

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 251/68 (2006.01)

D06L 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480003813.0

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100358876C

[22] 申请日 2004.2.2

[21] 申请号 200480003813.0

[30] 优先权

[32] 2003.2.10 [33] EP [31] 03405072.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/050064 2004.2.2

[87] 国际公布 WO2004/069790 英 2004.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.9

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J·卡施希 J·策尔格尔

S·施勒德 R·霍赫伯格

O·贝歇勒尔 D·迈尔

[56] 参考文献

DD-145017A 1980.11.19

GB-1093507A 1967.12.6

US-3951960A 1976.4.20

US-4005026A 1977.1.25

审查员 康 蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 邹雪梅

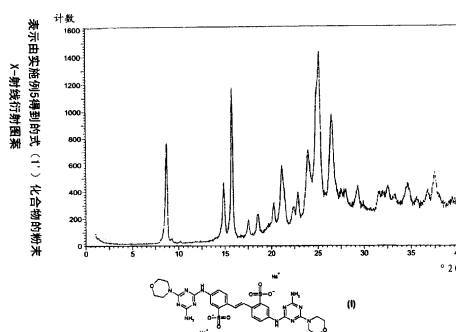
权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图 5 页

[54] 发明名称

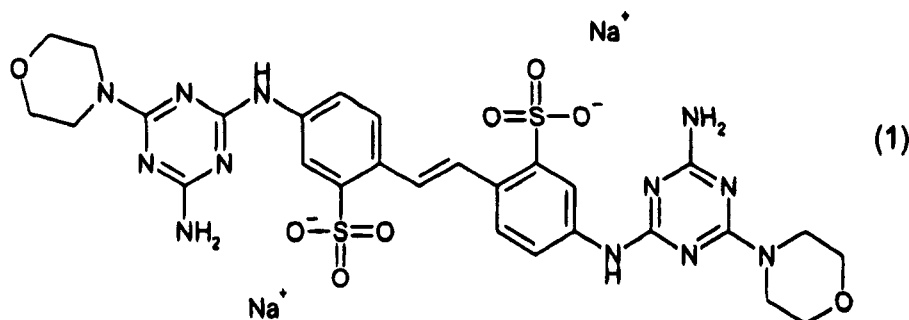
结晶形式的三嗪基氨基芪

[57] 摘要

本发明涉及新多形体结晶形式的式(1)化合物及其制备方法和用途。



1. 结晶形式的式(1)化合物,



其特征在于对于含水量>0%的晶体, 其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.0 和 7.3 d-间距单位处存在峰。

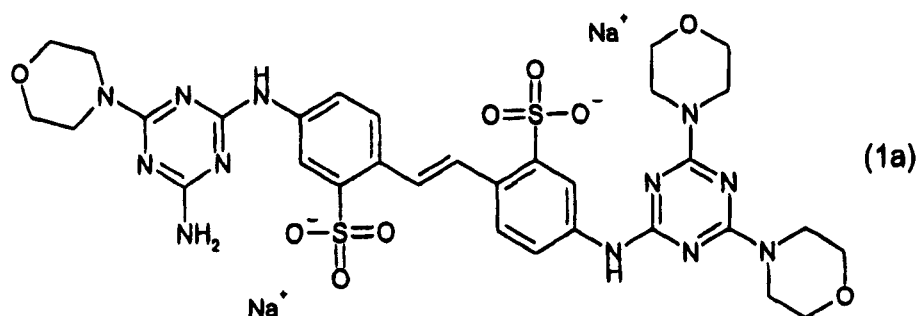
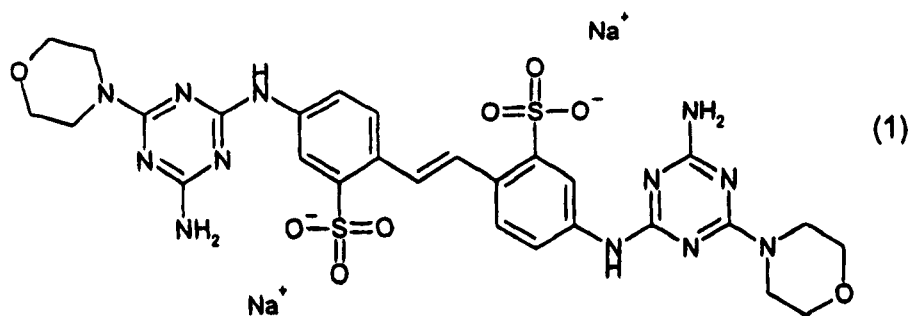
2. 根据权利要求 1 所述的结晶形式的式(1)化合物, 其特征在于其含水量≥19%, 其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、5.82、4.37、4.05、3.96、3.88、3.36、3.1、3.04、2.95、2.8、2.56 和 2.32 d-间距单位处存在峰。

3. 根据权利要求 1 所述的结晶形式的式(1)化合物, 其特征在于其含水量<19%且>17%, 其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.7、11.0、9.2、7.30、5.78 和 3.87 d-间距单位处存在峰。

4. 根据权利要求 1 所述的结晶形式的式(1)化合物, 其特征在于其含水量<17%且>13%, 其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.7、11.0、7.30、5.77、5.51、4.93 和 3.65 d-间距单位处存在峰。

5. 根据权利要求 1 所述的结晶形式的式(1)化合物, 其特征在于其含水量<13%且>0%, 其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.0、9.0 和 7.3 d-间距单位处存在峰。

6. 包含结晶形式的式(1)和式(1a)化合物的混合物,



其特征在于对于含水量>0%的晶体，其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.0 和 7.3 d-间距单位处存在峰。

7. 根据权利要求 6 所述的 结晶形式的混合物，其特征在于其含水量 $\geq 19\%$ ，其粉末 X-射线衍射图谱在 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 和 2.56 d-间距单位处存在峰。

8. 根据权利要求 6 所述的 结晶形式的混合物，其特征在于其含水量 $<19\%$ 且 $\geq 17\%$ ，其粉末 X-射线衍射图谱在 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 和 3.71 d-间距单位处存在峰。

9. 根据权利要求 6 所述的 结晶形式的混合物，其特征在于其含水量 $<17\%$ 且 $\geq 13\%$ ，其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、7.2、5.77、5.51、4.93、3.86 和 3.65 d-间距单位处存在峰。

10. 根据权利要求 6 所述的 结晶形式的混合物，其特征在于其含水量 $<13\%$ 且 $>0\%$ ，其粉末 X-射线衍射图谱在 21.8、11.5、11.0、9.0、7.3 和 3.85 d-间距单位处存在峰。

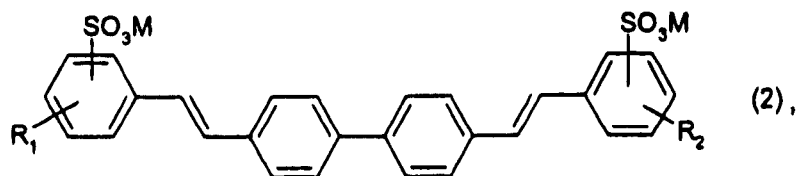
11. 根据权利要求 6-10 任一权利要求的混合物，其特征在于化合物 (1) 与化合物 (1a) 的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 10:90。

12. 根据权利要求 6-10 任一权利要求的混合物，其特征在于化合

物(1)与化合物(1a)的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 90:10.

13. 一种混合物, 该混合物包含:

(a) 如权利要求 1 定义的结晶形式的式(1)化合物和/或如权利要求 6 的结晶形式的混合物, 和



其中

R_1 和 R_2 各自独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或卤素, 以及 M 为氢或阳离子。

14. 根据权利要求 13 的混合物, 其中

R_1 和 R_2 为氢, 以及

M 为氢、碱金属、或碱土金属或铵。

15. 权利要求 1 的结晶形式的式(1)化合物用作荧光增白剂的用途。

16. 权利要求 6 的结晶形式的混合物用作荧光增白剂的用途。

17. 权利要求 13 的混合物用作荧光增白剂的用途。

18. 一种洗涤剂组合物, 其包含权利要求 1 的结晶形式的式(1)化合物。

19. 一种洗涤剂组合物, 其包含权利要求 6 的结晶形式的混合物。

20. 一种洗涤剂组合物, 其包含权利要求 13 的混合物。

21. 一种洗涤剂组合物, 该洗涤剂组合物包含:

i) 1-70% 阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 0-75% 助洗剂;

iii) 0-30% 过氧化物;

iv) 0-10% 过氧化物触媒剂; 以及

v) 0.001-5% 权利要求 1 的结晶形式的式(1)化合物或权利要求 6 的结晶形式的混合物或权利要求 13 的混合物,

上述比例均为基于洗涤剂组合物总重量的重量比。

22. 根据权利要求 21 的洗涤剂组合物, 该洗涤剂组合物包含:

vi) 0.05-5%至少一种选自纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶的酶。

23. 制备如权利要求1定义的结晶形式的式(1)化合物或如权利要求6定义的式(1)化合物与式(1a)化合物的混合物的方法,该方法包括:

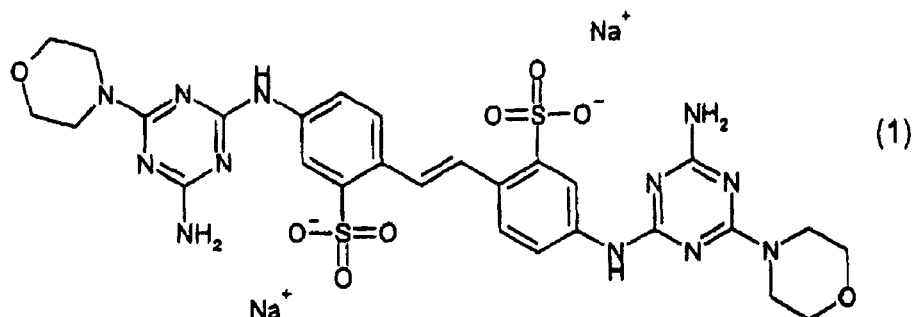
第一步,在低温下,于pH为4至5的条件下,将4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸钠盐、碳酸钠、甲乙酮和氰脲酰氯反应;

