



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104364361 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201380031941.5

(22)申请日 2013.04.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104364361 A

(43)申请公布日 2015.02.18

(30)优先权数据

12305468.6 2012.04.23 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/058232 2013.04.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/160214 EN 2013.10.31

(73)专利权人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

(72)发明人 J-M.R.奥布里 D.布龙德

C.W.琼斯 M.S.莫哈马迪 V.拉泰

K.M.汤普森 D.W.索恩思韦特

朱莹

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51)Int.Cl.

G11D 3/00(2006.01)

G11D 3/16(2006.01)

G11D 3/39(2006.01)

G11D 3/40(2006.01)

G11D 3/42(2006.01)

(56)对比文件

CN 101855333 A,2010.10.06,

WO 2005003274 A1,2005.01.13,

CN 101855331 A,2010.10.06,

WO 03002702 A1,2003.01.09,

审查员 侯彦秋

权利要求书2页 说明书28页

(54)发明名称

与织物清新相关的改进

(57)摘要

用于使布料清新的方法,其包括如下连续步骤:a)使所述布料与人皮肤接触以处理带有皮脂的布料,b)在表面活性剂溶液中洗涤该布料(优选在低于30°C的温度下)以不无完全地除去皮脂并将光漂白剂沉积在所述布料上,所述表面活性剂溶液包含单线态氧光漂白剂(优选水溶性酞菁化合物或水溶性咕吨),c)将所述布料暴露于光,优选直射阳光,从而使沉积的光漂白剂与残留皮脂反应以产生有气味的物质,其中在至少步骤(b)期间存在其他催化剂,该催化剂并非光催化剂但其将氢过氧化物催化转化成有气味的物质。优选地,至少在步骤(b)中存在蓝色或紫色遮蔽染料。有利地,在步骤(c)中存在其他催化剂以有助于从中间体氢过氧化物形成有气味的物质。

1. 用于使布料清新的方法,该方法包括如下的连续步骤:

- a) 使该布料与人皮肤接触以处理该带有皮脂的布料,
- b) 在包含单线态氧光漂白剂的表面活性剂溶液中洗涤该布料以不完全地除去皮脂,并在该布料上沉积光漂白剂,
- c) 将该布料暴露于光,从而使沉积的光漂白剂与残余皮脂反应以产生挥发性令人愉悦气味的物质,

其中在至少步骤(b)期间存在其他催化剂,其并非光催化剂但其将氢过氧化物催化转化成有气味的物质,并且所述其他催化剂为包含过渡金属离子和至少一种配体的过渡金属漂白催化剂。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述过渡金属离子选自: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)。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中所述配体选自bispidon类、N4py类和TACN-Nx。

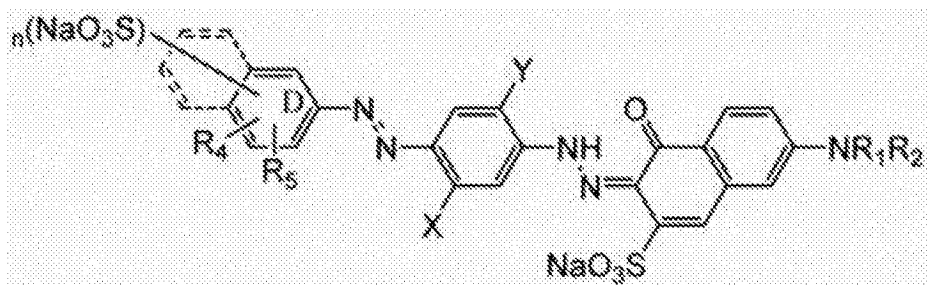
4. 根据权利要求1或2的方法,其中所述过渡金属离子选自铁和锰。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中所述光漂白剂包括水溶性酞菁化合物或水溶性咕吨化合物。

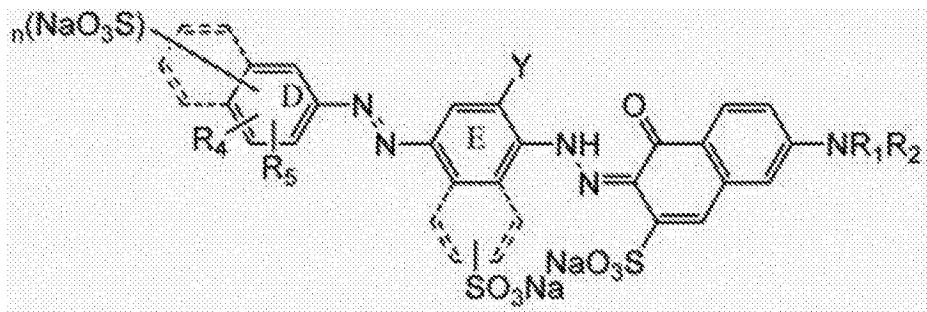
6. 根据权利要求1或2的方法,其中至少在步骤(b)中存在蓝色或紫色遮蔽染料。

7. 根据权利要求6的方法,其中所述遮蔽染料为双偶氮或三偶氮染料。

8. 根据权利要求7的方法,其中所述遮蔽染料为直接紫染料,该直接紫染料包括以下结构:



和/或

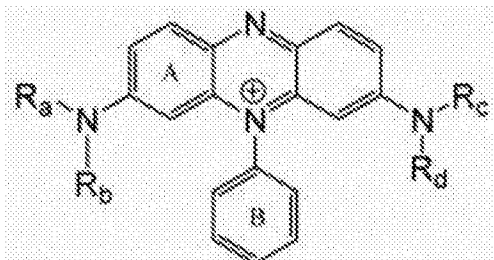


其中:环D和E可以独立地为所示的萘基或苯基;R₁选自:氢和C1-C4-烷基;R₂选自:氢, C1-C4-烷基,被取代的或未被取代的苯基和被取代的或未被取代的萘基;R₄和R₅独立地选自:氢和C1-C4-烷基;X和Y独立地选自:氢, C1-C4-烷基和C1-C4-烷氧基,n为0,1或2。

9. 根据权利要求6的方法,其中所述染料选自直接紫7,直接紫9,直接紫11,直接紫26,

直接紫31,直接紫35,直接紫40,直接紫41,直接紫51,直接紫99,酸性蓝98,酸性紫50,酸性蓝59,酸性紫17,酸性蓝29,溶剂紫13,分散紫27分散紫26,分散紫28,分散紫63,分散紫77,碱性蓝16,碱性蓝65,碱性蓝66,碱性蓝67,碱性蓝71,碱性蓝159,碱性紫19,碱性紫35,碱性紫38,碱性紫48;碱性蓝3,碱性蓝75,碱性蓝95,碱性蓝122,碱性蓝124,碱性蓝141,活性蓝19,活性蓝163,活性蓝182,活性蓝96和其混合物。

10. 根据权利要求6的方法,其中所述遮蔽染料为吡嗪染料,其包括以下结构:



其中 R_a, R_b, R_c 和 R_d 选自: H, 支链或直链C1至C7-烷基链, 苄基苯基, 和萘基; 所述染料被至少一个 SO_3^- 或 $-COO^-$ 基团取代; 该B环不携带带负电基团或其盐; 该A环任选被取代形成萘基; 该结构任选被选自如下的基团取代: 胺, 甲基, 乙基, 羟基, 甲氧基, 乙氧基, 苯氧基, Cl, Br, I, F, NO_2 和其混合物。

11. 根据权利要求1或2的方法, 其中至少在步骤(b)中存在荧光剂。

12. 根据权利要求1或2的方法, 其中在至少步骤(b)期间存在作为沉积助剂的织物直接性聚合物。

13. 根据权利要求1的方法, 其中步骤b) 在包含单线态氧光漂白剂的表面活性剂溶液中洗涤该布料以不完全地除去皮脂实现从0.004g皮脂/g织物至0.030g皮脂/g织物的水平。

14. 用于织物的洗衣处理组合物, 其包含:

a) 单线态氧光漂白剂, 以将皮脂转化成氢过氧化物,

和

b) 除了光漂白剂之外的催化剂, 以将通过单线态氧光漂白剂与皮脂反应形成的氢过氧化物分解成有气味的物质, 其为包含过渡金属离子和至少一种配体的过渡金属漂白催化剂, 和

c) 荧光剂。

15. 根据权利要求14的组合物, 其还包含蓝色或紫色遮蔽染料。

与织物清新相关的改进

技术领域

[0001] 本发明涉及通过洗衣处理组合物获得的与恶臭尤其是与由皮脂原位生成香味组分相关的改进。

[0002] 发明背景

[0003] 纺织品上的油性污垢的主要来源为人皮脂。皮脂是甘油三酯 (57%) 和少量甘油单酯和甘油二酯、蜡酯 (26%)、角鲨烯 (12%)、固醇酯 (3%) 和固醇类 (1.5%) 的复杂混合物 (所有数字都只是参考性的)。

[0004] 皮脂从皮脂腺转移到皮肤表面是连续过程。随后传递到织物上主要通过织物借助于机械接触与皮肤上的皮脂接触进行。身体皮脂在一天过程中转移到衬衫的量对于不同个体而言在2至8wt%变化 (在布料上) 并通常接近2%。Obendorf等人已经彻底研究过变黄的纺织品上皮脂的理化效应和皮脂的污秽和去垢力 (JAOCs, 71 (1), 17-30, 1994)。

[0005] 由于皮脂的约50%不饱和脂质含量, 织物上的皮脂遭到化学变化。皮脂中不饱和脂质的碳碳双键被空气氧化, 产生氢过氧化物, 该氢过氧化物可以分解成挥发性有气味物质, 包括醛、酮、醇和烃。根据Obendorf等人, 此种化学物质解释了为什么织物上的皮脂重量随着时间而降低。

[0006] 不饱和和油性污垢的这种自氧化与如下相关, (1) 服装上的不期望气味, (2) 如果在自氧化反应中形成较大分子或聚合物, 除去油性污垢的困难度, (3) 氢过氧化物和一些其分解产物引发导致产生有色不溶性复合体的混合污垢体系中蛋白污垢的聚合, 以及如上所述, (4) 织物外观的变化。

[0007] 不期望的气味的另一较少了解的来源源于细菌在皮脂上的作用, 其在此充当恶臭前体。较差清洁的皮脂或累积的皮脂充当在皮肤上或洗涤中形成的恶臭物质槽 (sink), 并且这可能显著影响 '洗涤后' 恶臭累积的强度。

[0008] 期望控制恶臭并减缓由皮脂分解造成的其他问题。

[0009] US2010/0216687公开了包含不饱和脂肪链的组合物, 其降低或消除了基础异味且并入了光漂白剂。

[0010] US2010/0216679公开了包含光漂白剂、季铵织物调理剂和芳香剂的织物调理剂组合物。通过使用该组合物改善了洗涤物品的长久清新和芳香。

[0011] US 2007/0087953公开了包含光催化物质、可以为光漂白剂的感光剂和表面活性剂的清洁组合物。

[0012] WO 2005/003277公开了包含光活性红色染料、蓝色染料、漂白物质合其他载体和辅助物质的漂白组合物。

[0013] 发明简述

[0014] 我们目前已经确定皮脂可以在单线态氧光漂白剂存在下和暴露于光之后转化成挥发性令人愉悦气味的物质。有利地, 存在催化剂通过加速氢过氧化物分解进一步改善这一过程。

[0015] 根据本发明的第一方面, 提供了用于使布料清新的方法, 其包括如下步骤:

[0016] a) 使该布料与人皮肤接触以用皮脂处理该布料，

[0017] b) 在包含单线态氧光漂白剂的表面活性剂溶液中洗涤所述布料以不完全地除去所述皮脂并在该布料上沉积所述光漂白剂，

[0018] c) 将所述布料暴露于光，从而沉积的光漂白剂与残余皮脂反应以产生有气味的(odiferous)物质，

[0019] 其中在至少步骤(b)期间存在其他催化剂，其并非光催化剂但其将氢过氧化物催化转化成有气味的物质。

[0020] 在本发明的上下文中，“光漂白剂”为暴露于阳光之后形成活性漂白物质的任何化学物质，并且优选不在该反应中永久消耗。可以使用光漂白剂的混合物。

[0021] 令人意外地，由光漂白剂进行的皮脂氧化表现出降低腐臭的油性异味的产生。例如油酸在光漂白剂存在下氧化产生壬醛(描述为果香)、癸醛(蜡状橙香(waxy orange))和2tr-癸烯醛(橙皮香)，角鲨烯氧化产生如焦糖和蜂蜜的甜味。一些直链醛的气味进一步详细描述在下文中。

[0022]	成分	气味
	正己醛	新鲜切割的草、生水果香
	正庚醛	发酵水果香
	正辛醛	清新橙皮类香
	正壬醛	蜡状、蔷薇色、甜味、清新-花香
	正癸醛	清新柑橘皮香
	正十一碳烯醛	清新的令人愉悦的蜡状花香
	正十二醛	非常清新清洁的花香(紫色百合)
	正十三醛	蜡状清新柑橘、葡萄柚皮香
	正十四醛	蜡状果香

