第5圖：顯示實施例5所獲得的式(1)化合物之粉末X射線繞射圖案

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