第二步,加入吗啉代,pH增至8.5至9.5,温度升至较高温度;以及

第三步,冷却反应至较低温度,过滤所得结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1)化合物与式(1a)化合物的混合物沉淀,利用常规方法洗涤。

结晶形式的三嗪基氨基芪

本发明涉及新多形体结晶形式的式(1)化合物,



及其制备方法和用途。

式(I)化合物仅公知为无定形改性。

物质以一种以上结晶形式存在的能力被定义为多态现象(多形性),这些不同结晶形式被称为“多形体改性”或“多形体”。一般地,多态现象受到物质分子改变其构造或形成不同分子间或分子外相互作用(特别是氢键)的能力的影响,这种能力反映在不同多形体的晶格的不同原子排列中。人们在几种有机化合物中均发现了多态现象。物质不同的多形体具有不同的晶格能,由此,其在固态时展示出了不同的物理性能。

用于区别结晶形式的有用工具是 X-射线衍射,如粉状 X-射线衍射。

基于结晶形式以及还有粉状 X-衍射图案取决于干燥程度的事实,每一光谱的含水量均是特定的。

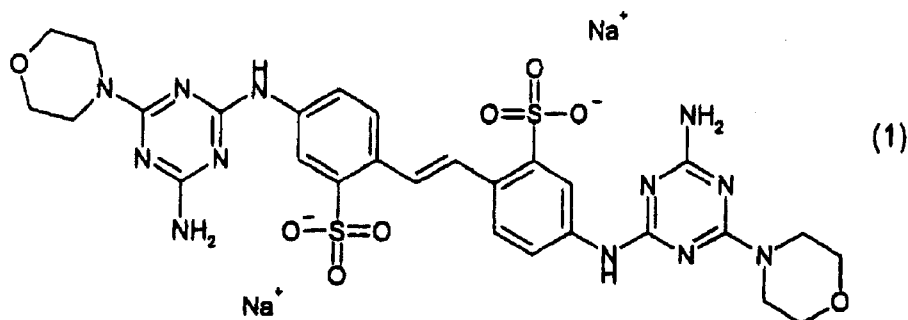
含水量可通过通常公知的方法测定。在本申请中,含水量通过 Karl Fischer 滴定法测定。

所有 X-射线粉末光谱数据均是利用 CuK α 辐射,在密闭 Anton Paar 测量阶段内,于仪器 X'Pert 粉末衍射计 PANalytical 中的新结晶形式粉末图案上,利用 X-射线衍射获得。提出的条件如下:

- 管式电源 (tube power) 40kV/40mA
- 扫描范围 1-50° (2 θ)

- 步长 0.02° (2θ)
- 每步时间 2s
- 室温。

本发明涉及结晶形式的式(1)化合物,



其特征在于对于含水量 $>0\%$ 的晶体, 其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.0 和 7.3 d-间距单位处存在峰。

特别地, 含水量 $\geq 19\%$ 的新结晶形式的式(1)化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 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 和 2.32 d-间距单位处存在峰。

更特别地, 含水量 $\geq 19\%$ 的新结晶形式的式(1)化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 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 和 2.32 d-间距单位处存在峰。

表 1 表示了由实施例 1 得到的含水量 $\geq 19\%$ 的新结晶形式的式(1)化合物的以 Angström 单位[A]表示的由 d 指示的晶格平面之间的特征间隔, 及其对应的特征相对强度(很弱(vw)、弱(w)、中等(m)、强(s)或很强(vs))。除了使用 d 之外, 也可常用 2θ 。下列公式表示了 d 与 2θ 之间的关系:

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

表 1

d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度	d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度	d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度
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

图 1 表示由实施例 1 得到的含水量 $\geq 19\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物的粉末 X-射线衍射图案。

本发明也涉及含水量 $< 19\%$ 且 $\geq 17\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物, 特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.7、11.0、9.2、7.30、5.78 和 3.87 d-间距单位处存在峰。

特别地, 含水量 $< 19\%$ 且 $\geq 17\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.7、11.5、11.0、7.3、5.78、4.95、4.04、3.87 和 3.71 d-间距单位处存在峰。

更特别地, 含水量 $< 19\%$ 且 $\geq 17\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 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 和 2.56 d-间距单位处存在峰。

表 2 表示了由实施例 2 得到的含水量 $< 19\%$ 且 $\geq 17\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物的以 Angström 单位 [Å] 表示的由 d 指示的晶格平面之

间的特征间隔，及其对应的特征相对强度（很弱（vw）、弱（w）、中等（m）、强（s）或很强（vs））。

表 2

d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度	d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度	d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度
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		

图 2 表示由实施例 2 得到的含水量<19%且 $\geq$ 17%的新结晶形式的式 (1) 化合物的粉末 X-射线衍射图案。

本发明也涉及含水量<17%且 $\geq$ 13%的新结晶形式的式 (1) 化合物，特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.7、11.0、7.30、5.77、5.51、4.93 和 3.65 d-间距单位处存在峰。

特别地，含水量<17%且 $\geq$ 13%的新结晶形式的式 (1) 化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、7.2、5.77、5.51、4.93、4.49、3.86 和 3.65 d-间距单位处存在峰。

表 3 表示了由实施例 3 得到的含水量<17%且 $\geq$ 13%的新结晶形式的式 (1) 化合物的以 Angström 单位[A]表示的由 d 指示的晶格平面之间的特征间隔，及其对应的特征相对强度（很弱（vw）、弱（w）、中等（m）、强（s）或很强（vs））。

表 3

d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度	d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度	d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度
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

图 3 表示由实施例 3 得到的含水量 $<17\%$ 且 $\geq 13\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物的粉末 X-射线衍射图案。

本发明也涉及含水量 $<13\%$ 且 $>0\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物, 特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.0、9.0 和 7.3 d-间距单位处存在峰。

特别地, 含水量 $<13\%$ 且 $>0\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.5、11.0、9.0、7.3 和 3.58 d-间距单位处存在峰。

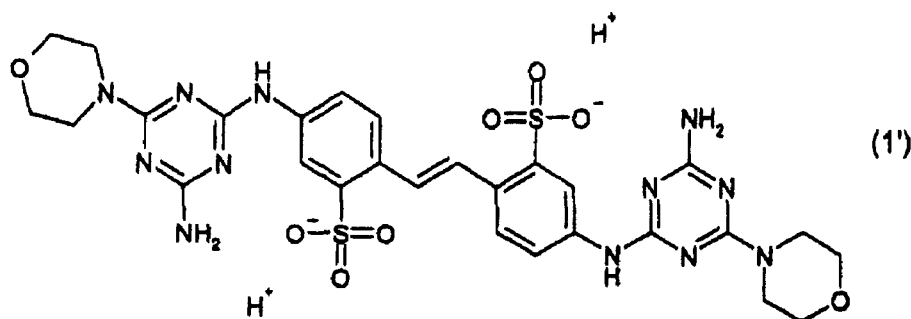
表 4 表示了由实施例 4 得到的含水量 $<13\%$ 且 $>0\%$ 的新结晶形式的式 (1) 化合物的以 Angström 单位[A]表示的由 d 指示的晶格平面之间的特征间隔, 及其对应的特征相对强度 (很弱 (vw)、弱 (w)、中等 (m)、强 (s) 或很强 (vs))。

表 4

d-间隔 ($\text{\AA}$)	相对强度
21.8	vw
11.5	m
11.0	w
9.0	m
7.3	w
3.58	vs

图4表示由实施例4得到的含水量<13%且>0%的新结晶形式的式(1)化合物的粉末X-射线衍射图案。

本发明进一步的实施方案涉及结晶形式的式(1')化合物,



其特征在于对于含水量>0%的晶体, 其粉末 X-射线衍射图案在大约 10.1、5.62、3.55 和 3.37 d-间距单位处存在峰。

本发明式(1')化合物可通过式(1)化合物与质子酸, 即 HCl 反应得到。

特别地, 新结晶形式的式(1')化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 10.1、5.92、5.62、4.21、3.72、3.55 和 3.37 d-间距单位处存在峰。

更特别地, 新结晶形式的式(1')化合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 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 和 2.4 d-间距单位处存在峰。

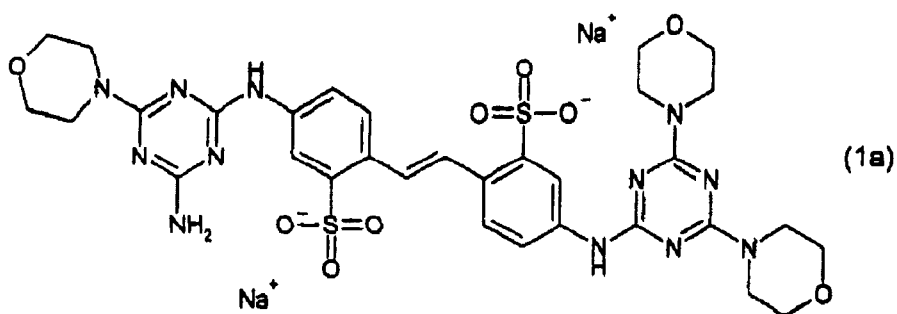
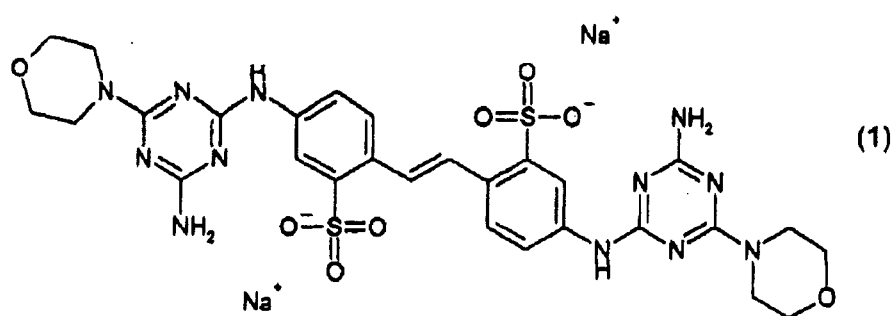
表5表示了由实施例5得到的新结晶形式的式(1')化合物的以 Angström 单位[A]表示的由 d 指示的晶格平面之间的特征间隔, 及其对应的特征相对强度(很弱(vw)、弱(w)、中等(m)、强(s)或很强(vs))。