[0023] 据信壬醛和其他C₉醛产生可以与由已经被太阳晒干的清洁棉所获得的那些相当的特别强的清新印象。当皮脂被完全去除时没有获得这种显著的益处。洗涤结束时在布料上残留的优选的皮脂含量为0.004g皮脂/g织物至0.030g皮脂/g织物。

[0024] 在本发明的方法中使用的组合物中所使用的光漂白剂含量通常为0.001-0.2 wt %。

[0025] 一些光漂白剂影响至织物的颜色。为了为衣物提供吸引人的白色色调，如果蓝色或紫色遮蔽染料与光漂白剂结合使用则是优选的。遮蔽染料和漂白剂获得白度的其操作模式非常不同。漂白剂通过破坏颜色起作用，染料通过增补颜色抵制发黄感觉。

[0026] 在替代方案中，不同颜色的光漂白剂的组合可以用于产生白色色调。

[0027] 如本发明的实施方案设想的光漂白剂特别是与遮蔽染料的组合的使用能够使配方设计者获得白度和清新度改善，可以提高洗衣洗涤组合物的整体性能或其在相对低成本下能够用于恢复从其已经部分地或全部地除去相对昂贵组分如过氧化物漂白剂、表面活性剂和助洗剂(builder)的组合物性能(从而使皮脂不完全除去)。使用光漂白剂和残留皮脂恢复清新度代替使用其他组分完全除去所述皮脂的其他优点为基于光漂白剂的体系具有显著更低的体积，从而可以制成采用质量少得多的其他组分和有效产品。这样在货架尺寸、运输和包装方面带来益处。

[0028] 当在低于30℃的温度下进行洗涤时本发明特别有益,因为在这些条件下皮脂除去特别困难。此外,尽管已经记载与获得在穿着之前具有清新气味的织物相关的本发明的益处,但很明显光漂白剂还会在进一步使用期间对沉积在布料上的任何新皮脂保持活性。

[0029] 根据本发明的其他方面,提供了用于织物的洗衣处理组合物,其包含:

[0030] a) 单线态氧光漂白剂,用以将皮脂转化成氢过氧化物,和

[0031] b) 除了光漂白剂之外的催化剂,用以将通过单线态氧光漂白剂与所述皮脂反应形成的氢过氧化物分解成有气味的物质。

[0032] 然而,据信在光漂白剂(如下文解释的,其在功能上通常为催化性的)存在下,氢过氧化物中间体相对快速形成,据信氢过氧化物中间体相对稳定,并且需要长时间段将这些中间体分解成有气味的分解产物。此类分解通过其他催化剂有利地加速。

[0033] 过渡金属漂白催化剂是适合用于本发明的方法或组合物的其他催化剂。该过渡金属漂白催化剂通常包括过渡金属离子,优选选自如下过渡金属: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), 更优选Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), 和Cr(VI)。

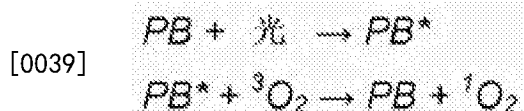
[0034] 在替代方案中,所述其他催化剂可以为酶。

[0035] 发明详述

[0036] 本发明可以进一步理解为,以下参照可以适用于本发明的方法方面或组合物方面的各种优选特征进行描述。

[0037] 光漂白剂

[0038] 单线态氧光漂白剂(PB)如下起作用:

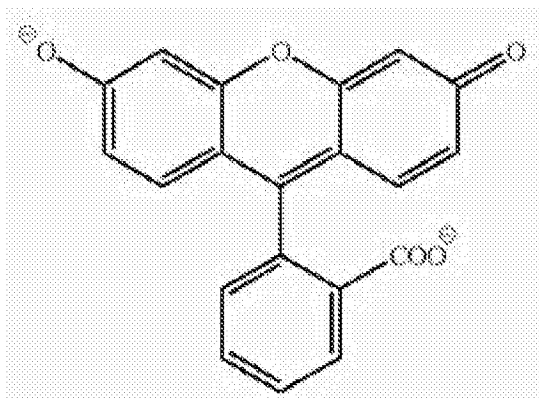


[0040] 所述光漂白剂分子吸收光并获得激发态PB*。在形成单线态 1O_2 的环境中,这种电子激发态被三线态氧 3O_2 淬灭。单线态氧为高反应性的漂白剂。

[0041] 合适的单线态氧光漂白剂可以选自水溶性酞菁化合物,特别是金属化酞菁化合物,其中金属为Zn或Al-Z1,其中Z1为卤素离子、硫酸根、硝酸根、羧酸根、烷醇根或氢氧根离子。优选地,酞菁具有与其共价键合的1-4个SO₃X基团,其中X为碱金属离子或铵根。此类化合物记载于W02005/014769 (Ciba)中。特别优选的物质为Tinolux BMC (阴离子15%, 20/80 Al/Zn磺酸化四苯并四氮杂卟啉,获自Ciba)和Tinolux LBS (阴离子:15%, 20/80 Al/Zn磺酸化四苯并四氮杂卟啉,含有10% 6-己内酰胺,也获自Ciba)。

[0042] 咕吨类染料也是优选的,特别是基于以下结构:

[0043]



[0044] 其中该染料可以被卤素或其他元素/基团取代。特别优选的实例为食品红14 (酸性红51)、玫瑰红、根皮红B和曙红Y。

[0045] 可以在J.Phys.Chem.Ref. Data 1993, 第22卷, No.1 第113-262页中找到用于感光形成单线态氧的量子产率。优选的是在有机溶剂或D2O中测量的单线态氧形成的量子产率大于0.05,更优选大于0.1。

[0046] 优选地,当采用波长小于700 nm的光照射时,所述光漂白剂展现出其活性峰。有利地,当在荧光下干燥室内物品时,这能够使待获得的本发明的益处实现。尽管采用直射阳光获得较好的效果,但在荧光光照下可以获得非常足够的益处。

[0047] 单线态氧光漂白剂通常影响所述织物的一部分颜色。为了为衣物提供极好的白色色调,优选的是将蓝色或紫色遮蔽染料与如W02005/003274 (Unilever) 和W02005/003277 (Unilever) 所述的遮蔽染料结合使用。特别优选的遮蔽染料为直接紫9, 35和99类型的双偶氮直接染料和酸性吖嗪染料如酸性紫50和酸性蓝98。

[0048] 遮蔽染料:

[0049] 如上文所述,可以将任选的遮蔽染料用于抵消光漂白剂的倾向以使织物色调远离白色。优选的染料为紫色或蓝色。合适的和优选的染料类型如下文所讨论的。

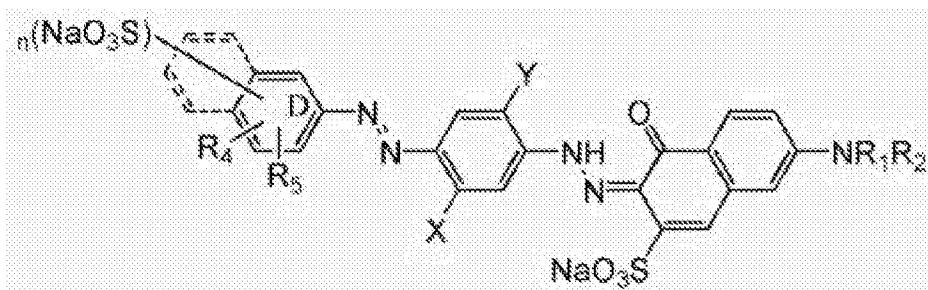
[0050] 直接染料:

[0051] 直接染料(Direct dyes) (否则称为直接染料(substantive dyes))为对纤维具有亲和力和被直接吸收的水溶性染料类。优选直接紫和直接蓝染料。

[0052] 优选使用的染料为双偶氮或三偶氮染料。

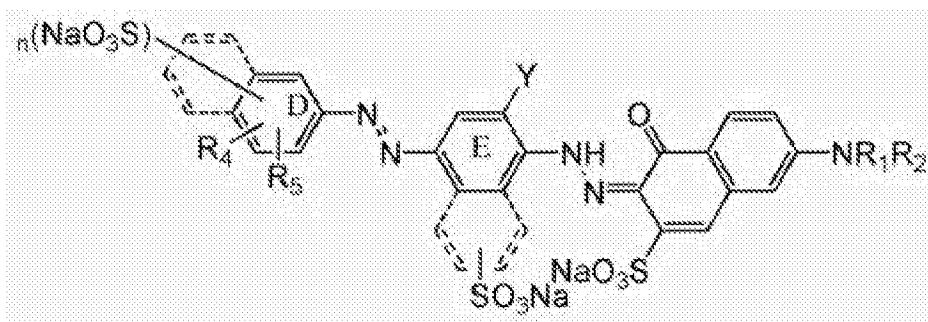
[0053] 最优选地,直接染料为以下结构的直接紫:

[0054]



[0055] 或

[0056]



[0057] 其中:

[0058] 环D和E可以独立地为所示的萘基或苯基;

[0059] R_1 选自:氢和C1-C4-烷基, 优选氢;[0060] R_2 选自:氢, C1-C4-烷基, 被取代的或未被取代的苯基和被取代的或未被取代的萘基, 优选苯基;[0061] R_3 和 R_4 独立地选自:氢和C1-C4-烷基, 优选氢或甲基;

[0062] X和Y独立地选自:氢, C1-C4-烷基和C1-C4-烷氧基; 所述染料优选具有X= 甲基; 和, Y = 甲氧基和n为0, 1或2, 优选1或2。

[0063] 优选的染料为直接紫7, 直接紫9, 直接紫11, 直接紫26, 直接紫31, 直接紫35, 直接紫40, 直接紫41, 直接紫51, 和直接紫99。可以使用含双偶氮铜的染料如直接紫66。

[0064] 联苯胺 (benzidine) 基染料是不太优选的。

[0065] 优选地, 所述直接染料以制剂的0.00001 wt%至0.0010 wt%存在。

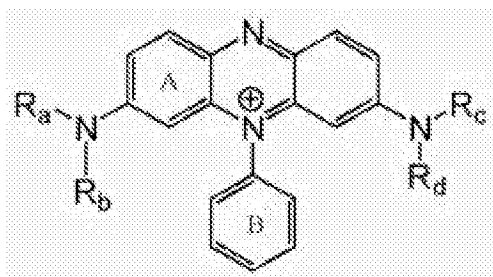
[0066] 在另一实施方案中, 所述直接染料可以共价连接至光漂白剂, 例如如W02006/024612中所述。

[0067] 酸性染料:

[0068] 棉布直接酸性染料为含棉服装提供益处。优选的染料和染料混合物为蓝色或紫色。优选的酸性染料为:

[0069] (i) 吡嗪染料, 其中该染料具有以下核心结构:

[0070]

[0071] 其中 R_a , R_b , R_c 和 R_d 选自: H, 支链或直链C1至C7-烷基链, 苄基 苯基, 和萘基;[0072] 所述染料被至少一个 SO_3^- 或 $-COO^-$ 基团取代;

[0073] 该B环不携带带负电基团或其盐;

[0074] 并且该A环可以进一步被取代形成萘基;

[0075] 该染料任选被选自如下的基团取代: 胺, 甲基, 乙基, 羟基, 甲氧基, 乙氧基, 苯氧基, Cl, Br, I, F, 和 NO_2 。

[0076] 优选的吡嗪染料为: 酸性蓝98, 酸性紫50, 和酸性蓝59, 更优选酸性紫50和酸性蓝98。

[0077] 其他优选的非吡嗪酸性染料为酸性紫17, 酸性黑1和酸性蓝29。

[0078] 优选地,所述酸性染料以制剂的0.0005 wt%至0.01 wt%存在。

[0079] 疏水性染料

[0080] 所述组合物可以包含一种或多种选自如下的疏水性染料:苯并二呋喃类、甲川、三苯基甲烷类、萘二甲酰亚胺类(naphthalimides)、吡唑、萘醌、蒽醌、单偶氮或二偶氮染料发色团。疏水性染料为不含任何带电水溶基团的染料。疏水性染料可以选自分散染料和溶剂染料。蓝色和紫色蒽醌和单偶氮染料是优选的。

[0081] 优选的染料包括溶剂紫13, 分散紫27 分散紫26, 分散紫28, 分散紫63和分散紫77。

[0082] 优选地,所述疏水性染料以制剂的0.0001 wt%至0.005 wt%存在。

[0083] 碱性染料

[0084] 碱性染料为携带净正电荷的有机染料。它们沉积在棉布上。它们特别用于主要含有阳离子型表面活性剂的组合物中。染料可以选自在国际染料索引(Colour Index International)中列出的碱性紫和碱性蓝染料。

[0085] 优选的实例包括三芳基甲烷碱性染料、甲烷碱性染料、蒽醌碱性染料, 碱性蓝16, 碱性蓝65, 碱性蓝66, 碱性蓝67, 碱性蓝71, 碱性蓝159, 碱性紫19, 碱性紫35, 碱性紫38, 碱性紫48; 碱性蓝3, 碱性蓝75, 碱性蓝95, 碱性蓝122, 碱性蓝124, 碱性蓝141。