表 5

d-间隔 (°)	相对强度	d-间隔 (°)	相对强度
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		

图 5 表示由实施例 5 得到的新结晶形式的式 (1') 化合物的粉末 X-射线衍射图案。

本发明还涉及包含结晶形式的式 (1) 和式 (1a) 化合物的混合物，



其特征在于对于含水量>0%的晶体，其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.0 和 7.3 d-间距单位处存在峰。

特别地，含水量≥19%的新结晶形式混合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 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 和 2.56 d-间距单位处存在峰。

特别地，含水量<19%且≥17%的新结晶形式混合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 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 和 3.71 d-间距单位处存在峰。

特别地，含水量<17%且≥13%的新结晶形式混合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.6、11.0、9.2、7.3、7.2、5.77、5.51、4.93、3.86 和 3.65 d-间距单位处存在峰。

特别地，含水量<13%且≥0%的新结晶形式混合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 21.8、11.5、11.0、9.0、7.3 和 3.85 d-间距单位处存在峰。

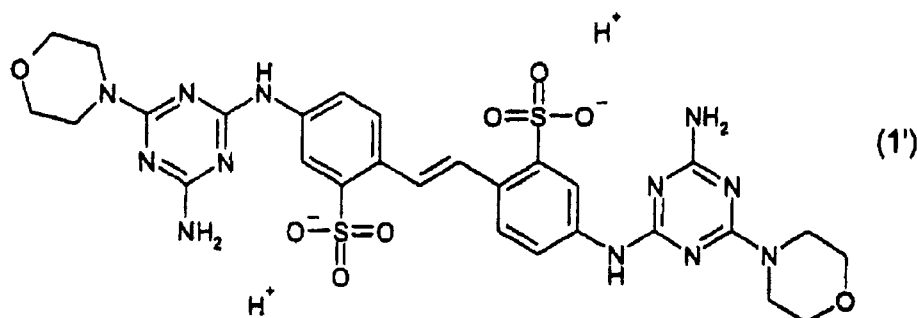
该混合物中化合物(1):化合物(1a)的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 10:90。

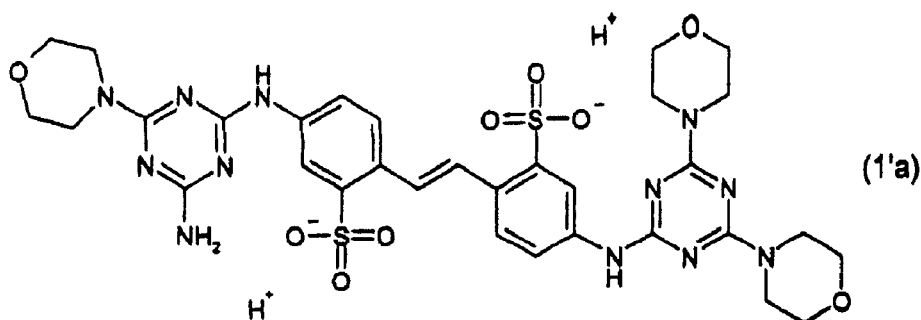
优选地，该混合物中化合物(1):化合物(1a)的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 30:70。

更优选地，该混合物中化合物(1):化合物(1a)的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 50:50。

特别地，该混合物中化合物(1):化合物(1a)的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 90:10。

本发明还涉及包含结晶形式的式(1')和式(1'a)化合物的混合物，





其特征在于对于含水量>0%的晶体，其粉末 X-射线衍射图案在大约 10.1、5.62、3.55 和 3.37 d-间距单位处存在峰。

更特别地，包含新结晶形式的式 (1') 和式 (1'a) 化合物的混合物的特征在于其粉末 X-射线衍射图案在大约 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 和 2.4 d-间距单位处存在峰。

该混合物中化合物 (1') : 化合物 (1'a) 的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 10:90。

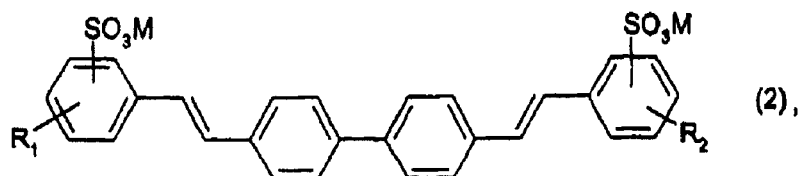
优选地，该混合物中化合物 (1') : 化合物 (1'a) 的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 30:70。

更优选地，该混合物中化合物 (1') : 化合物 (1'a) 的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 50:50。

特别地，该混合物中化合物 (1') : 化合物 (1'a) 的摩尔比范围为 99.99:0.01 至 90:10。

本发明的进一步的实施方案涉及一种混合物，该混合物包含：

- (a) 结晶形式的式 (1) 化合物或结晶形式的式 (1) 化合物和式 (1a) 化合物的混合物，和
- (b) 至少一种式 (2) 化合物，



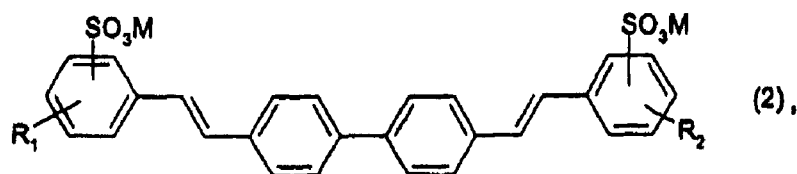
其中

R_1 和 R_2 各自独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或卤素，以及 M 为氢或阳离子。

本发明的进一步的实施方案还涉及一种混合物，该混合物包含：

(a) 结晶形式的式 (1') 化合物或结晶形式的式 (1') 化合物和式 (1'a) 化合物的混合物，和

(b) 至少一种式 (2) 化合物，



其中

R_1 和 R_2 各自独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或卤素，以及 M 为氢或阳离子。

阳离子 M 优选地为碱金属原子、碱土金属原子、铵或由胺生成的阳离子。优选的阳离子为 Na , K , Ca , Mg , 铵，一-、二-、三-或四- C_1 - C_4 烷基铵，一-、二-或三- C_2 - C_4 羟烷基铵或由 C_1 - C_4 烷基和 C_2 - C_4 羟烷基基团混合物二-或三-取代的铵。更优选钠。

在上述定义范围内， C_1 - C_8 烷基可以是甲基，乙基，正或异丙基，正、仲或叔丁基或直链或支链戊基、己基、庚基或辛基。优选 C_1 - C_4 烷基基团。在烷基为取代基的情况下，可能的取代基实例为羟基；卤素，如氟、氯或溴；磺基；硫酸根合；羧基和 C_1 - C_4 烷氧基，如甲氧基和乙氧基。这类烷基的其它取代基为，如氰基、 $-CONH_2$ 和苯基。优选的取代基为羟基、羧基、氰基、 $-CONH_2$ 和苯基，特别是羟基和羧基。进一步地，更优选的取代基为羟基和 C_1 - C_4 烷氧基，特别是羟基。烷基基团也可不被间断或被 $-O-$ （在烷基含有两个或更多个碳原子的情况下）间断。

在上述定义范围内， C_1 - C_8 烷氧基可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基，或者是更高级的直链或支链烷氧基基团。优选 C_1 - C_4 烷氧基，特别是甲氧基或乙氧基。更优选甲氧基。

卤素可以是氟、氯、溴或碘，优选氯。

式 (2) 化合物为已知化合物，或可通过类似的公知方法制备。

在式 (1) 或 (1') 与 (2) 化合物的混合物中，新结晶形式的式 (1)

或(1')与(2)化合物的摩尔比范围通常为0.1:99.9至99.9:0.1,优选1:99至99:1,更优选5:95至95:5。更优选的摩尔比为10:90至90:10,特别是20:80至80:20。最优选摩尔比为30:70至70:30,特别是40:60至60:40。

结晶形式的式(1)化合物和/或结晶形式的式(1')或结晶形式的式(1)化合物和式(1a)化合物的混合物或结晶形式的式(1')化合物和式(1'a)化合物的混合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物可用作纸张或纺织品材料的荧光增白剂。其可用于洗涤剂组合物。

由此,本发明进一步的实施方案涉及包含新结晶形式的式(1)化合物的洗涤剂组合物。

由此,本发明进一步的实施方案涉及包含新结晶形式的式(1')化合物的洗涤剂组合物。

本发明进一步的实施方案涉及洗涤剂组合物,该洗涤剂组合物包含结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1)化合物和式(1a)化合物的混合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物。

本发明进一步的实施方案涉及洗涤剂组合物,该洗涤剂组合物包含结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1')化合物和式(1'a)化合物的混合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物。