[0086] 活性染料

[0087] 活性染料为含有能够与纤维素反应并通过共价键使该染料与纤维连接的有机基团的染料。它们沉积在棉布上。

[0088] 优选地,所述活性基团水解或所述染料的活性基团已经与有机物质如聚合物反应,从而该染料连接至这类物质。染料可以选自国际染料索引中列出的活性紫和活性蓝染料。

[0089] 优选的实例包括活性蓝19, 活性蓝163, 活性蓝182和活性蓝96。

[0090] 染料缀合物(conjugates)

[0091] 通过物理作用力使直接染料、酸性染料或碱性染料连接至聚合物或颗粒形成染料缀合物。

[0092] 取决于聚合物或颗粒的选择,它们沉积在棉布或合成材料上。在W02006/055787中提供了记载。

[0093] 特别优选的染料为:直接紫7, 直接紫9, 直接紫11, 直接紫26, 直接紫31, 直接紫35, 直接紫40, 直接紫41, 直接紫51, 直接紫99, 酸性蓝98, 酸性紫50, 酸性蓝59, 酸性紫17, 酸性黑1, 酸性蓝29, 溶剂紫13, 分散紫27 分散紫26, 分散紫28, 分散紫63, 分散紫77 和其混合物。

[0094] 在特别优选的实施方案中,用于本发明的方法的组合物包含:

[0095] a) 光漂白剂,优选酞菁或咕吨, 优选以0.00001至1wt%的含量, 更优选以0.001至0.2wt%的含量, 和,

[0096] b) 蓝紫染料,优选在540-600nm范围内具有光吸收峰,优选为双偶氮直接染料,优选以0.000001-1wt%的含量。

[0097] 荧光剂:

[0098] 为了进一步改善白度,特别是在光漂白剂和遮蔽染料都存在下,但也在不存在遮蔽染料下,在本发明的实施方案中使用荧光剂是方便和有利的。因此,该组合物优选进一步包含荧光剂(光亮剂)。

[0099] 荧光剂是熟知的,很多这样的荧光剂是可商购的。通常,以它们的碱金属盐,例如钠盐的形式供应和使用这些荧光剂。

[0100] 在所述组合物中使用的一种或多种荧光剂的总量通常为0.005至2 wt %,更优选0.01至0.1 wt %。

[0101] 优选的荧光剂类型为:二苯乙烯基联苯化合物,例如Tinopal (商标) CBS-X,二胺芪二磺酸化合物,例如Tinopal DMS纯Xtra和Blankophor (商标) HRH,和吡唑啉化合物,例如Blankophor SN。

[0102] 优选的荧光剂为:2-(4-苯乙烯基-3-磺基苯基)-2H-萘酚[1,2-d]三唑钠,4,4'-双{[(4-苯胺基-6-(N-甲基-N-2-羟基乙基)氨基-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}芪-2-2'-二磺酸二钠,4,4'-双{[(4-苯胺基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}芪-2-2'-二磺酸二钠,和4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。

[0103] 优选由于吸附的荧光剂中的化学变化而使用遮蔽染料与荧光剂的组合从而降低发黄。

[0104] 其他催化剂:

[0105] 其他催化剂为络合物。因此,其不是分子氧化钛。所述催化剂优选为包含金属离子和至少一种配体的络合物。

[0106] 所述配体可以为有机或无机的,优选有机的。在任何情况下,所述络合物优选包含至少一种有机配体。

[0107] 优选的有机配体为供氮物质。优选的供氮配体为bispidon类、N4py类和TACN-Nx,最优选bispidon类。

[0108] 优选的无机配体为H₂O, ROH, NR₃, RCN, OH, OOH, RS', RCOO⁻RO', OCN⁻, SCN⁻, N₃⁻, CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, O²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻或芳族N供体,如吡啶类、吡嗪类、吡唑类、咪唑类、苯并咪唑类、嘧啶类、三唑类和噻唑类,其中R为H,任选取代的烷基或任选取代的芳基。

[0109] 优选的过渡金属催化剂或其前体由三齿、四齿、五齿或六齿供氮配体形成或由它们提供。

[0110] 所述过渡金属催化剂优选作为预形成的过渡金属催化剂提供。当作为前体提供时,将所述配体添加至多价螯合剂外来过渡金属(sequester adventitious transition metals)或添加过渡金属盐。在一种特定过渡金属优选为络合物的一部分时,则对于过渡金属优选采用添加特定过渡金属盐。所述三齿、四齿、五齿或六齿供氮配体可以在任何有机结构内构造(built up),该有机结构将支持与氮原子配位。例如,可以采用碱性三齿配体如1,4,7-三氮杂环壬烷并具有与一个或多个环氮或脂族基团共价键合的其他氮配位基团,例如-CH₂-CH₂-NH₂, -CH₂-Py。

[0111] 优选的金属离子包括铁和锰。优选地,所述铁离子选自Fe(II)和Fe(III),该锰离子选自Mn(II), Mn(III), 和Mn(IV)。

[0112] 优选地,所述配体以一种或多种如下形式存在:[MnLC1₂]; [FeLC1₂]; [FeLC1]Cl;

$[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})] (\text{PF}_6)_2$; $[\text{FeL}]\text{Cl}_2$, $[\text{FeLC1}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})] (\text{BF}_4)_2$ 。然而,给予增加的溶解度的水溶性抗衡离子例如 PF_6 也是优选的。

[0113] 以下是优选的催化剂类型,其为四齿、五齿或六齿供氮配体的铁或锰络合物。这些包括bispion类、N4py类、TACN-Nx类、环拉胺(cyclam)和交联桥配体、含锰的三齿配体、含锰或铁的四齿配体、trispicen类、Collin类催化剂和ME3-TACN和相关化合物。

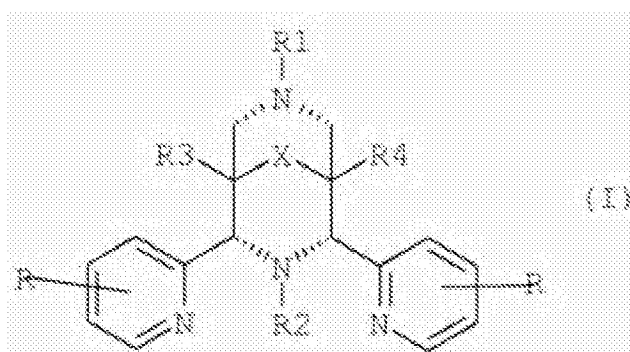
[0114] 如果未指明,任何烷基链的长度都优选C1至C8-烷基链,优选直链。如果未指明,芳基是苯基。

[0115] Bispidon类

[0116] 该bispidon类优选为铁过渡金属催化剂形式。

[0117] 该bispidon配体优选为如下形式:

[0118]



[0119] 其中各R独立地选自:氢, F, Cl, Br, 羟基, C1-C4-烷基O-, -NH-CO-H, -NH-CO-C1-C4-烷基, -NH₂, -NH-C1-C4-烷基, 和C1-C4-烷基;

[0120] R1和R2独立地选自:

[0121] C1-C24-烷基,

[0122] C6-C10-芳基, 和,

[0123] 含有能够与过渡金属配位的杂原子的基团;

[0124] R3和R4独立地选自氢, C1-C8 烷基, C1-C8-烷基-O-C1-C8-烷基, C1-C8-烷基-O-C6-C10-芳基, C6-C10-芳基, C1-C8-羟基烷基, 和-(CH₂)_nC(O)OR₅

[0125] 其中R₅独立地选自:氢, C1-C4-烷基, n为0至4, 和其混合物; 和,

[0126] X选自C=O, -[C(R₆)₂]_y- 其中Y为0至3, 各R₆独立地选自氢, 羟基, C1-C4-烷氧基和C1-C4-烷基。

[0127] 优选地, R₃ = R₄选自-C(O)-O-CH₃, -C(O)-O-CH₂CH₃, -C(O)-O-CH₂C₆H₅和CH₂OH。

[0128] 优选地, 能够与过渡金属配位的杂原子为吡啶-2-基甲基, 其任选被-CO-C4-烷基取代。

[0129] 优选地, X为C=O或C(OH)₂。

[0130] 对于R₁和R₂而言, 优选基团为CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, 苄基, -C₄H₉, -C₆H₁₃, -C₈H₁₇, -C₁₂H₂₅, 和-C₁₈H₃₇和吡啶-2-基。优选的bispidon类为其中R₁或R₂至少之一为吡啶-2-基甲基或苄基, 优选吡啶-2-基甲基的那种。

[0131] 优选的bispidon为2,4-二-(2-吡啶基)-3-甲基-7-(吡啶-2-基甲基)-3,7-二氮杂-二环[3.3.1]壬-9-酮-1,5-二甲酸二甲酯 (N₂py₃o-C1) 和其铁络合物FeN₂py₃o-C1, 其

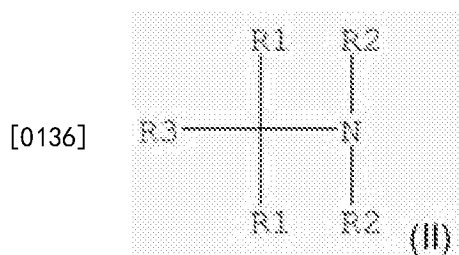
如W002/48301中所述制备。其他优选的bispidon类为其中代替在3位上具有 甲基 (C1) 而具有更长的烷基链, 即异丁基, (正己基) C6, (正辛基) C8, (正十二烷基) C12, (正十四烷基) C14, (正十八烷基) C18的那种, 其以类似方式制备。

[0132] 优选的四齿bispidon类也在W000/60045中示例, 并且优选的五齿bispidon类在W002/48301和W003/104379中示例。

[0133] N4py类

[0134] 该N4py优选为铁过渡金属催化剂形式。

[0135] 该N4py类配体优选为如下形式:



[0137] 其中:

[0138] 各R1, R2独立地表示-R4-R5,

[0139] R3代表氢, 任选取代的烷基, 芳基或芳烷基, 或-R4-R5,

[0140] 各R4独立地代表单键或任选取代的亚烷基、亚烯基、氧基亚烷基、氨基亚烷基、亚烷基醚、羧酸酯或羧酸酰胺, 和

[0141] 各R5独立地代表任选N-取代的氨基烷基或任选取代的杂芳基, 该杂芳基选自吡啶基、吡嗪基、吡唑基、吡咯基、咪唑基、苯并咪唑基、噻啶基、三唑基和噻唑基。

[0142] 优选地, R1代表吡啶-2-基或R2代表吡啶-2-基-甲基。优选地R2或R1 代表2-氨基-乙基, 2-(N-(m) 乙基) 氨基-乙基或2-(N,N-二(甲基或) 乙基) 氨基-乙基。如果被取代, R5优选代表3-甲基吡啶-2-基。R3优选代表氢, 苄基或甲基。

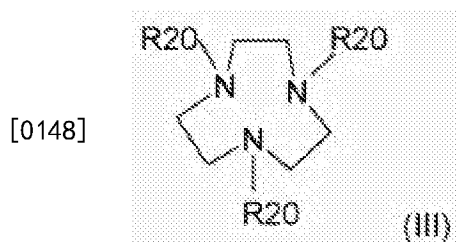
[0143] 优选的配体为在W095/34628中公开的N4Py (即N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-双(吡啶-2-基) 甲基胺) 和在EP0909809中公开的MeN4py (即N,N-双 (吡啶-2-基-甲基-1,1-双(吡啶-2-基)- 1- 氨基乙烷)。

[0144] TACN-N_x

[0145] 该TACN-N_x优选为铁过渡金属催化剂形式。

[0146] 所述配体具有基础1,4,7-三氮杂环壬烷结构, 但具有一个或多个与过渡金属络合的侧链氮基团以提供四齿、五齿或六齿配体。优选地, 该基础1,4,7-三氮杂环壬烷结构具有与过渡金属络合的两个侧链氮基团 (TACN-N₂)。

[0147] 该TACN-N_x优选为如下形式:



[0149] 其中各R20选自: 任选被选自如下的取代基取代的烷基, 环烷基, 杂环烷基, 杂

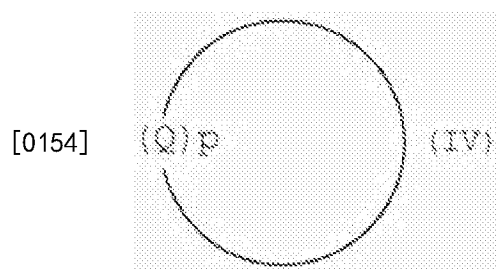
芳基, 芳基和芳烷基; 羟基, 烷氧基, 苯氧基, 羧酸根, 羧酸酰胺, 羧酸酯, 磺酸酯/磺酸根, 胺, 烷基胺和 $N^+(R_{21})_3$, 其中 R_{21} 选自氢, 烷基, 烯基, 芳烷基, 芳烯基, 氧烷基, 氧烯基, 氨基烷基, 氨基烯基, 烷基醚, 烯基醚, 和 $-CY_2-R_{22}$, 其中Y独立地选自H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , 和 R_{22} 独立地选自任选取代的杂芳基, 该杂芳基选自吡啶基、吡嗪基、吡唑基、吡咯基、咪唑基、苯并咪唑基、噻啶基、三唑基和噻唑基; 其中至少一个 R_{20} 为 $-CY_2-R_{22}$ 。

[0150] 优选地, R_{22} 选自任选取代的吡啶-2-基, 咪唑-4-基, 吡唑-1-基, 喹啉-2-基。最优选地, R_{22} 为吡啶-2-基或喹啉-2-基。

[0151] 环拉胺和交联桥

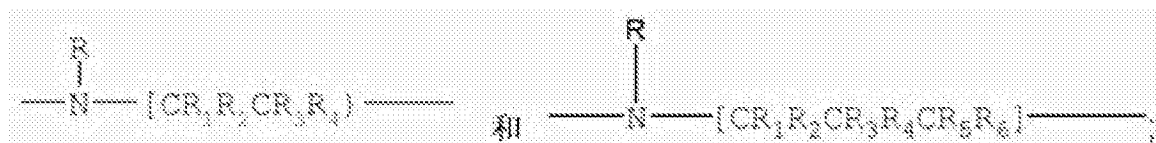
[0152] 环拉胺和交联桥配体优选为锰过渡金属催化剂形式。

[0153] 所述环拉胺配体优选为如下形式:



[0155] 其中: Q独立地选自:

[0156]



[0157] P为4;

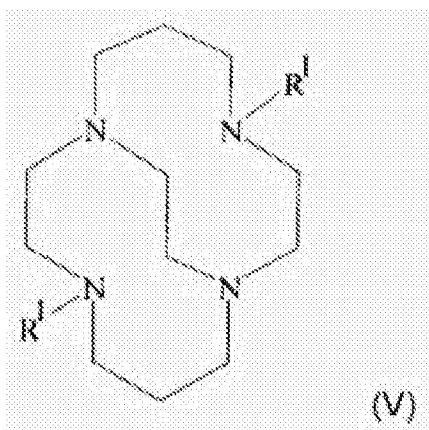
[0158] R独立地选自: 氢, C_1-C_6 -烷基, CH_2CH_2OH , 吡啶-2-基甲基, 和 CH_2COOH , 或一个R 通过亚乙基桥连接至另一Q的N;

[0159] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 独立地选自: H, C_1-C_4 -烷基, 和 C_1-C_4 -烷基羟基。

[0160] 优选的非交联桥配体为1,4,8,11-四氮杂环十四烷 (环拉胺), 1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷 (Me4环拉胺), 1,4,7,10-四氮杂环十二烷 (轮环藤宁), 1,4,7,10-四甲基-1,4,7,10-四氮杂环十二烷 (Me4轮环藤宁), 和1,4,7,10-四(吡啶-2基甲基)-1,4,7,10-四氮杂环十二烷 (Py4轮环藤宁)。对于Py4轮环藤宁, 优选铁络合物。

[0161] 优选的交联桥配体为以下形式:

[0162]



[0163] 其中“R¹”独立地选自H, 和直链或支链的, 被取代的或未被取代的C₁至C₂₀ 烷基, 烷芳基, 烯基或炔基; 在大多环环中的所有氮原子都与过渡金属配位。

[0164] 优选地, R₁ = Me, 其为配体5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷, 其中配体 [Mn (B环拉胺) C12]可以根据W098/39098合成。

[0165] 合适的过渡金属漂白催化剂包括:

[0166] 二氯合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);

[0167] 二氯合-4,10-二甲基-1,4,7,10-四氮杂二环[5.5.2]十四烷 锰(II);

[0168] 二水合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷六氟磷酸锰(II);

[0169] 水合-羟基-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 六氟磷酸锰(III);

[0170] 二水合-4,10-二甲基-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2] 十四烷六氟磷酸锰(II);

[0171] 二水合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 四氟硼酸锰(II);

[0172] 二水合-4,10-二甲基-1,4,7,10-四氮杂二环[5.5.2]十四烷四氟硼酸锰(II);

[0173] 二氯合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 六氟磷酸锰(III);

[0174] 二氯合-5,12-二正丁基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);

[0175] 二氯合-5,12-二苄基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);

[0176] 二氯合-5-正丁基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);

[0177] 二氯合-5-正辛基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);

[0178] 二氯合-5-正丁基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);

[0179] 二氯合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷铁(II);

[0180] 二氯合-4,10-二甲基-1,4,7,10-四氮杂二环[5.5.2]十四烷 铁(II);

[0181] 二氯合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 铜(II);

[0182] 二氯合-4,10-二甲基-1,4,7,10-四氮杂二环[5.5.2]十四烷 铜(II);

[0183] 二氯合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 钴(II);

[0184] 二氯合-4,10-二甲基-1,4,7,10-四氮杂二环[5.5.2]十四烷 钴(II);

[0185] 二氯合 5,12-二甲基-4-苄基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);

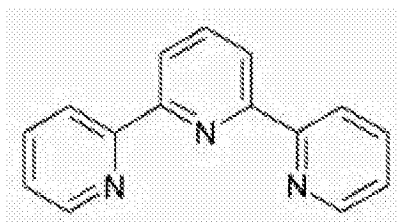
[0186] 二氯合-4,10-二甲基-3-苄基-1,4,7,10-四氮杂二环[5.5.2]十四烷 锰(II);

[0187] 二氯合-5,12-二甲基-4,9-二苄基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰(II);

[0188] 二氯合-4,10-二甲基-3,8-二苄基-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2]十四烷 锰

- (II) ;
- [0189] 二氯合-5,12-二甲基-2,11-二苯基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0190] 二氯合-4,10-二甲基-4,9-二苯基-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2] 十四烷 锰 (II) ;
- [0191] 二氯合-2,4,5,9,11,12-六甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0192] 二氯合-2,3,5,9,10,12-六甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0193] 二氯合-2,2,4,5,9,9,11,12-八甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0194] 二氯合-2,2,4,5,9,11,11,12-八甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0195] 二氯合-3,3,5,10,10,12-六甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0196] 二氯合-3,5,10,12-四甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0197] 二氯合-3-丁基-5,10,12-三甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0198] 二氯合-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0199] 二氯合-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2] 十四烷 锰 (II) ;
- [0200] 二氯合-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 铁 (II) ;
- [0201] 二氯合-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2] 十四烷 铁 (II) ;
- [0202] 水合-氯合-2-(2-羟基苄基)-5,12-二甲基,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0203] 水合-氯合-10-(2-羟基苄基)-4,10-二甲基-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2] 十四烷 锰 (II) ;
- [0204] 氯合-2-(2-羟基苄基)-5-甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0205] 氯合-10-(2-羟基苄基)-4-甲基-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2] 十四烷 锰 (II) ;
- [0206] 氯合-5-甲基-12-(2-皮考基)-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 氯化锰 (II) ;
- [0207] 氯合-4-甲基-10-(2-皮考基)-1,4,7,10-四氮杂二环 [5.5.2] 十四烷 氯化锰 (II) ;
- [0208] 二氯合-5-(2-硫酸根合)十二烷基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (III) ;
- [0209] 水合-氯合-5-(2-硫酸根合)十二烷基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0210] 水合-氯合-5-(3-磺酸根合丙基)-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 锰 (II) ;
- [0211] 二氯合-5-(三甲基铵基丙基)十二烷基-12-甲基-1,5,8,1,2-四氮杂二环 [6.6.2] 十六烷 氯化锰 (III) ;
- [0212] 二氯合-5,12-二甲基-1,4,7,10,13-五氮杂二环 [8.5.2] 十七烷 锰 (II) ;

- [0213] 二氯合-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);
- [0214] 二氯合-4,11-二甲基-1,4,7,11-四氮杂二环[6.5.2]十五烷 锰(II);
- [0215] 二氯合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[7.6.2]十七烷 锰(II);
- [0216] 二氯合-5,13-二甲基-1,5,9,13-四氮杂二环[7.7.2]十七烷 锰(II);
- [0217] 二氯合-3,10-双(丁基羧酸根合)-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);
- [0218] 二水合-3,10-二羧酸根合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰(II);
- [0219] 氯合-20-甲基-1,9,20,24,25-五氮杂-四环[7.7.7.1.3,7.1,11,15]二十五碳-3,5,7(24),11,13,15(25)-六烯 六氟磷酸锰(II);
- [0220] 三氟甲磺酸根合-20-甲基-1,9,20,24,25-五氮杂-四环[7.7.7.1,3,7,1,11,15]二十五碳-3,5,7(24),11,13,15(25)-六烯 三氟甲磺酸锰(II);
- [0221] 三氟甲磺酸根合-20-甲基-1,9,20,24,25-五氮杂-四环[7.7.7.1,3,7,1,11,15]二十五碳-3,5,7(24),11,13,15(25)-六烯 三氟甲磺酸铁(II);
- [0222] 氯合-5,12,17-三甲基-1,5,8,12,17-五氮杂二环[6.6.5]十九烷 六氟磷酸锰(II);
- [0223] 氯合-4,10,15-三甲基-1,4,7,10,15-五氮杂二环[5.5.5]十七烷 六氟磷酸锰(II);
- [0224] 氯合-5,12,17-三甲基-1,5,8,12,17-五氮杂二环[6.6.5]十九烷 氯化锰(II);
- [0225] 氯合-4,10,15-三甲基-1,4,7,10,15-五氮杂二环[5.5.5]十七烷 氯化锰(II);
- [0226] 二氯合-5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷 锰;
- [0227] 二氯合-4,11-二乙基-1,4,8,11-四氮杂二环(6.6.2)十六烷 锰(II);
- [0228] 和任何其混合物。
- [0229] 其他合适的过渡金属漂白催化剂记载于
- [0230] 美国专利No. 5,580,485, 美国专利No. 4,430,243; 美国专利No. 4,728,455;
- [0231] 美国专利No. 5,246,621; 美国专利No. 5,244,594; 美国专利No. 5,284,944;
- [0232] 美国专利No. 5,194,416; 美国专利No. 5,246,612; 美国专利No. 5,256,779;
- [0233] 美国专利No. 5,280,117; 美国专利No. 5,274,147; 美国专利No. 5,153,161;
- [0234] 美国专利No. 5,227,084; 美国专利No. 5,114,606; 美国专利No. 5,114,611,
- [0235] EP 549,271 A1; EP 544,490 A1; EP 549,272 A1; 和EP 544,440 A2中。
- [0236] 含锰三齿配体:
- [0237] 合适类型的三齿配体基于如下所示的三联吡啶类配体。



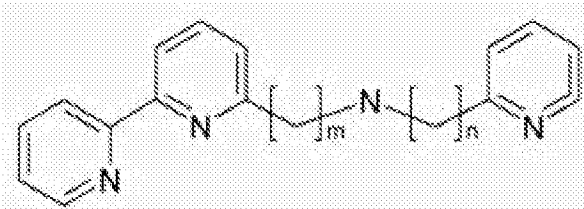
- [0238]
- [0239] 也可以使用三联吡啶衍生物,如联吡啶基嘧啶或联吡啶基三嗪。优选类型包括在

W02002088289; W02004007657; W02004039933; W02004039934; W02005068075; 和 W02005068074; W02005105303中公开的那些中。

[0240] 含锰或铁的四齿配体:

[0241] 另一合适类型的分子含有如下所示的取代的联吡啶-烷基胺-烷基吡啶单元, 其中m, n =1或2, 如W007/090461中公开的。

[0242]



[0243] Trispicen类:

[0244] 该trispicen类优选为铁过渡金属催化剂形式。

[0245] 该trispicen类配体优选为如下形式:

[0246] **R17R17N-X-NR17R17 (VI)**

[0247] 其中:

[0248] X选自-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂C(OH)CH₂-;

[0249] 和,

[0250] R17独立地代表选自如下的基团: R17和烷基, 环烷基, 杂环烷基, 杂芳基, 芳基和芳烷基, 其任选被选自如下的取代基取代: 羟基, 烷氧基, 苯氧基, 羧酸根, 羧酸酰胺, 羧酸酯, 磺酸酯/磺酸根, 胺, 烷基胺和N⁺(R19)₃, 其中R19选自氢, 烷基, 烯基, 芳烷基, 芳烯基, 氧烷基, 氧烯基, 氨基烷基, 氨基烯基, 烷基醚, 烯基醚, 和 -CY₂-R18, 其中Y 独立地选自H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, 和R18独立地选自任选取代的杂芳基, 该杂芳基选自吡啶基, 吡嗪基, 吡唑基, 吡咯基, 咪唑基, 苯并咪唑基, 噻唑基, 三唑基和噻唑基;