本发明进一步的实施方案涉及洗涤剂组合物,该洗涤剂组合物优选地包含:

i) 1-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 0-75%助洗剂;

iii) 0-30%过氧化物;

iv) 0-10%过氧化物触媒剂; 以及

v) 0.001-5%结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1)化合物和至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物,

上述比例均为基于洗涤剂组合物总重量的重量比。

本发明进一步的实施方案涉及洗涤剂组合物,该洗涤剂组合物优选地包含:

i) 1-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 0-75%助洗剂;

iii) 0-30%过氧化物;

iv) 0-10%过氧化物触媒剂; 以及

v) 0.001-5%结晶形式的式(1')化合物或结晶形式的式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物,

上述比例均为基于洗涤剂组合物总重量的重量比。

更优选地, 洗涤剂组合物包含:

i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 5-70%助洗剂;

iii) 0.5-30%过氧化物;

iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂; 以及

v) 0.01-5%结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1)化合物和式(1a)化合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物,

上述比例均为基于洗涤剂组合物总重量的重量比。

更优选地, 洗涤剂组合物包含:

i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 5-70%助洗剂;

iii) 0.5-30%过氧化物;

iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂; 以及

v) 0.01-5%结晶形式的式(1')化合物或结晶形式的式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物,

上述比例均为基于洗涤剂组合物总重量的重量比。

特别优选地, 洗涤剂组合物包含:

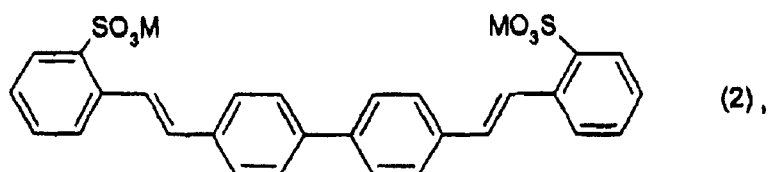
i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 5-70%助洗剂;

iii) 0.5-30%过氧化物;

iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂; 以及

v) 0.01-5%结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1)化合物和式(1a)化合物及式(2a)化合物的混合物,



其中 M 为氢、碱金属、碱土金属或铵，

上述比例均为基于洗涤剂组合物总重量的重量比。

特别优选地，洗涤剂组合物包含：

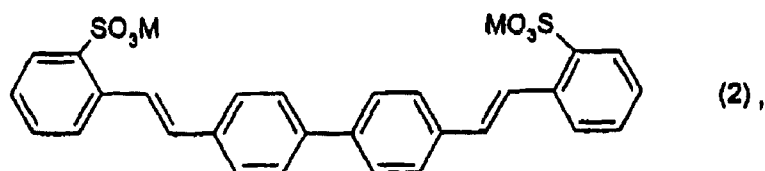
i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂；

ii) 5-70%助洗剂；

iii) 0.5-30%过氧化物；

iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂；以及

v) 0.01-5%结晶形式的式 (1') 化合物或结晶形式的式 (1') 化合物和式 (1'a) 化合物及式 (2a) 化合物的混合物，



其中 M 为氢、碱金属、碱土金属或铵，

上述比例均为基于洗涤剂组合物总重量的重量比。

一般地，结晶形式的式 (1) 化合物和/或结晶形式的式 (1') 化合物和/或结晶形式的式 (1) 化合物和式 (1a) 化合物的混合物和/或结晶形式的式 (1') 化合物和式 (1'a) 化合物的混合物和/或上文定义的式 (2) 化合物的用量为 0.001-5%，特别是 0.01-5%。更优选的用量为 0.05-5%，特别是 0.05-2%。一般地，除非另外指明，上文给出的百分比均理解为基于总重量的重量百分比。

洗涤剂可制成固体，也可制成包含如 5-50，优选 10-35%水的水溶液，或如 GB-A-2158454 所述，制成包含基于助洗剂的非离子表面活性剂的悬浮液，不超过 5，优选 0-1%水的无水溶液的洗涤剂。

非离子表面活性剂可以是，如烷基苯磺酸酯、烷基硫酸酯、烷基醚硫酸酯、烯烴磺酸酯、烷磺酸酯、脂肪酸盐、烷基或链烯基乙醚羧酸酯或 α -磺基脂肪酸盐或其酯。优选烷基基团含 10 至 20 个碳原子的烷基苯磺酸酯、含 8 至 18 个碳原子的烷基硫酸酯、含 8 至 18 个碳原子的烷基醚硫酸酯，以及由棕榈油或牛脂衍生且含 8 至 18 个碳原子的脂肪酸盐。加入到烷基醚硫酸酯中的环氧乙烷平均摩尔数为 1 至 20，优选 1 至 10。所述盐优选地由如钠和钾，特别是钠的碱金属衍生。更优

选的羧酸盐为式 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ 表示的碱金属肌氨酸盐, 其中 R 为含 9-17 个碳原子的烷基或链烯基, R^1 为 C_1-C_4 烷基, 以及 M^1 为碱金属, 特别是钠。非离子表面活性剂可以是如伯和仲醇乙氧基化物, 特别是平均每摩尔醇含 1 至 20 摩尔环氧乙烷的 C_8-C_{20} 脂肪醇乙氧基化物, 更特别是平均每摩尔醇含 1 至 10 摩尔环氧乙烷的 $C_{10}-C_{15}$ 伯和仲脂肪醇乙氧基化物。非乙氧基化非离子表面活性剂包括烷基多配糖物、甘油单酯和多羟基酰胺(葡萄糖胺)。

阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的总量为 5-50% (重量), 优选 5-40% (重量), 更优选 5-30% (重量)。对于这些表明活性剂, 其下限优选为 10% (重量)。

助洗剂成分可以是碱金属磷酸盐, 特别是三多磷酸盐; 碳酸盐或碳酸氢盐, 特别是其钠盐; 硅酸盐或二硅酸盐; 铝硅酸盐; 多羧酸盐; 多羧酸; 有机膦酸盐; 或氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐); 或其混合物。

优选的硅酸盐为式 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 表示的结晶层硅酸钠, 其中 m 为 1.9 至 4 的数字, p 为 0 至 20。

优选的铝硅酸盐为被指定为氟石 A、B、X 和 HS 或其混合物的市购合成材料, 优选氟石 A。

优选的多羧酸酯包括羟基多羧酸酯, 特别是柠檬酸酯、聚丙烯酸酯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。

优选的有机膦酸盐或氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐)为碱金属乙烷 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。助洗剂的量为 5-70% (重量), 优选 5-60% (重量), 更优选 10-60% (重量)。对于助洗剂, 其下限优选为 15% (重量), 特别是 20% (重量)。

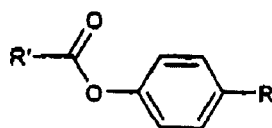
适宜的过氧化物成分包括, 如文献中公知的有机或无机过氧化物, 以及在常规洗涤温度如 5 至 95℃ 下能够漂白纺织品材料的市购的过氧化物。

特别地, 有机过氧化物为, 如含至少 1, 优选 1 至 20 个碳原子的烷基链的单过氧化物或多过氧化物; 特别是含 1 至 12 个碳原子的二过氧二羧酸盐, 如二过氧过壬二酸盐、过氧乙酸、二过氧过癸二酸盐、

二过氧邻苯二甲酸盐、 ϵ -苯二甲酰亚氨基过氧己酸和/或二过氧十二烷二酸盐，特别是其对应的游离酸。但是，优选使用非常活泼的无机过氧化物，如过硫酸、过硼酸和/或过碳酸。当然，也可使用有机和/或无机过氧化物的混合物。

过氧化物的用量为 0.5-30% (重量)，优选 1-20% (重量)，更优选 1-15% (重量)。在使用过氧化物的情况下，其下限优选为 2% (重量)，特别是 5% (重量)。

过氧化物，特别是无机过氧化物，可优选地通过加入漂白催化剂活化。优选能够在全水解条件下生成含 1 至 10 个碳原子，特别是 2 至 4 个碳原子的未取代或取代过苯并-和/或过氧-羧酸的化合物。适宜的化合物包括带有含所述数量碳原子的 O-和/或 N-酰基基团和/或带有未取代或取代苯甲酰基基团的那些化合物。优选多酰基化烷二胺，特别是四乙酰基乙二胺 (TAED)；酰基化甘脲，特别是四乙酰基甘脲 (TAGU)；N,N-二乙酰基-N,N-二甲基-脲 (DDU)；酰基化三嗪衍生物，特别是 1,5-二乙酰基-2,4-二氧六氢-1,3,5-三嗪 (DADHT)；下式化合物，



其中 R 为磺酸盐基团、羧酸基团或羧酸盐基团，以及 R' 为直链或支链 (C₇-C₁₅) 烷基。另外，触媒剂也以下列名称而公知，SNOBS、SLOBS、NOBS 和 DOBA，酰基化多羟基醇，特别是醋精、乙二醇二乙酸酯和 2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃，酰基化山梨醇和甘露醇及酰基化糖衍生物，特别是五乙酰基葡萄糖 (PAG)、蔗糖多乙酸酯 (SUPA)、五乙酰基果糖、四乙酰基木糖和八乙酰基乳糖，以及酰基化且任意 N-烷基化的葡糖胺和葡糖酸内酯。也可使用德国专利申请 DE-A-44 43 177 中公开的常规漂白催化剂的组合物。由过氧亚氨基酸与过氧化物生成的脒化合物也可适用作漂白催化剂。优选四乙酰基乙二胺和壬酰氧基苯磺酸酯。