[0251] 和其中至少两个R17为-CY₂-R18。

[0252] 杂原子供体基团优选为任选被-CO-C₄-烷基取代的吡啶基。

[0253] 其他优选的杂原子供体基团为咪唑-2-基, 1-甲基-咪唑-2-基, 4-甲基-咪唑-2-基, 咪唑-4-基, 2-甲基-咪唑-4-基, 1-甲基-咪唑-4-基, 苯并咪唑-2-基和1-甲基-苯并咪唑-2-基。

[0254] 优选地, 三个R17为CY₂-R18。

[0255] 配体Tpen (即N, N, N', N'-四(吡啶-2-基-甲基)乙二胺) 公开于W097/48787中。

[0256] 其他合适的优选的trispicen类在W002/077145 和W008/003652中找到。

[0257] Collins类:

[0258] Collins等人已经公开了具有二阴离子四齿供氮配体的氧化稳定的铁(III)络合物类。

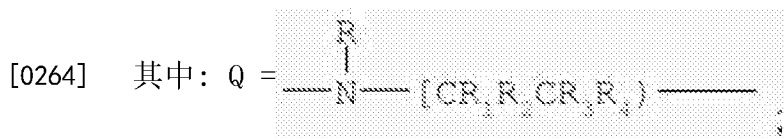
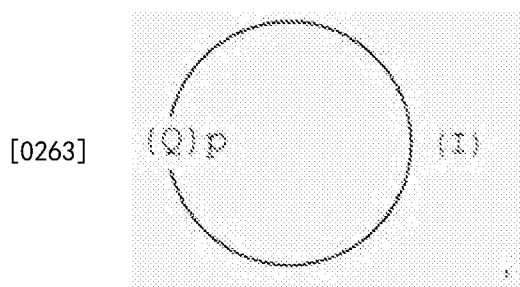
[0259] 参考W01999058634; WO A 9803625 1996; Acc. Chem. Res. 2002, 35, 782; J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5637; J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 4511; J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 899; Inorg Chem. 1992, 31, 1550; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11540; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4867; J. Am. Chem. Soc. 2003,

125, 12379; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2505。

[0260] Me₃-TACN和相关化合物

[0261] 用于所述方法的更优选的过渡金属催化剂记载于EP 0458397和W006/125517中；这两篇专利都公开了1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me₃-TACN) 锰作为络合物形式的相关化合物的用途。MnMe₃-TACN的PF₆-配体已经以洗衣洗涤剂粉末和洗盘片市售。优选的是Me₃-TACN的预形成的过渡金属和相关化合物为盐形式，从而其具有在20℃下至少50 g/l的水溶解度。优选的盐为那些氯化物、乙酸盐、硫酸盐和硝酸盐。最优选的是乙酸盐和硫酸盐。

[0262] 所述催化剂最优选为Mn II-V 过渡金属催化剂的单核或双核络合物，式(I)的过渡金属催化剂的配体：



[0265] p为3；

[0266] R独立地选自：氢，C1-C6-烷基，C₂OH，C₁COOH，和吡啶-2-基甲基或一个R通过亚乙基桥连接至另一-Q的N；

[0267] R₁，R₂，R₃，和R₄独立地选自：H，C1-C4-烷基，和C1-C4-烷基羟基。

[0268] R优选独立地选自：氢，CH₃，C₂H₅，CH₂CH₂OH和CH₂COOH。

[0269] R，R₁，R₂，R₃，和R₄优选地独立地选自：H和Me。

[0270] 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me₃-TACN)和1,2,-双-(4,7,-二甲基-1,4,7,-三氮杂环壬-1-基)-乙烷(Me₄-DTNE)是最优选的。

[0271] 当使用络合物Me₃-TACN的预形成的过渡金属时，优选的是其用于碳酸盐缓冲剂。

[0272] 聚合物

[0273] 本发明的实施方案可以使用一种或多种聚合物。实例为羧甲基纤维素、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯基咪唑)、聚羧酸盐如聚丙烯酸盐、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物。

[0274] 现代洗涤剂组合物通常使用所谓的‘染料递送抑制剂’类聚合物。这些物质阻止染料迁移，尤其是在长时间浸泡期间。任何合适的染料递送抑制剂可以根据本发明使用。通常，此类染料递送抑制剂包括聚(乙烯基吡咯烷酮)聚合物、多胺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、和其混合物。

[0275] 优选含氮染料结合的DTI聚合物。在环胺的这些聚合物和共聚物中，如优选(乙烯基吡咯烷酮和/或乙烯基咪唑)。

[0276] 适合在本文中使用的多胺N-氧化物聚合物含有具有以下结构式的单元：R-A_x-P；

其中P为可以连接N-O基团的可聚合单元或N-O基团可以形成可聚合的单元的一部分；A为以下结构之一： $-\text{NC}(\text{O})-$ ， $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{O}-$ ， $-\text{N}=\text{x}$ ；x为0或1；和R为可以连接N-O基团的氮的脂族基团、乙氧基化脂族基团、芳族基团、杂环基团或脂环基团或其组合或N-O基团为这些基团的一部分，或该N-O基团可以与这两个单元连接。

[0277] 优选的多胺N-氧化物为其中R为杂环基如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶和它们的衍生物的那些。

[0278] 所述N-O基团可以由以下通式表示： $\text{N}(\text{O})(\text{R}')_{0-3}$ ，或 $=\text{N}(\text{O})(\text{R}')_{0-1}$ ，其中各R'独立地表示脂族基团、芳族基团、杂环基团或脂环基团或它们的组合；所述N-O基团的氮可以被连接或形成任何上述基团的一部分。所述多胺N-氧化物的胺氧化物单元具有 $\text{pK}_a < 10$ ，优选 $\text{pK}_a < 7$ ，更优选 $\text{pK}_a < 6$ 。

[0279] 可以使用任何聚合物主链，条件是所形成的胺氧化物聚合物为水溶性的并且具有染料递送抑制性。合适的聚合主链的实例为聚乙烯基类、聚亚烷基类、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸盐和其混合物。这些聚合物包括无规或嵌段共聚物，其中一个单体类型为胺N-氧化物，另一个单体类型为N-氧化物。所述胺N-氧化物聚合物的胺与胺N-氧化物的比例通常为10:1至1:1,000,000。然而，存在于所述多胺氧化物聚合物中的胺氧化物基团的数目可以根据适当的共聚或根据合适的N-氧化程度而不同。可以以基本上任何程度的聚合获得所述多胺氧化物。通常平均分子量为500至1,000,000；更优选1,000至500,000；最优选5,000至100,000。这种优选类型的材料在本文中称为“PVNO”。优选的多胺N-氧化物为平均分子量为约50,000且胺与胺N-氧化物比例为约1:4的聚(4-乙烯基吡啶-N-氧化物)。

[0280] 还优选N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑聚合物的共聚物(作为一种类型，称为“PVPVI”)。优选地，所述PVPVI的平均分子量为5,000至1,000,000，更优选5,000至200,000，最优选10,000至20,000，如在Barth，等人，*Chemical Analysis*，卷113。“Modern Methods of Polymer Characterization”中记载的通过光散射测定的。所述优选的PVPVI共聚物的通常的N-乙烯基咪唑与N-乙烯基吡咯烷酮的摩尔比为1:1至0.2:1，更优选0.8:1至0.3:1，最优选0.6:1至0.4:1。这些共聚物可以为线性或支化的。合适的PVPVI聚合物包括Sokalan^(TM) HP56，可商购自BASF，Ludwigshafen，德国。

[0281] 作为染料递送抑制剂的其他优选的是平均分子量为约5,000至约400,000，优选约5,000至约2000,000，和更优选约5,000至约50,000的聚乙烯基吡咯烷酮聚合物(“PVP”)。PVP类例如公开于EP-A-262,897和EP-A-256,696中。合适的PVP聚合物包括Sokalan^(TM) HP50，可商购自BASF。含有PVP的组合物还可以包含平均分子量为约500至约100,000，优选约1,000至约10,000的聚乙二醇(“PEG”)。优选地，基于ppm 的在洗涤溶液中提供的PEG与PVP的比例为约2:1至约50:1，更优选约3:1至约10:1。

[0282] 其他合适的作为染料递送抑制剂的是改性聚亚乙基亚胺聚合物类型的那些，如例如在W0-A-0005334中公开的。这些改性的聚亚乙基亚胺聚合物是水溶性的或可分散的改性多胺。改性的多胺还公开于US-A-4,548,744；US-A-4,597,898；US-A-4,877,896；US-A-4,891,160；US-A-4,976,879；US-A-5,415,807；GB-A-1,537,288；GB-A-1,498,520；DE-A-28 29022；和JP-A-06313271中。

[0283] 优选地，根据本发明的组合物包含选自如下的染料递送抑制剂：聚乙烯基吡啶N-氧化物(PVNO)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪

唑共聚物(PVPVI)、它们的共聚物、和其混合物。

[0284] 根据本发明的组合物中的染料递送抑制剂的量为该组合物的0.01至10 重量%,优选0.02至5重量%,更优选0.03至2重量%。理解为所述染料递送抑制剂通过阻止染料从有色制品迁移至白色制品而有助于保持白度。

[0285] 在洗衣组合物中使用的其他聚合物包括去垢、防灰和防再沉积聚合物以及改善粉末性质的聚合物。

[0286] 聚合分散剂可以有利地用于本文中的组合物中,特别是在层状硅酸盐助洗剂的存在下。合适的聚合分散剂包括聚羧酸盐和聚乙二醇类,不过也可以使用其他本领域已知的物质。

[0287] 还据信当通过晶体生长抑制、特别是去垢、胶溶和防再沉积与其他助洗剂(包括低分子量聚羧酸盐)组合使用时,聚合分散剂提高总体洗涤剂助洗剂性能。

[0288] 可以通过使合适的饱和单体聚合或共聚制备的聚羧酸盐材料优选以其酸形式混合。可以聚合形成合适的聚羧酸盐的不饱和的单体酸包括丙烯酸、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。在本文的聚羧酸盐中存在的不含羧酸根的单体片段如乙烯甲基醚、苯乙烯、乙烯等是合适的,条件是此类片段不构成多于该聚合物的超过约40重量%。

[0289] 特别合适的聚羧酸盐可以衍生自丙烯酸。可以用于本文的此类基于丙烯酸的聚合物为聚合的丙烯酸的水溶性盐。酸形式的此类聚合物的平均分子量优选为约2,000至10,000,更优选约4,000至7,000和最优选约4,000至5,000。此类丙烯酸聚合物的水溶性盐可以包括例如碱金属盐、铵盐和取代的铵盐。这种类型的溶解性聚合物是已知材料。已经例如在1967年3月7日授予Diehl的美国专利No. 3,308,067中公开了这类聚丙烯酸盐在洗涤剂组合物中的用途。在本发明中,优选的聚羧酸盐为聚丙烯酸钠。

[0290] 基于丙烯酸/马来酸的共聚物也可以用作所述分散/防再沉积试剂的优选组分。此类材料包括丙烯酸和马来酸的共聚物的水溶性盐。酸形式的此类共聚物的平均分子量优选为约2,000至100,000,更优选约5,000至75,000,最优选约7,000至65,000。在此类共聚物中丙烯酸根与马来酸根片段的比例通常为约30:1至约1:1,更优选约10:1至2:1。此类丙烯酸/马来酸共聚物的水溶性盐可以包括例如碱金属盐、铵盐和取代的铵盐。此类溶解性聚丙烯酸盐/马来酸盐共聚物是1982年12月15日公开的在欧洲专利申请No. 66915中和1986年9月3日公开的EP 193,360中记载的已知材料,其中也记载了包含羟丙基丙烯酸盐的此类聚合物。其他有用的分散剂包括马来酸/丙烯酸/乙烯醇三元共聚物。此类材料还公开于EP 193,360中,包括例如丙烯酸/马来酸/乙烯醇的45/45/10三元共聚物。

[0291] 聚乙二醇(PEG)可以展现出分散剂性能并充当去粘土-防再沉积试剂。用于此目的的典型的分子量范围为约500至约100,000,优选约1,000至约50,000,更优选约3,000至约10,000。也可以使用聚天冬氨酸盐和聚谷氨酸盐分散剂。分散剂如聚天冬氨酸盐优选具有约10,000的平均分子量。

[0292] 本领域技术人员已知的任何聚合去垢剂都可以任选用于根据本发明的组合物中。聚合去垢剂的特征在于具有亲水性片段以使疏水性纤维如聚酯和尼龙的表面亲水和疏水性片段以在疏水性纤维上沉积,并通过完成洗涤和漂洗周期与其保持粘附,并因此充当亲水性片段的锚(anchor)。这样可以使采用去垢剂处理之后产生的污渍在以后的洗涤过程中

更容易地清洁。

[0293] 通常,所述去垢聚合物会包含芳族二元羧酸和烷撑二醇的聚合物(包括含有聚烷撑二醇的聚合物)。

[0294] 可以在本文中使用的聚合去垢剂尤其包括那些具有如下物质的去垢剂:

[0295] (a) 基本上由以下构成的一种或多种非离子型亲水性组分:

[0296] (i) 聚合度为至少2的聚氧基亚乙基片段,

[0297] 或

[0298] (ii) 聚合度为2至10的氧基亚丙基或聚氧基亚丙基片段,其中所述亲水性片段不包含任何氧基亚丙基单元,除非其在每一端都通过醚键键合至相邻基团,或

[0299] (iii) 包含氧基亚乙基和1至约30个氧基亚丙基单元的氧基亚烷基的混合物,其中所述混合物包含足够量的氧基亚乙基单元从而在去垢剂沉积在这样的表面上之后使亲水性组分具有足够大以提高常规聚酯合成纤维表面的亲水度的亲水度,所述亲水性片段优选包含至少约25%的氧基亚乙基单元,更优选特别对于此类组分具有约20至30个氧基亚丙基单元,至少约50%氧基亚乙基单元;或

[0300] (b) 一种或多种疏水性组分,其包含:

[0301] (i) C_3 氧基亚烷基对苯二甲酸酯片段,其中如果所述疏水性组分还包含氧基亚乙基对苯二甲酸酯,则氧基亚乙基对苯二甲酸酯: C_3 氧基亚烷基对苯二甲酸酯单元的比例为约2:1或更低,

[0302] (ii) C_4 - C_6 亚烷基或氧基亚 C_4 - C_6 烷基片段、或其中的混合物,

[0303] (iii) 聚合度为至少2的聚(乙烯基酯)片段, 优选聚乙酸乙烯酯),或 (iv) C_1 - C_4 烷基醚或 C_4 羟基烷基醚取代基,或其中的混合物,其中所述取代基以 C_1 - C_4 烷基醚或 C_4 羟基烷基醚纤维素衍生物或其中的混合物的形式存在,并且此类纤维素衍生物为两性的,从而它们具有足够含量的 C_1 - C_4 烷基醚和/或 C_4 羟基烷基醚单元以沉积在常规聚酯合成纤维表面上并一旦粘附在此类常规的合成纤维表面上则保持足够含量的羟基以增大纤维表面的亲水度,或(a)和(b)的组合。

[0304] 通常,(a) (i)的聚氧基亚乙基片段的聚合度为约200,不过可以使用更高含量,优选3至约150,更优选6至约100。合适的氧基亚 C_4 - C_6 烷基疏水性片段包括但不限于聚合去垢剂的端部,如 $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O-$,其中 M为钠并且n为4-6的整数,如1988年1月26日授予Gosselink的美国专利No. 4,721,580中公开的。

[0305] 可用于本发明的聚合去垢剂还包括纤维素衍生物如羟基醚纤维素聚合物、对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸丙二醇酯与聚环氧乙烷或聚环氧丙烷对苯二甲酸酯的共聚嵌段等。此类试剂是可商购的并包括纤维素的羟基醚如METHOCEL (Dow)。在本文中使用的纤维素去垢剂还包括选自 C_1 - C_4 烷基和 C_4 羟基烷基纤维素的那些;参见1976年12月28日授予Nicol等人的美国专利No. 4,000,093。

[0306] 特征在于聚(乙烯酯)疏水性片段的去垢剂包括聚(乙烯酯)例如 C_1 - C_6 乙烯酯的接枝共聚物,优选接枝到聚环氧烷主链如聚环氧乙烷主链上的聚(乙酸乙烯酯)。参见1987年4月22日公开的Kud等人的欧洲专利申请0 219 048。可商购的这类去垢剂包括SOKALAN类型的材料,例如SOKALAN HP-22,可购自BASF (West Germany)。

[0307] 一种类型的优选去垢剂为具有对苯二甲酸乙二醇酯和聚环氧乙烷(PEO)对苯二甲

酸酯的无规片段的共聚物。这种聚合去垢剂的分子量为约25,000至约55,000的范围。参见1976年5月25日授予Hays的美国专利No. 3,959,230和1975年7月8日授予Basadur的美国专利No. 3,893,929。

[0308] 另一优选的聚合去垢剂为具有对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的聚酯,其含有10-15重量%的对苯二甲酸乙二醇酯单元和90-80重量%聚对苯二甲酸氧基亚乙基酯单元(衍生自平均分子量300-5,000的聚氧基亚乙基二醇)。这种聚合物的实例包括可商购的材料ZELCON 5126 (来自DuPont)和MILEASE T (来自ICI)。还参见1987年10月27日授予Gosselink的美国专利No. 4,702,857。

[0309] 另一优选的聚合物去垢剂为基本上线性的酯低聚物的磺酸化产物,所述低聚物由对苯二甲酰基和氧化烯氧基重复单元的低聚酯主链和共价连接至该主链的端基构成。这些去垢剂全面地在1990年11月4日授予J. J. Scheibel和E. P. Gosselink的美国专利No. 4,968,451中。其他合适的聚合物去垢剂包括1987年12月8日授予Gosselink等人的美国专利No. 4,711,730的对苯二甲酸聚酯、1988年1月26日授予Gosselink的美国专利No. 4,721,580的阴离子封端的低聚酯、和1987年10月27日授予Gosselink的美国专利No. 4,702,857的嵌段聚酯低聚物化合物。

[0310] 优选的聚合物去垢剂还包括1989年10月31日授予Maldonado等人的美国专利No. 4,877,896的去垢剂,该专利公开了阴离子的尤其是磺基芳酰基(sulfoaroyl)封端的对苯二甲酸酯。

[0311] 如果使用的话,去垢剂将通常占本文的去垢剂组合物的约0.01重量%至约10.0重量%,通常占约0.1重量%至约5重量%,优选约0.2重量%至约3.0重量%。

[0312] 另一优选的去垢剂为具有对苯二甲酰基单元、磺基间苯二甲酰基单元、氧基亚乙基氧基和氧基-1,2-亚丙基单元重复单元的低聚物。重复单元形成所述低聚物的主链并优选为被改性羟乙基磺酸根封端。这种类型的特别优选的去垢剂包含约一个磺基间苯二甲酰基单元、5个对苯二甲酰基单元、比例为约1.7至约1.8的氧基亚乙基氧基和氧基-1,2-亚丙基氧基单元和两个2-(2-羟基乙氧基)-乙磺酸钠的封端单元。所述去垢剂还包含以低聚物重量计约0.5%至约20%的减少结晶的稳定剂,优选选自二甲苯磺酸盐、枯烯磺酸盐、甲苯磺酸盐、和其混合物。

[0313] 据信沉积在布料上的那些聚合物作为其活性的一部分可以有助于在光漂白剂存在下生成的芳香剂组分和/或存在的其他芳香剂组分的保留。

[0314] 也可以使用其他类型的聚合物沉积助剂。这些物质包括阳离子型聚合物沉积助剂。合适的阳离子型聚合物沉积助剂包括阳离子型瓜胶聚合物如Jaguar (来自Rhone Poulenc), 阳离子型纤维素衍生物如Celquats (来自National Starch), Flocaid (来自National Starch), 阳离子型马铃薯淀粉如SoftGel (来自Aralose), 阳离子型聚丙烯酰胺类如PCG (来自Allied Colloids)。在所述组合物中不存在任何其他阳离子型材料的情况下,阳离子聚合物助剂是特别优选的。

[0315] 具有胺基的聚合物是优选的,尤其是多胺聚合物,因为据信这些物质可以可逆地与有气味的醛反应并保持它们在织物上较长时间。

[0316] 其他组分

[0317] 用于本发明方法中的组合物可以作为待用的添加剂与分开的洗涤剂产物一起配

制。然而,在优选的实施方案中,用于本发明的方法中的组合物还包含一种或多种表面活性剂和/或任选其他成分,从而所述组合物完全充当洗衣清洁和/或护理组合物。本发明组合物可以为干固体或液体形式。所述组合物可以为在使用前待稀释、再水合和/或溶解于溶剂包括水中的浓缩物。所述组合物还可以为即用(使用中)的组合物。

[0318] 本发明适合用于工业或家用织物洗涤组合物、织物调理组合物和用于洗涤和调理织物的组合物(所谓的洗涤调理剂组合物)中。本发明还可以应用于工业或家用非洗涤剂基织物护理组合物,例如喷涂组合物。

[0319] 根据本发明的织物洗涤组合物可以为任何合适的形式,例如粉末状、片状粉末、液体或固体洗涤剂条。

[0320] 如下讨论其他考虑的成分,包括表面活性剂、助水溶物、防腐剂、填料、助洗剂、络合剂、稳定剂、芳香剂本身、其他常规洗涤剂成分、或其一种或多种的组合。所述组合物还可以包含其他常规洗涤剂成分,如例如织物调理剂包括粘土、增泡剂、抑泡剂(防沫剂)、防腐剂、抗微生物剂或酶抑制剂。

[0321] 表面活性剂

[0322] 本发明的实施方案优选使用织物洗涤洗涤剂材料,其选自非皂阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、皂、两性型表面活性剂、两性离子型表面活性剂、和其混合物。

[0323] 适合用于家用或工业自动化织物洗涤机的洗涤剂组合物通常含有阴离子型非皂表面活性剂或非离子型表面活性剂、或这两种的适当比例的组合,如本领域技术人员已知的,任选与皂一起。

[0324] 很多合适的洗涤剂活性化合物可获自并充分记载于文献例如“Surface-Active Agents and Detergents”, 卷I和II, Schwartz, Perry & Berch中。

[0325] 所述表面活性剂可以0.1重量%至60重量%的含量存在于所述组合物中。

[0326] 合适的阴离子型表面活性剂是本领域技术人员所熟知的并包括烷基苯磺酸盐、伯和仲烷基硫酸盐、特别是C₈-C₁₅伯烷基硫酸盐;烷基醚硫酸盐;烯烴磺酸盐;烷基二甲苯磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐;醚羧酸盐、羟乙基磺酸盐;肌氨酸盐;脂肪酸酯磺酸盐和其混合物。通常优选钠盐。当包含在其中时,所述组合物通常含有基于织物处理组合物计约1%至约50%, 优选10 wt%-40 wt%的阴离子型表面活性剂,例如线性烷基苯磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐、烷基硫酸盐(脂肪醇硫酸盐)、醇乙氧基硫酸盐、仲烷磺酸盐、 α -磺基脂肪酸甲酯、烷基-或烯基琥珀酸或皂。优选的表面活性剂为烷基醚硫酸盐和烷氧基化烷基非离子型表面活性剂与烷基磺酸盐或烷基醚硫酸盐的共混物。

[0327] 优选的烷基醚硫酸盐为C₈-C₁₅ 烷基并具有2-10 mol的乙氧基化物。优选的烷基硫酸盐为烷基苯磺酸盐,特别是烷基链长为C₈-C₁₅的线性烷基苯磺酸盐。阴离子型表面活性剂的抗衡离子通常为钠,不过可以使用其他抗衡离子如TEA或铵。合适的阴离子型表面活性剂材料可在市场上作为来自Clariant的‘Genapol’™获得。

[0328] 非离子型表面活性剂也是本领域技术人员所熟知的,并包括伯和仲醇乙氧基化物,特别是用每mol醇平均1至20 mol环氧乙烷乙氧基化的C₈-C₂₀脂族醇,更特别是用每mol醇平均1至10 mol环氧乙烷乙氧基化的C₁₀-C₁₅伯和仲脂族醇。非乙氧基化非离子型表面活性剂包括烷基聚葡萄糖苷、甘油单醚和多羟基酰胺(葡萄糖酰胺)。可以使用非离子型表面活性剂的混合物。当包含在其中时,所述组合物通常含有约0.2%至约40%, 优选1至20 wt%, 更

优选5至15 wt%的非离子型表面活性剂,如醇乙氧基化物、壬基酚乙氧基化物、烷基聚葡萄糖苷、烷基二甲基氧化胺、乙氧基化脂肪酸单乙醇酰胺、脂肪酸单乙醇酰胺、多羟基烷基脂肪酸酰胺、或葡萄糖胺的N-酰基N-烷基衍生物 (“葡萄糖酰胺”)。

[0329] 可以使用的非离子型表面活性剂包括伯和仲醇乙氧基化物,尤其是用每mol醇平均1至35 mol环氧乙烷乙氧基化的C₈-C₂₀脂族醇,更特别是用每mol醇平均1至10 mol环氧乙烷乙氧基化的C₁₀-C₁₅伯和仲脂族醇。

[0330] 可以使用高含量的表面活性剂(至多几乎100%),但在制剂中只能为助洗剂和其他组分留下很小空间,并可能导致需要特殊处理的粘性产物。

[0331] 助水溶物

[0332] 术语“助水溶物”通常是指具有增大某些微溶性有机化合物的溶解度,优选水溶解度的能力的化合物,其可以包括染料、光漂白剂、荧光剂和/或phobleaches。助水溶物优选存在于本发明的实施方案中。