漂白催化剂的用量为 0-10% (重量)，优选 0-8% (重量)。在使用漂白催化剂的情况下，其下限优选 0.5% (重量)，特别是 1% (重

量)。

可以加入的漂白催化剂包括,如酶过氧化物前体和/或金属配合物。优选的金属配合物为锰、钴或铁配合物,如锰或铁酞菁染料,或者是EP-A-0509787中描述的配合物。在使用漂白催化剂的情况下,其用量优选为0.1-2%(重量)。

进一步地,洗涤剂可任意包含酶。为了去除污渍,可向洗涤剂中加入酶。酶通常可提高对污渍的性能,不论是由蛋白引起,或是由淀粉引起,如由血液、牛奶、青草或果汁引起的污渍。优选的酶为纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶,更优选纤维素酶和蛋白酶,特别是蛋白酶。纤维素酶能够对纤维素及其衍生物产生作用,将其水解成葡萄糖纤维二糖、纤维低聚糖。纤维素酶可去除污渍,且具有减轻接触粗糙程度的作用。可以使用的酶包括但不限于下列酶:

US-B-6,242,405 第 14 栏第 21 至 32 行给出的蛋白酶;

US-B-6,242,405 第 14 栏第 33 至 46 行给出的脂肪酶;

US-B-6,242,405 第 14 栏第 47 至 56 行给出的淀粉酶;

US-B-6,242,405 第 14 栏第 57 至 64 行给出的纤维酶。

酶可任意地存在于洗涤剂中。当使用酶时,基于洗涤剂的总重量,酶的用量通常为0.01-5%(重量),优选0.05-5%,更优选0.1-4%(重量)。

本发明洗涤剂进一步优选的添加剂为聚合物,其在洗涤纺织品时可抑制由洗涤条件下纺织品在洗涤液中释放的染料造成的污渍(染料定型剂、染料转移抑制剂)。这类聚合物优选地为聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡唑或聚乙烯基吡啶 N-氧化物,其已通过加入阴离子或阳离子取代物修饰过,特别是分子量为5000至60 000的那些聚合物,更特别是10 000至50 000的那些聚合物。基于洗涤剂的总重量,这类聚合物的用量通常为0.01至5%,优选0.05至5%(重量),特别是0.1至2%(重量)。优选的聚合物如WO-A-02/02865中所述(特别参见第1页最后一段和第2页第一段)。

所使用的洗涤剂一般包含一种或多种助剂,例如污垢悬浮剂,如羧甲基纤维素钠;调节pH的盐,如碱金属或碱土金属硅酸盐;泡沫调节剂,如肥皂;调节喷雾干燥和粒化性能的盐,如硫酸钠;香味剂;以及如果需要的话,抗静电剂和润滑剂,如蒙脱石;光褪色剂;颜料

和/或遮蔽剂。当然，这些成分必须能够适用于所使用的漂白体系。基于洗涤剂的总重量，这类助剂的用量为如 0.1 至 20%（重量），优选 0.5 至 10%（重量），特别是 0.5 至 5%（重量）。

洗涤剂组合物可以以多种物理状态存在，包括粉、颗粒、片和液体形式。其实例为常规的高效型洗涤剂、高密度和超高密度高效型洗涤剂，以及片型洗涤剂，如高效片型洗涤剂。一种重要的物理状态为适于加入到洗衣机中的所谓浓缩颗粒。

重要的状态是所谓的高密度（或超高密度）洗涤剂。在洗涤剂制造领域中，最近有一种趋势是研制高密度洗涤剂的生产方法，该洗涤剂包含剂量增加的活性物质。为了降低洗涤过程中的能量消耗，这种高密度洗涤剂需要在低至 40℃，或者甚至在室温如 25℃下有效地工作。这类洗涤剂通常仅包含少量的填充剂或加工助剂，如硫酸钠或氯化钠。基于洗涤剂的总重量，这类填充剂的含量一般为 0-10%（重量），优选 0-5%（重量），特别是 0-1%（重量）。这类洗涤剂的堆积密度一般为 650-1000 g/l，优选 700-1000 g/l，特别是 750-1000g/l。

洗涤剂也可以片状形式存在。片状洗涤剂的特征在于容易分散且处理方便。片状洗涤剂是固体洗涤剂中密度最高的，其堆积密度为如 0.9 至 1.3 kg/升。为了能够快速崩解，洗衣房的片状洗涤剂一般含有特殊的崩解剂：

- 起泡剂，如碳酸盐/碳酸氢盐/柠檬酸；
- 膨胀剂，如纤维素、羧甲基纤维素、交联聚(N-乙烯基吡咯烷酮)；
- 快速溶解物质，如乙酸钠（钾）或柠檬酸钠（钾）；
- 含有如二羧酸的快速溶解的水溶性固体。

片状洗涤剂也可包含任何上述崩解剂的组合。

洗涤剂也可制成包含 5-50，优选 10-35%水的水合液体，或者制成包含不超过 5，优选 0-1wt%水的非水合溶液非水合溶液洗涤剂组合物可包含其它作为载体的溶剂。可适用的低分子量伯或仲醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇。对于溶解表面活性剂，优选使用单羟基醇，但也可使用多元醇，如含 2 至大约 6 个碳原子和 2 至大约 6 个羟基的多元醇（如 1,3-丙二醇、乙二醇、甘油和 1,2-丙二醇）。组合物可包含 5%至 90%，典型地为 10%至 50%这类载体。洗涤剂也可以所谓的“单位液体剂量”形式存在。

这种纺织品的洗涤剂处理可以在常规洗衣机中，通过家庭处理方法进行。

被处理的纺织品可以是天然或合成纤维或其混合物。天然纤维的实例包括植物纤维，如棉、粘胶丝、亚麻、人造丝或亚麻布，优选棉和动物纤维如羊毛、马海毛、山羊绒、安哥拉山羊毛和丝绸，优选羊毛。合成纤维包括聚酯、聚酰胺和聚丙烯腈。优选的纺织纤维为棉、聚酰胺和羊毛纤维，特别是棉纤维。优选地，本发明方法处理的纺织纤维的密度小于 200g/m^2 。

根据本发明的方法，基于纺织纤维材料的重量，通常使用 0.01 至 3.0%（重量），特别是 0.05 至 3.0%（重量）的结晶形式的式（1）化合物和/或结晶形式的式（1'）化合物和/或结晶形式的式（1）化合物和式（1a）化合物的混合物和/或结晶形式的式（1'）化合物和式（1'a）化合物及至少一种上文定义的式（2）化合物的混合物。

该方法通常在 5 至 100°C ，特别是 5 至 60°C 的温度下进行。优选的温度为 5 至 40°C ，特别是 5 至 35°C ，更优选 5 至 30°C 。

这里的洗涤剂组合物优选地如在水清洗操作过程中制成，洗涤水的 pH 值在大约 6.5 至大约 11 之间，优选大约 7.5 至 11。洗衣制品的 pH 典型地在 9-11 之间。在所推荐的使用水平上控制 pH 的技术包括使用缓冲剂、碱、酸等，这些是本领域技术人员所公知的。

这里的机洗方法典型地包括：在洗衣机中，利用溶解或分散了有效剂量本发明机洗洗涤剂组合物的水合洗涤溶液处理污染的待洗衣物。对于有效剂量的洗涤剂组合物，其意指如 20g 至 300g 制品溶解或分散在体积为 5 至 85 升的洗涤溶液中，这是常规机洗方法中常用的典型制品剂量和洗涤溶液体积。实例包括：

- 顶端开盖、垂直轴美国型自动洗衣机，大约 45 至 83 升洗涤用水，洗涤周期大约 10 至大约 14 分钟，洗衣水的温度为大约 10°C 至大约 50°C ；
- 前开盖，水平轴欧洲型自动洗衣机，大约 8 至 15 升洗涤用水，洗涤周期大约 10 至大约 60 分钟，洗衣水的温度为大约 30°C 至大约 95°C ；
- 顶端开盖、垂直轴日本型自动洗衣机，大约 26 至 52 升洗涤用水，洗涤周期大约 8 至大约 15 分钟，洗衣水的温度为大约 5°C 至大约 25°C ；

液体比例优选地为 1:4 至 1:40，特别是 1:4 至 1:15。更优选的液体比例为 1:4 至 1:10，特别是 1:5 至 1:9。

优选的洗涤剂组合物包含:

- i) 1-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;
- ii) 0-75%助洗剂;
- iii) 0-30%过氧化物;
- iv) 0-10%过氧化物触媒剂;
- v) 0.001-5%结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1)化合物和式(1a)化合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物; 以及
- vi) 0.05-5%至少一种选自纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶, 特别是蛋白酶的酶。

优选的洗涤剂组合物包含:

- i) 1-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;
- ii) 0-75%助洗剂;
- iii) 0-30%过氧化物;
- iv) 0-10%过氧化物触媒剂;
- v) 0.001-5%结晶形式的式(1')化合物或结晶形式的式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物; 以及
- vi) 0.05-5%至少一种选自纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶, 特别是蛋白酶的酶。

更优选的洗涤剂组合物包含:

- i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;
- ii) 5-70%助洗剂;
- iii) 0.5-30%过氧化物;
- iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂;
- v) 0.01-5%新结晶形式的式(1)化合物或新结晶形式的式(1)化合物和至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物; 以及
- vi) 0.05-5%至少一种选自纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶, 特别是蛋白酶的酶。

更优选的洗涤剂组合物包含:

- i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;
- ii) 5-70%助洗剂;

iii) 0.5-30%过氧化物;

iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂;

v) 0.01-5%结晶形式的式(1')化合物或结晶形式的式(1')化合物和式(1'a)化合物及至少一种如上文定义的式(2)化合物的混合物;
以及

vi) 0.05-5%至少一种选自纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶,特别是蛋白酶的酶。

特别优选的洗涤剂组合物包含:

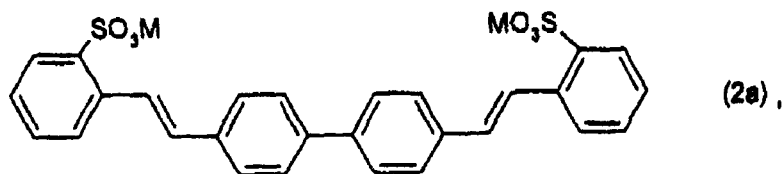
i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 5-70%助洗剂;

iii) 0.5-30%过氧化物;

iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂;

v) 0.01-5%结晶形式的式(1)化合物或结晶形式的式(1)化合物和式(1a)化合物及式(2a)化合物的混合物,



其中 M 为氢、碱金属、碱土金属或铵; 以及

vi) 0.05-5%至少一种选自纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶,特别是蛋白酶的酶。

特别优选的洗涤剂组合物包含:

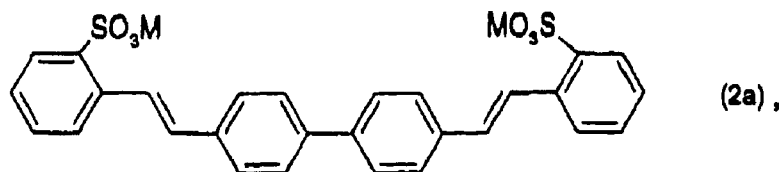
i) 5-70%阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂;

ii) 5-70%助洗剂;

iii) 0.5-30%过氧化物;

iv) 0.5-10%过氧化物触媒剂和/或 0.1-2%漂白催化剂;

v) 0.01-5%结晶形式的式(1')化合物或结晶形式的式(1')化合物和式(1'a)化合物及式(2a)化合物的混合物,



其中 M 为氢、碱金属、碱土金属或铵；以及

vi) 0.05-5% 至少一种选自纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶，特别是蛋白酶的酶。

本发明进一步的目的在于提供家庭洗涤处理纺织纤维的方法，其中纺织纤维材料与结晶形式的式 (1) 化合物和/或结晶形式的式 (1') 化合物和/或结晶形式的式 (1) 化合物和式 (1a) 化合物的混合物和/或结晶形式的式 (1') 和式 (1'a) 化合物及上文定义的至少一种式 (2) 化合物的混合物的洗涤剂组合物的水合溶液接触，其中在整个过程中的溶液温度在 5 至 40 之间，优选 5 至 30 之间。

由于所使用的本发明化合物和混合物不仅极大地显示出了高增白能力，而且另外在任何情况下均显示出了高的所需水溶性，还具有好的固态白色外表，因此所述化合物和混合物是特别有利的。本发明的进一步优点在于洗涤剂组合物具有增强的洁白性能和纤维手感。进一步地，该化合物，特别是混合物在排放性能方面显示出了很好的结果。

本发明化合物具有下述优点：它们在存在活性氯施主，如次氯酸盐方面也有效；可在含非离子洗涤剂，如烷基酚聚乙二醇醚类的洗涤浴中，在基本上不损失效果的条件下使用。还有，在存在过硼酸盐或过酸及触媒剂，如四乙酰基甘脲或乙二胺四乙酸的条件下，本发明化合物或本发明化合物的混合物在粉状洗涤剂和洗涤浴中均是稳定的。此外，它们可使得洗涤过的衣物在日光下具有闪耀的外观。

本发明的进一步实施方案涉及制备新结晶形式的式 (1) 化合物和式 (1) 化合物与式 (1a) 化合物的混合物的方法，该方法包括：第一步，在低温下，于 pH 为 4 至 5 的条件下，将 4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸钠盐、碳酸钠、甲乙酮和氰脲酰氯反应；第二步，加入吗啉代，pH 增至 8.5 至 9.5，温度升至较高温度 (60℃-110℃)；以及第三步，冷却反应至较低温度 (10-15℃)，过滤所得新结晶形式的式 (1) 化合物沉淀，利用常规方法洗涤。

本发明的进一步实施方案涉及制备新结晶形式的式(1')化合物和式(1')化合物与式(1'a)化合物的混合物的方法,该方法包括:第一步,在低温下,于pH为4至5的条件下,将4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸钠盐、碳酸钠、甲乙酮和氰脲酰氯反应;第二步,加入吗啉代,pH增至8.5至9.5,温度升至较高温度(60℃-110℃),加入酸,如HCl,直至pH达到4为止;以及第三步,冷却反应至较低温度(10-15℃),过滤所得新结晶形式的式(1')化合物沉淀,利用常规方法洗涤。

下列实施例用于说明本发明;除非另外指明,份数和百分数均以重量表示。

实施例 1

将含400ml水、45g 4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸钠盐和11.5g碳酸钠的溶液加入到含260g甲乙酮、225g冰和45g氰脲酰氯的混合物中。在加料过程中,通过外界冷却,使反应温度维持在10℃以下;通过在20ml水中加入3g碳酸钠,使pH维持在4.5至5之间。之后,加入28.6ml 25%氨溶液,通过在35g水中加入6.8g氢氧化钠,调节pH值至9.0至9.2之间。然后在45℃下搅拌反应溶液1小时。接着加入23g吗啉,加热反应溶液至70℃。与此同时,通过在70g水中加入12.5g氢氧化钠,调节pH值至8.8至9.2之间。在70℃下搅拌反应溶液2小时。随后加热反应溶液至98℃,蒸馏320ml甲乙酮和水的混合物。冷却剩余的反应溶液至20℃,搅拌4小时,滤出沉淀。向100g所得滤饼中加入50g水,搅拌悬浮液。之后喷雾干燥悬浮液,得到含水量大约为13%的粉末。将54g水加入到46g所得粉末中,得到稀流体悬浮液。

实施例 2

重复实施例1的合成。只是以下例外,在大约70℃下,于真空中干燥所得滤饼,直至含水量为大约18.7%。

实施例 3

重复实施例1的合成。只是以下例外,在红外干燥器中干燥所得滤饼,直至含水量为大约13.8%。

实施例 4

重复实施例1的合成。只是以下例外,在红外干燥器中干燥所得滤饼,直至含水量为大约5.2%。

实施例 5

将含 400ml 水、45g 4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸钠盐和 11.5g 碳酸钠的溶液加入到含 260g 甲乙酮、225g 冰和 45g 氰脲酰氯的混合物中。在加料过程中,通过外界冷却,使反应温度维持在 10℃ 以下;通过在 20ml 水中加入 3g 碳酸钠,使 pH 维持在 4.5 至 5 之间。之后,加入 28.6ml 25% 氨溶液,通过在 35g 水中加入 6.8g 氢氧化钠,调节 pH 值至 9.0 至 9.2 之间。然后在 45℃ 下搅拌反应溶液 1 小时。接着加入 23g 吗啉,加热反应溶液至 70℃。与此同时,通过在 70g 水中加入 12.5g 氢氧化钠,调节 pH 值至 8.8 至 9.2 之间。在 70℃ 下搅拌反应溶液 2 小时。在 70℃ 下加入 HCl (32%),直至 pH 达到 4。随后加热反应溶液至 98℃,蒸馏 320ml 甲乙酮和水的混合物。冷却剩余的反应溶液至 20℃,搅拌 4 小时,滤出沉淀,并通过超滤纯化。

附图简要描述:

图 1 表示由实施例 1 得到的式(1)化合物的粉末 X-射线衍射图案。通过由下述方法得到的 X-射线衍射结果,分析新结晶形式的化合物:利用 CuK α 辐射,在密闭 Anton Paar 测量阶段内,于仪器 X'Pert 粉末衍射计 PANalytical 中的测定新结晶形式的化合物的粉末图案。实验条件如上文所述。

图 2 表示由实施例 2 得到的式(1)化合物的粉末 X-射线衍射图案。通过由下述方法得到的 X-射线衍射结果,分析新结晶形式的化合物:利用 CuK α 辐射,在密闭 Anton Paar 测量阶段内,于仪器 X'Pert 粉末衍射计 PANalytical 中的测定新结晶形式的化合物的粉末图案。实验条件如上文所述。

图 3 表示由实施例 3 得到的式(1)化合物的粉末 X-射线衍射图案。通过由下述方法得到的 X-射线衍射结果,分析新结晶形式的化合物:利用 CuK α 辐射,在密闭 Anton Paar 测量阶段内,于仪器 X'Pert 粉末衍射计 PANalytical 中的测定新结晶形式的化合物的粉末图案。实验条件如上文所述。

图 4 表示由实施例 4 得到的式(1)化合物的粉末 X-射线衍射图案。通过由下述方法得到的 X-射线衍射结果,分析新结晶形式的化合物:利用 CuK α 辐射,在密闭 Anton Paar 测量阶段内,于仪器 X'Pert 粉末

衍射计 PANalytical 中的测定新结晶形式的化合物的粉末图案。实验条件如上文所述。

图 5 表示由实施例 5 得到的式 (1') 化合物的粉末 X-射线衍射图案。通过由下述方法得到的 X-射线衍射结果，分析新结晶形式的化合物：利用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射，在密闭 Anton Paar 测量阶段内，于仪器 X'Pert 粉末衍射计 PANalytical 中的测定新结晶形式的化合物的粉末图案。实验条件如上文所述。