[0333] 助水溶物的实例包括二甲苯磺酸钠, SCM。

[0334] 溶剂

[0335] 用于本发明方法中的组合物可以包含溶剂如水或有机溶剂如异丙醇或二醇醚。溶剂通常存在于液体或凝胶组合物中。

[0336] 金属螯合剂

[0337] 用于本发明方法中的或以其他方式实施本发明的组合物可以含有金属螯合剂,如碳酸盐、碳酸氢盐和倍半碳酸盐。所述金属螯合剂可以为漂白稳定剂(即重金属多价螯合剂)。合适的金属螯合剂包括乙二胺四乙酸盐(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸盐(DTPA)、乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、和聚磷酸盐如Dequests (商标)、乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DETPMP)。

[0338] 助洗剂或络合剂

[0339] 合适的助洗剂材料可以选自1) 钙多价螯合剂材料,2) 沉积材料,3) 钙离子交换材料和4) 其混合物。

[0340] 钙多价螯合剂助洗剂材料的实例包括聚磷酸金属盐,如三聚磷酸钠和有机多价螯合剂,如亚乙基二胺四乙酸。

[0341] 沉积助洗剂材料的实例包括正磷酸钠和碳酸钠。

[0342] 钙离子交换助洗剂材料的实例包括各种类型的水不溶性结晶或非晶铝硅酸盐,沸石的铝硅酸盐为最熟知的代表,例如沸石A, 沸石B (还称为沸石P), 沸石C, 沸石X, 沸石Y和沸石P-型,如EP-A-0,384,070中所述。

[0343] 所述组合物还可以包含0-65 %的助洗剂或络合剂,如乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺-五乙酸、烷基-或烯基琥珀酸、次氨基三乙酸或下述其他助洗剂。很多助洗剂还为凭借其络合金属离子的能力的漂白-稳定剂。

[0344] 当存在助洗剂时,所述组合物可以适当地含有小于20%wt,优选小于10重量%,最优选小于10%wt的洗涤助洗剂。

[0345] 所述组合物可以包含作为助洗剂的结晶铝硅酸盐,优选碱金属铝硅酸盐,更优选铝硅酸钠。其通常以小于15%w的含量存在。铝硅酸盐是具有以下通式的材料:

[0346] $0.8-1.5 \text{ M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.8-6 \text{ SiO}_2$

[0347] 其中M为单价阳离子,优选钠。这些材料含有一些结合水并需要具有至少50 mg CaO/g的钙离子交换能力。优选的铝硅酸钠在上式中含有1.5-3.5 SiO₂单元。它们可以通过硅酸钠和铝酸钠之间的反应容易地制备,如文献中充分记载的。表面活性剂与铝硅酸盐(在存在的情况下)的比例优选为大于5:2,更优选大于3:1。

[0348] 或者,或除了铝硅酸盐助洗剂之外,可以使用磷酸盐助洗剂。在本领域中,术语“磷酸盐”包括二磷酸盐、三磷酸盐和麟酸盐类。其他形式的助洗剂包括硅酸盐,如溶解性硅酸盐、偏硅酸盐、层状硅酸盐(例如来自Hoechst的SKS-6)。

[0349] 对于低成本制剂,可以使用碳酸盐(包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐)和/或柠檬酸盐作为助洗剂。液体组合物中通常不含沉积和离子交换助洗剂。

[0350] 酶

[0351] 一种或多种酶可以当实施本发明方法时存在于组合物中,或存在于根据本发明的组合中。如上所述,酶可以为氢过氧化物转化成有气味的物质的工具。然而,也可以存在相同或不同的酶以帮助清洁。

[0352] 特别考虑的酶包括蛋白酶、 α -淀粉酶、纤维素酶、脂酶、过氧化物酶/氧化酶、果胶裂解酶、和甘露聚糖酶、或其混合物。

[0353] 合适的脂酶包括细菌或真菌来源的那些。包括化学改性或蛋白工程突变体。可用的脂酶的实例包括来自腐质霉属(*Humicola*) (同义嗜热真菌属(*Thermomyces*)), 例如来自柔毛腐质霉(*H. lanuginosa*) (绵毛嗜热丝孢菌(*T. lanuginosus*))的脂酶,如EP 258 068和EP 305 216中记载的,或来自特异腐质霉(*H. insolens*),如WO 96/13580中记载的,假单胞菌(*Pseudomonas*)脂酶,例如来自产碱假单胞菌(*P. alcaligenes*)或类产碱假单胞菌(*P. pseudoalcaligenes*) (EP 218 272), 洋葱假单胞菌(*P. cepacia*) (EP 331 376), 施氏假单胞菌(*P. stutzeri*) (GB 1,372,034), 荧光假单胞菌(*P. fluorescens*), 假单胞菌属菌株SD 705 (WO 95/06720和WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), 芽孢杆菌属(*Bacillus*)脂酶,例如来自枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*) (Dartois等人, (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), 嗜热脂肪芽孢杆菌(*B. stearothermophilus*) (JP 64/744992)或短小芽孢杆菌(*B. pumilus*) (WO 91/16422)。

[0354] 其他实例为脂酶变体,如记载于WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079和WO 97/07202中的那些。

[0355] 优选的可商购脂酶包括Lipolase™和Lipolase Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S)。

[0356] 本发明方法可以在按照EC 3.1.1.4 和/或EC 3.1.1.32分类的磷脂酶存在下进行。如本文所使用的,术语磷脂酶为对磷脂具有活性的酶。磷脂,如卵磷脂或磷脂酰胆碱,由在外(sn-1)和中间(sn-2)位置用两个脂肪酸酯化的和在第三个位置用磷酸酯化的甘油构成;磷酸转而可以酯化成氨基醇。磷脂酶为参与磷脂水解的酶。可以区分几种类型的磷脂酶活性,包括水解一个脂肪酰基(分别在sn-1和sn-2位)形成溶血磷脂的磷脂酶A₁和A₂;和可以在溶血磷脂中水解其余脂肪酰基的溶血磷脂酶(或磷脂酶B)。磷脂酶C和磷脂酶D(磷酸二酯酶)分别释放二酰基甘油或磷脂酸。

[0357] 所述酶和香料前体可以显示出一些相互作用,并应该被选择以使该相互作用是非

负面的。一些负面相互作用可以通过包封酶和香料前体的任一个和/或该产品内的其他隔离体(segregation)而避免。

[0358] 合适的蛋白酶包括动物、植物或微生物来源的那些。优选微生物来源。包括化学改性或蛋白工程突变体。所述蛋白酶可以是丝氨酸蛋白酶或金属合蛋白酶(metallo protease), 优选碱性微生物蛋白酶或胰蛋白酶类蛋白酶。优选的可商购蛋白酶包括 Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™, and Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect Oxp™, FN2™ 和 FN3™ (Genencor International Inc.)。

[0359] 本发明的方法可以在EC 3.1.1.74中分类的角质酶的存在下进行。根据本发明使用的角质酶可以为任何来源。优选地, 角质酶为微生物来源, 特别是细菌来源、真菌来源或酵母来源。

[0360] 合适的淀粉酶(α 和/或 β)包括细菌或真菌来源的那些。包括化学改性或蛋白工程突变体。淀粉酶包括例如获自芽孢杆菌属(*Bacillus*), 例如在GB 1,296,839中更详细描述的特定制株地衣芽孢杆菌(*B. licheniformis*), 或在WO 95/026397或WO 00/060060中公开的芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.)菌株的 α -淀粉酶。可商购的淀粉酶为Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ and BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ 和 Purastar™ (来自Genencor International Inc.)。

[0361] 合适的纤维素酶包括细菌或真菌来源的那些。包括化学改性或蛋白工程突变体。合适的纤维素酶包括来自芽孢杆菌属(*Bacillus*)、假单胞菌(*Pseudomonas*)、腐质霉属(*Humicola*)、镰刀菌属(*Fusarium*)、梭孢壳属(*Thielavia*)、支顶孢属(*Acremonium*)的纤维素酶, 例如公开于US 4,435,307, US 5,648,263, US 5,691,178, US 5,776,757, WO 89/09259, WO 96/029397, 和WO 98/012307中的产自特异腐质霉(*Humicola insolens*)、土生梭孢壳菌(*Thielavia terrestris*)、嗜热毁丝霉(*Myceliophthora thermophila*)、和尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)的真菌纤维素酶。可商购的纤维素酶包括Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ 和 Puradax HA™ (Genencor International Inc.), 和KAC-500(B)™ (Kao Corporation)。

[0362] 合适的过氧化物酶/氧化酶包括植物、细菌或真菌来源的那些。包括化学改性或蛋白工程突变体。有用的过氧化物酶的实例包括来自鬼伞属(*Coprinus*), 例如来自灰盖鬼伞(*C. cinereus*)和其变体的过氧化物酶, 如WO 93/24618, WO 95/10602, 和WO 98/15257中公开的那些。可商购的过氧化物酶包括Guardzyme™ 和 Novozym™ 51004 (Novozymes A/S)。

[0363] 酶稳定剂

[0364] 存在于所述组合物中的和实施所述方法时的任何酶都可以使用常规稳定剂例如多元醇如丙二醇或甘油、糖或糖醇、乳酸、硼酸、或硼酸衍生物, 例如芳族硼酸酯或苯基硼酸衍生物如4-甲酰基苯基硼酸来稳定, 所述组合物可以按照例如WO 92/19709和WO 92/19708中记载的配制。

[0365] 应该注意到, 可以存在上述酶以帮助清洁并充当所述氢过氧化物分解的催化剂。

[0366] 芳香剂本身

[0367] 本发明的实施方案有利地还包含某种芳香剂本身或具有在所述方法步骤中存在的附加芳香剂。所述芳香剂的有用组分包括天然和合成来源的材料。它们包括单一化合物和混合物。此类组分的特定实例可以在当下文献例如在Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, CRC出版社;M. B. Jacobs的Van Nostrand编著的Synthetic Food Adjuncts, 1947;或S. Arctander的Perfume and Flavor Chemicals 1969, Montclair, N.J. (USA)中找到。这些物质是香化的、香味的、和/或芳香的消费产品的,即给予常规香化的或香味的消费产品气味和/或香味的或味道、或改性所述消费产品的气味和/或味道的领域中的技术人员熟知的。

[0368] 对于上下文中的芳香剂,其不仅是指全配制的产品香料,还指该香料的选定组分,特别是倾向于消失的那些,如所谓的‘头香’。

[0369] 头香是Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955])定义的。熟知的头香实例包括柑橘油、芳樟醇、乙酸芳樟酯、薰衣草、二氢月桂烯醇、玫瑰醚和顺式-3-己醇。头香通常包含15-25%wt的芳香剂组合物并在含有增大含量的头香的本发明的那些实施方案中,认为至少20%wt会存在于胶囊内。

[0370] 可以包封一部分或全部芳香剂或香料前体,包封有利的典型芳香剂组分包括具有相对低沸点的那些,优选具有低于300,优选100-250℃的沸点的那些和可以产生此类组分的香料前体。

[0371] 还有利的是包封具有低Log P(即会分配到水中的那些),优选具有小于3.0的Log P的芳香剂组分。具有相对低沸点和相对低Log P的这些材料称为“延迟释放”芳香剂成分并包括以下材料:

[0372] 己酸烯丙酯、乙酸戊酯、丙酸戊酯、大茴香醛、苯甲醚、苯甲醛、乙酸苄酯、苄基丙酮、苄醇、甲酸苄酯、异戊酸苄酯、丙酸苄酯、 β γ 己烯醇、樟脑胶、左旋香芹酮、d-香芹酮、肉桂醇、甲酸肉桂酯、顺式茉莉酮、乙酸顺式-3-己烯酯、茴香甲醇、Cyclal C、二甲基苄基甲醇、二甲基苄基甲醇乙酸酯、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙基戊基酮、苯甲酸乙酯、丁酸乙酯、乙基己基酮、乙酸乙基苄酯、桉油精、丁子香酚、乙酸葑酯、Flor Acetate (三环癸烯基乙酸酯), Frutene (三环癸烯基丙酸酯)、香叶醇、己烯醇、乙酸己烯酯、乙酸己酯、甲酸己酯、羟基异丙苯、羟基香茅醛、二氢茛酮、异戊醇、异薄荷酮、乙酸异胡薄荷酯、异喹诺酮、女贞醛、芳樟醇、氧化芳樟醇、甲酸里哪酯、薄荷酮、薄荷基乙酰苯、甲基戊基酮、邻氨基苯甲酸甲酯、苯甲酸甲酯、乙酸甲基苄酯、甲基丁子香酚、甲基庚烯酮、甲基庚炔碳酸酯、甲基庚基酮、甲基己基酮、甲基苄基甲基乙酸酯、水杨酸甲酯、甲基-N-甲基邻氨基苯甲酸酯、橙花醇、辛内酯、辛醇、对甲酚、对甲酚甲醚、对甲氧基乙酰苯、对甲基乙酰苯、苯氧基乙醇、苯乙醛、乙酸苄基乙酯、苄基乙醇、苄基乙基二甲基甲醇、乙酸异戊二烯酯、硼酸丙酯、长叶薄荷酮、玫瑰醚、黄樟油精、4-松油醇、 α -松油醇、和/或锰红柱石。