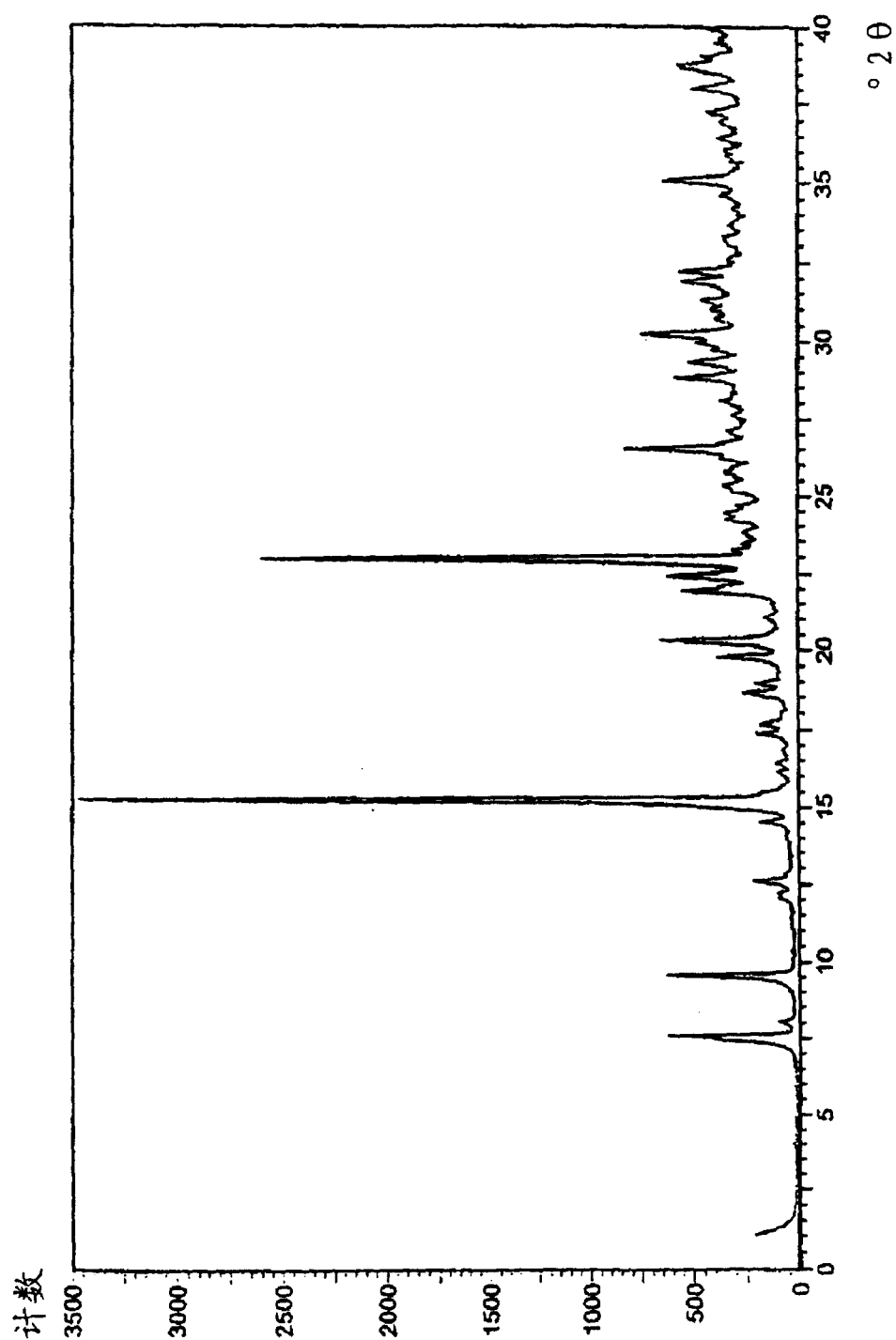


图 1: 表示由实施例1得到的式 (1) 化合物的粉末 X-射线衍射图案

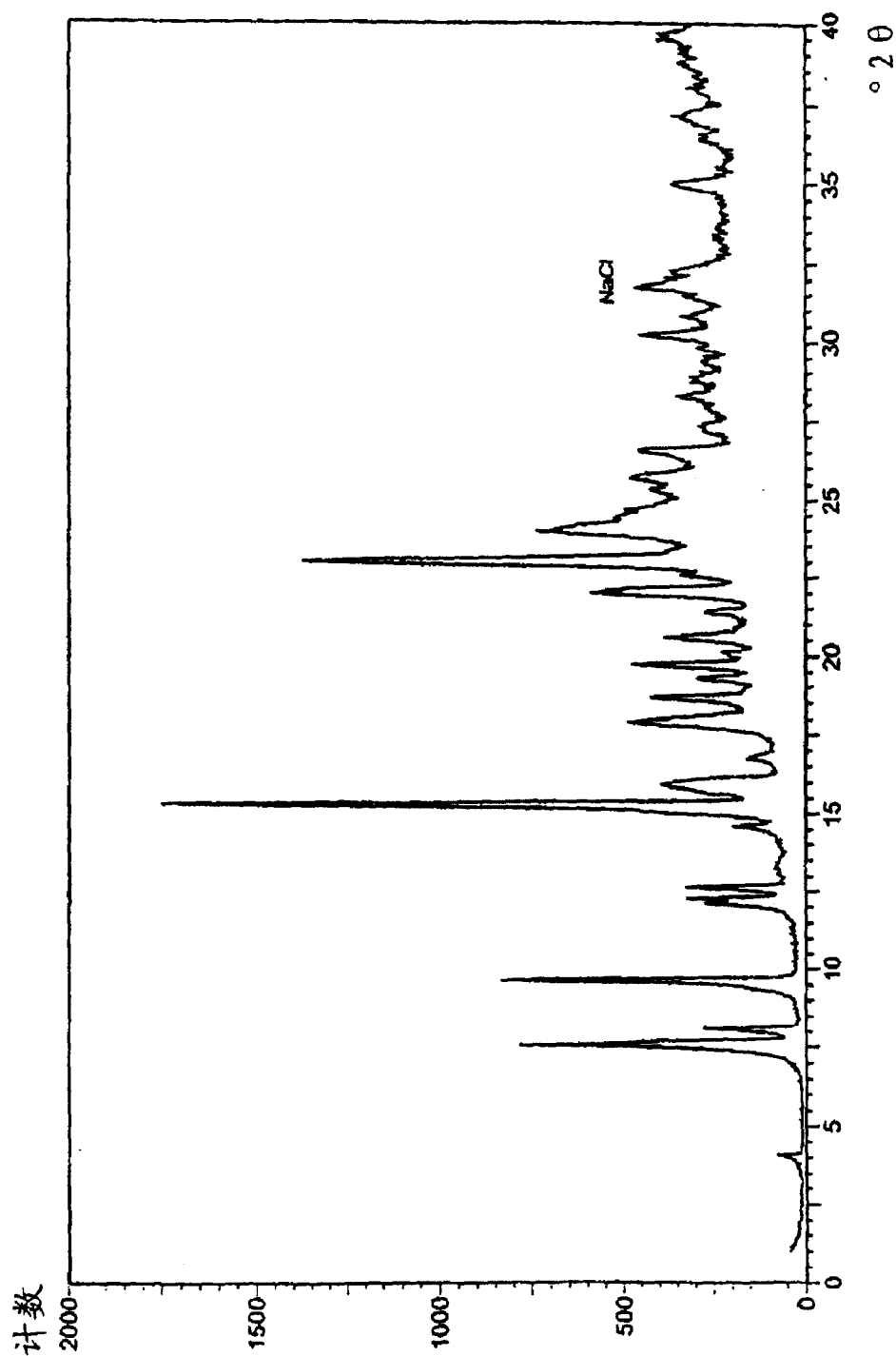


图 2: 表示由实施例2得到的式 (1) 化合物的粉末 X-射线衍射图案

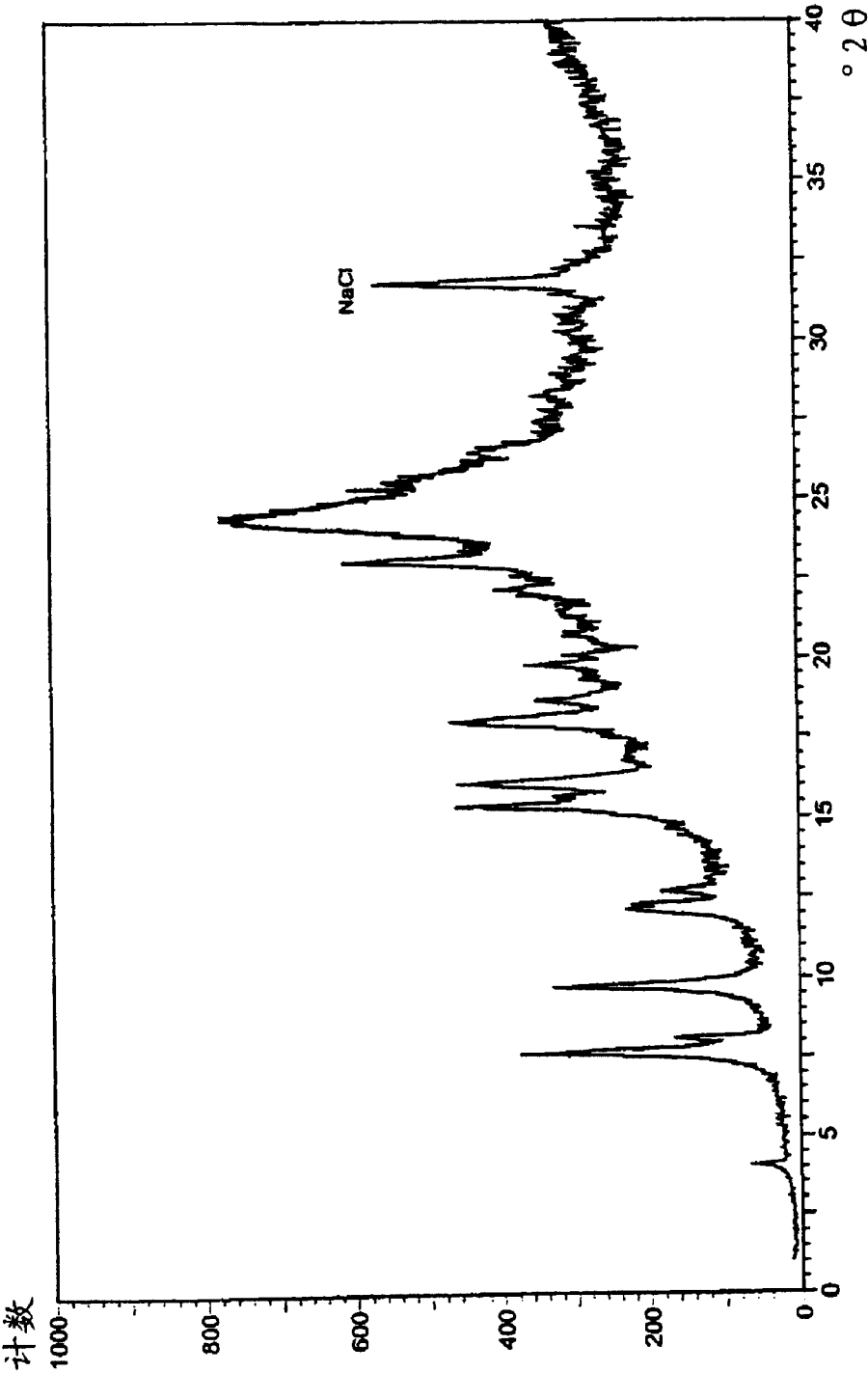