[0373] 在制剂中存在多种芳香剂组分是平常的。在本发明的组合物中,认为在所述芳香剂中存在的上文提供的延迟释放的芳香剂的列表中存在四种或更多种、优选五种或更多种、更优选六种或更多种或甚至七种或更多种不同的芳香剂组分。

[0374] 本发明可以采用的另一组芳香剂为所谓的‘香薰’材料。这些包括也用于香水的很多组分,包括精油组分如快乐鼠尾草、桉树、天竺葵、薰衣草、Mace Extract、橙花油、肉豆蔻、绿薄荷、香堇菜叶和缬草属织物。凭借本发明,这些材料可以递送至将被穿着或以另外

的方式与人体接触的织物制品(如手帕和床亚麻布)。

[0375] 为了使本发明进一步被理解,下文将参照以下实施例描述。

实施例

[0376] 皮脂监测器

[0377] 将人工玷污的测试织物用于确定洗涤剂的清洁性能和洗涤方法。

[0378] 以下实施例使用来自Centre for Testmaterials B.V的标准棉皮脂监测器。所述皮脂监测器为CS-32-033 (具有炭黑的皮脂Bey)和CS-30-002 (皮脂Bey)。这些监测器为15x15 cm,重量为用0.168g皮脂模型浸渍的约3.60g;因此0.047g/g织物或约4.7%皮脂。表1提供Bey皮脂的组成。

[0379] 表1

[0380] 根据Centre for Testmaterials B.V (Netherlands)的Bey皮脂的组成

[0381]

组分	重量%
牛油	32.8
游离脂肪酸	18.0
羊毛脂	13.8
烃混合物 (角鲨烯)	12.0
Cutina	11.6
胆固醇	3.7
脂肪酸甘油三酯	3.6

[0382] 出于这些实验的目的新鲜制备皮脂监测器并真空包装在铝箔中。在这些实验长度期间将它们保持在冰箱中以确保新鲜。在每个实验之前评价所述监测器的气味以确保没有来源于未处理的监测器的油性/脂肪腐臭恶臭。用于实验中的全部监测器最初都无味。

[0383] 洗涤步骤

[0384] 在Linitest™机中模拟所述洗涤。所述Linitest为实验室规模洗涤机(来自Heraeus)。设计该设备并制成符合国际标准测试规格的要求。其用于小规模洗涤测试,特别是当涉及低液布比时。

[0385] 在实施例中使用的Linitest模型具有40 rpm的单一旋转速度。该载体能够承装12个不锈钢容器并可以在最高达100℃的温度下操作。其20升槽和恒温的受控加热元件确保浴液达到所需温度。整个不锈钢构造确保至由齿轮电动机驱动的旋转水平载体上安装的样本容器的充分热传递。所述载体的旋转运动在连续作用下将来自所述容器一端的液体‘投向’另一端。该运动模拟机械洗涤过程。

[0386] 洗涤过程涉及以下步骤;

[0387] 1. Linitester罐中填充100 ml 自来水(Wirral Water),

[0388] 2. 在该罐中称重0.4g洗涤剂粉末(如果使用),

[0389] 3. 在该罐中称重光漂白剂溶液(量在以下表格中具体描述)。

[0390] 4. 将两个监测器片(在流动水中预湿润的)添加至所述罐。

[0391] 5. 在Linitester中置换罐,洗涤过程在需要的洗涤温度下开始45分钟。

[0392] 6. 在该洗涤阶段之后,移出监测器,用手拧,然后在内线(在实验室中采用荧光灯管照射)干燥或在天候老化仪(weather-o-meter)中干燥。如果使用洗涤剂,使监测器返回用100 ml淡水洗涤和填充的罐并在Linitest中置换进行10分钟漂洗。这一漂洗阶段重复两次。然后用手拧监测器并在线干燥或在天候老化仪中干燥。

[0393] 所使用的洗涤剂为含有和不含芳香剂的含有15 wt% LAS、30%碳酸盐、40% NaCl ± 0.4%芳香剂和剩余部分(包括微量物和方解石)的Indian Rin Advanced粉末(无染料)。

[0394] 待评价的光漂白剂包括:

[0395] ● 酸性红51 (Erythrosin B, 来自Aldrich),

[0396] ● Tinolux BMC (阴离子型15%, 四苯并四氮杂卟啉, 来自Ciba), 和,

[0397] ● Tinolux LBS (阴离子型:15%, 具有10% 6-己内酰胺的四苯并四氮杂卟啉, 来自Ciba)。

[0398] 干燥步骤

[0399] 将来自同一罐的两个监测器(相同处理)的一个在内线(on line inside)在荧光光照下干燥(至少12小时)并且第二个在天候老化仪(WOM)中干燥30分钟。WOM产生人工阳光并设定在0.33 W/m²的灯功率下在340nm波长下。相对湿度保持约20%。

[0400] 在干燥阶段之后将所述监测器存放在60 ml透明类瓶中并存放在直射阳光之外的日光下。在玻璃瓶中的监测器的储存改善其气味并对于小组成员来说更易于描述气味。

[0401] 气味描述

[0402] 通过专家小组评价瓶中的监测器和根据香水实际情况描述的气味。

[0403] 实施例1

[0404] 在该实施例中,在水(Wirral水)中在40℃下在无洗涤剂的情况下洗涤CS-32-033(具有炭黑的皮脂Bey)监测器并用AR51(酸性红51), 和Tinolux MBC处理。表2概括所得总气味,如专家小组评价的。

[0405] 表2. 在水中采用和不采用光漂白剂洗涤的皮脂监测器的气味并在线(在荧光光照下)干燥或在人工阳光下干燥。

处理	干燥方法	气味(同一天)
自氧化 (对比)	在线	轻微油性/脂肪气味, 不干净。
	w-o-m	较强油性; 煎炸油, 腐臭, 不干净
光氧化(对比 - 不存在表面活性剂)		
0.001%AR51	在线	干净, 无脂肪气味。
	w-o-m	焦糖, 甜味醛, 无油或脂肪。
0.002%AR51	在线	干净, 无脂肪, 油气味。
	w-o-m	相对强焦糖, 蜡质。
0.0005%BMC	在线	无油或脂肪气味, 也不干净
	w-o-m	富坚果味煎炸油。
0.001%BMC	在线	无气味
	w-o-m	微脂肪/油性气味, 不干净
0.002%BMC	在线	无脂肪/油性或腐臭气味, 干净。
	w-o-m	微甜焦糖气味。

[0407] 在实施例(不存在表面活性剂)中,大部分皮脂在该水洗涤之后保持在监测器上。专家小组可以容易地理解嗅觉益处。令人惊讶地,对于其中使用高含量光漂白剂强模拟阳光的那些实施例,在光漂白剂存在下的氧化将监测器的气味特征变成清洁的令人愉悦气味的特征,即使大部分皮脂存在于监测器上并且没有任何芳香剂。采用高含量的光漂白剂获得更好的结果。

[0408] 实施例2

[0409] 而且,在光漂白剂(例如玫瑰红)存在下氢过氧化物中间体的形成相对快速,该氢过氧化物中间体相对稳定,并且需要长时间段来将这些中间体破坏成有气味的分解产物。该破坏可以采用催化剂加速。

[0410] 为了示出当角鲨烯(SQ, 皮脂组分)首先在25 °C下在具有玫瑰红的d⁶-丙酮中辐照时形成的典型的氢过氧化物的稳定性。从SQ合成SQ(OOH)₆: 称重SQ (1.64 g, 0.1 M), 溶解于40mL的丙酮(含有1x10⁻⁵ M的玫瑰红作为光敏剂), 暴露于Na灯, 在5°C下冒氧气泡。在6小时之后停止处理, 并根据TLC监测, 仅有的残余物质为SQ(OOH)₆。

[0411] 在光氧化步骤之后, 蒸发介质剩下SQ(OOH)₆物质, 其然后再溶解于10 mL乙醚中。该溶液然后负载于Discovery® SPE DSC-Si硅胶管(Supelco, Bellefonte, PA)上。用另外的5 mL乙醚洗脱该管, 并收集含SQ(OOH)₆的洗脱液。在此过程中, 所述玫瑰红保持在硅胶相中。最后, 将洗脱液蒸发, 然后在-18°C下储存SQ(OOH)₆直到进一步使用。

[0412] 为了指出在较高温度下的SQ(OOH)₆的稳定性, 制备在丙酮-d₆中含有SQ(OOH)₆ (0.1 M)的溶液。然后将500 µL该溶液加入NMR管中, 并使其在恒温浴中在60°C下老化10小时的时间。在1, 3, 5, 10小时的时间段下, 采集谱图, 并监测氢过氧化物面积(4.2-6.0 p.p.m.)的变化以及在7.6-8 p.p.m.下出现的通常为醛类的任何峰。

[0413] 由Bruker Avance 300 MHz Ultrashield和所使用的软件构成的NMR波谱仪为TopSpin。在30°和32次扫描下采用脉冲进行该¹H实验。

[0414] 表3示例了结果。

[0415] 表3

[0416] 由¹H NMR监测的在d⁶-丙酮中在60°C下SQ(OOH)₆的转变。

[0417]

时间/h.	峰 p.p.m.	面积变化	时间/h.	峰 p.p.m.	在7.7 p.p.m. 下峰的出现
0	4.2-6.0	无	0	7.7	否
1	4.2-6.0	无	1	7.7	否
3	4.2-6.0	减小	3	7.7	否
5	4.2-6.0	减小	5	7.7	是
10	4.2-6.0	减小 ^a	10	7.7	是 ^b

[0418] ^a此处的峰从t=0时的相对降低为约75 %;

[0419] ^b峰从t=5时的相对增加为约200 %。

[0420] 上文示例的结果示出从角鲨烯形成的氢过氧化物在60°C下相对稳定长时间段。

[0421] 实施例3

[0422] 在该实施例中, 基于铁中心如铁(II), 特别是N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-1,1-双(吡啶-2-基)-1-氨基-乙烷 二氯化物(铁MeN₄py), 使用优选的金属离子中心催化剂以增

大氢过氧化物转变成由香料醛和其他气味物质构成的终产物的速率。

[0423] 向配备有磁力搅拌器、空气入口和出口和保持在10℃的水浴中的25 ml圆底三颈烧瓶中加入260 mg角鲨烯(来自Aldrich)、10 ml丙酮和200 μ l玫瑰红溶液(2 mg/ml)。玫瑰红(4,5,6,7-四氯-2',4',5',7'-四碘荧光素)为单线态氧光漂白剂。

[0424] 在氙灯辐射模拟日光下,在没有金属离子催化剂存在下,在整个3小时监测时间段中,空气鼓泡通过溶液。

[0425] 在第二实验中,在90分钟后加入金属离子催化剂(5 mg)。

[0426] 使用HPLC通过UV检测器在230 nm和260 nm下监测该反应,乙腈是流动相。在t=0下进行第一次HPLC测试(在玫瑰红加入之前)。通常,角鲨烯在15分钟时洗脱出峰,氢过氧化物在2-10分钟之间的时间下洗脱出峰。出于实验的目的,在开始柱流动之后,在3和5.7分钟下检测氢过氧化物峰的相对峰高的任何变化。

[0427] 为了检测已经制成的氢过氧化物,进行如上所述的第三实验(但没有金属离子催化剂存在),将在0, 1.5, 3 hr时收集的1 ml小份样品加入2 ml冰醋酸,然后加入0.2 g碘化钾。在t=0下,没有观察到颜色变化,然而在t=1.5, 和3 hr下溶液由浅黄色变为棕色,表明碘化物氧化成碘。

[0428] 表4示出采用玫瑰红的光解随后所形成的氢过氧化物在金属离子催化剂存在下分解的结果。

[0429] 表4

[0430] 角鲨烯氢过氧化物在玫瑰红和金属离子催化剂存在下的制备和分解。

[0431]

时间/h	存在的催化剂	在 t=3 min 下的相对峰高 ^c	在 t=5.7 min 下的相对峰高 ^c
0	RB ^a 无 铁 MeN4py ^b 无	0	0
1.0	RB ^a 有 铁 MeN4py ^b 无	600	2100
3.0	RB ^a 有 铁 MeN4py ^b 无	2000	2100
1.5	RB ^a 无 铁 MeN4py ^b 有	0	300

[0432] ^aRB = 玫瑰红光漂白剂;

[0433] ^b铁Me4py = 铁(II) N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-1,1-双(吡啶-2-基)-1-氨基-乙烷二氯化物;

[0434] ^c角鲨烯氢过氧化物类(SQ(OOH)_n, 其中n在1-6之间)。

[0435] 结果示出在不存在金属离子催化剂下,所述氢过氧化物类稳定至多在进行该实验的3小时。然而,在半小时内加入金属离子催化剂之后,在t=3和5.7分钟下的氢过氧化物类存在大的降低。