图 3：表示由实施例3得到的式（1）化合物的粉末X-射线衍射图案

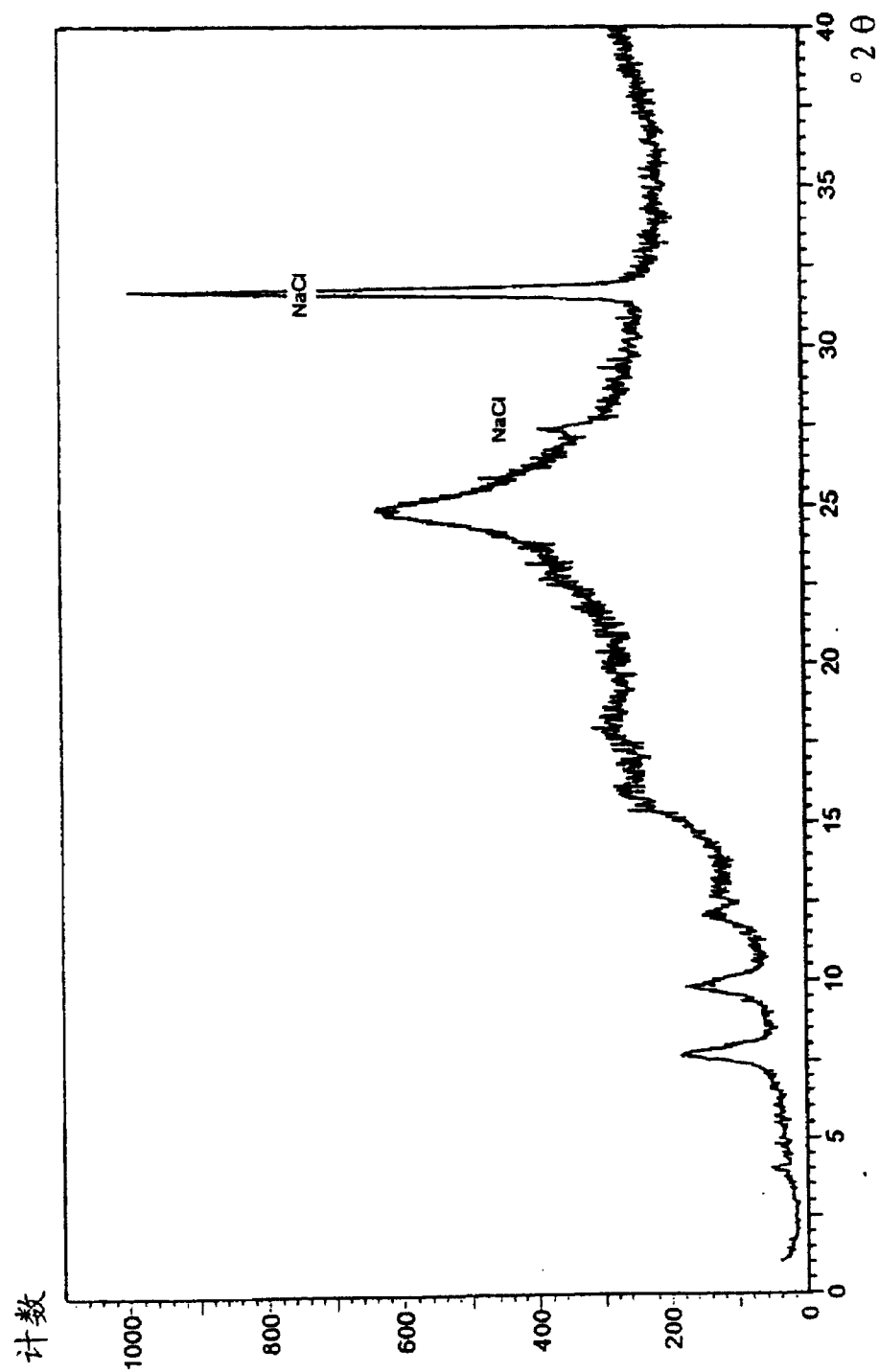


图 4：表示由实施例4得到的式（1）化合物的粉末X-射线衍射图案

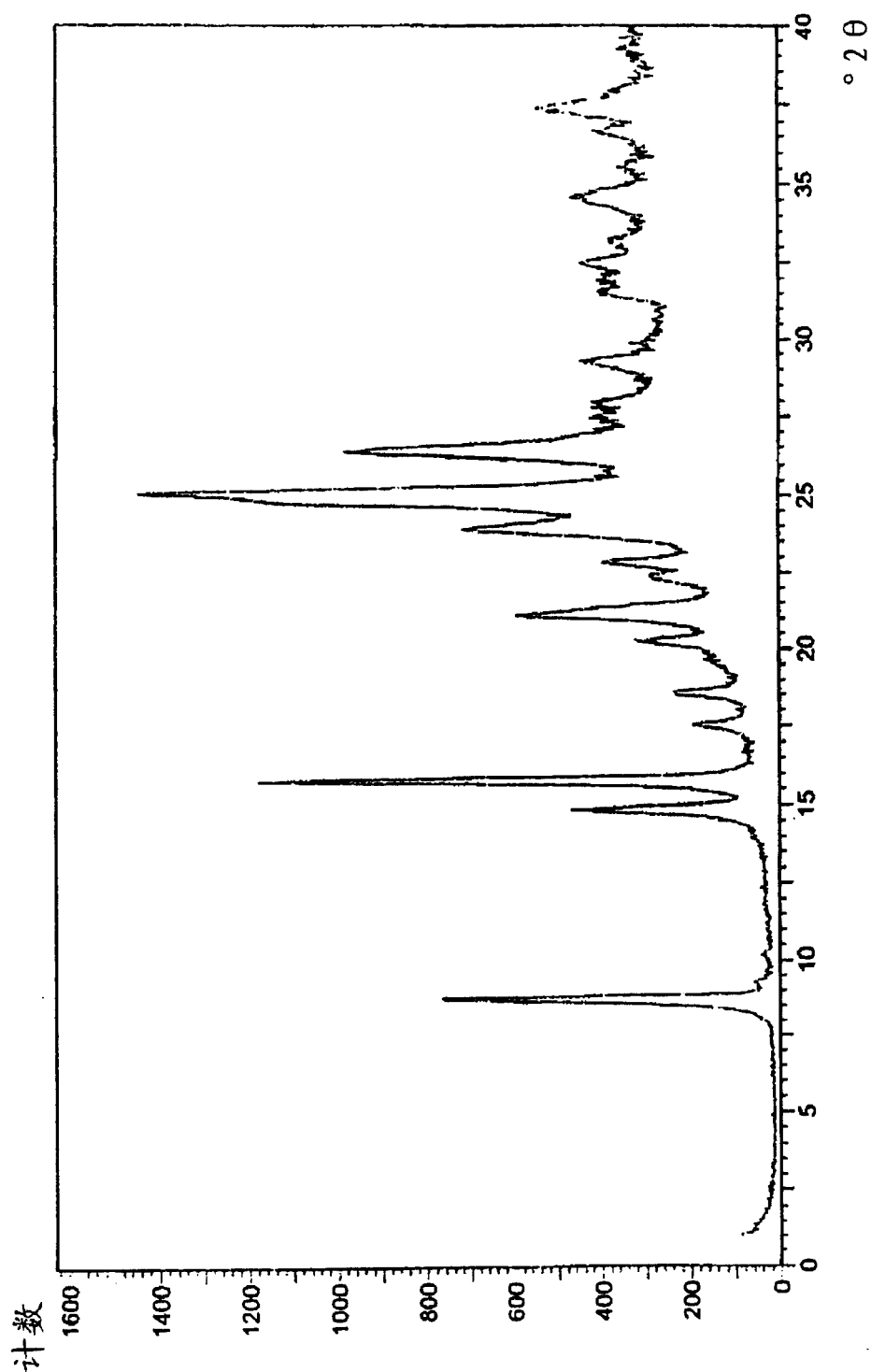


图 5: 表示由实施例5得到的式 (1') 化合物的粉末 X-射线衍射图案