

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

英國(地區) 申請專利，申請日期：1997.09.09. 案號：9719009.4 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

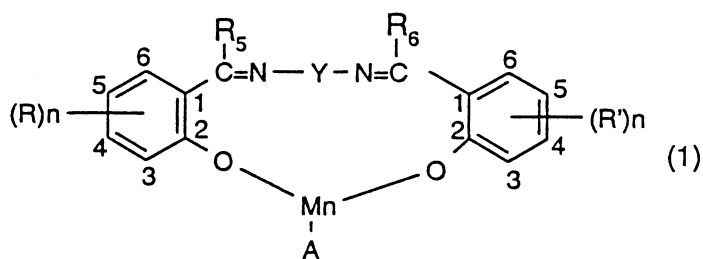
本發明係有關於一種抑制遷移染料於洗液中再吸收的方法。

習為人知地，各種不同的金屬化合物，例如錳複合物，有用於在洗滌劑中與過氧化合物，例如過硼酸鹽或過氧化物，之氧化作用中做為催化劑。亦已知者為特定之其他錳複合物在對於在洗液中之污垢或染料造成加強的漂白效果。更甚者，這些錳複合物對於棉，聚醯胺樹脂或聚酯纖維完全不耗盡，所以該複合物不會導致纖維變色的困擾。

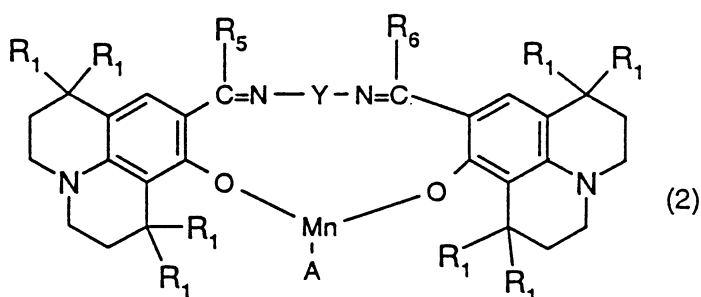
評估一個化合物使用於抑制遷移染料於洗液中再吸收所合併的一個困擾為缺乏充份的可靠和廣泛的篩選技術。此一技術已被發展而且被使用於定量染料轉移抑制效果的潛在物質。這個篩選步驟包含進行不同的測試而使其可能決定任何可能化合物於定量基礎上的有效／損害配平 (usefulness/damage balance)。一化合物之選定係依據其特定之效果，使用範圍，與最重要的系統化合物之相容性，氧需求，及其的纖維－和染料降解的潛在性。而且，該等數據的準確性可研究出結構／效應關係。當錳複合物施用至新評估技術可鑑定顯示進一步之錳複合物，其做為染料遷移抑制劑且具有極佳效應之錳複合物為相當低分子量，及於低水平加入時其效力為實質的均勻。

因此，本發明提供一種抑制遷移染料於洗液中再吸收的方法，其包含於含有過氧化物洗滌劑之洗液中導入每升洗液具有由 0.5 至 150，較佳由 1.5 至 75，尤其由 7.5 至 40 毫克，之一或多個具下式化合物

五、發明說明 (2)



或



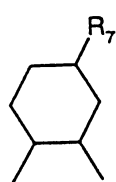
其中 n 為 1, 2 或 3 ;

A 為陰離子 ;

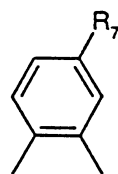
R_1 為氫或 $C_1 - C_4$ 烷基 ,

Y 為式 $-[C(R_1)_2]_m$ 之線性或分枝亞烷基 , 其中 m 為整數且範圍由 1 至 8 , 及每個 R_1 分別具有其前一個的意義 ; $-CX = CX-$ 其中 X 為羰基 , 線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基或二(線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基)胺基 ;

$-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$ 其中 R_1 具有其前一個的意義及 q 為 1, 2, 3 或 4 ; 或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基 :



或



五、發明說明 (4)

其中 R₇ 為氫，CH₂OH 或 CH₂NH₂ 或 SO₃M，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或由胺形成之陽離子，

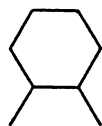
R 及 R' 分別為氰基；鹵素；羥基；OR₁ 或 COOR₁ 其中 R₁ 具有其前一個的意義；硝基；部分或完全氟化之線性或分枝 C₁-C₈ 烷基；NR₃R₄ 其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基；-N⁺R₁R₃R₄ 其中 R₁，R₃ 和 R₄ 具有其等前一個的意義，或線性或分枝 C₁-C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁，COOR₁ 或 NR₃R₄，

R₅ 及 R₆ 分別為氫；線性或分枝 C₁-C₄ 烷基；未經取代之芳基或經氰基，鹵素，OR₁ 或 COOR₁，硝基，線性或分枝 C₁-C₈ 烷基，NR₃R₄ 取代之芳基，其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基；-N⁺R₁R₃R₄ 其中 R₁，R₃ 和 R₄ 具有其等前一個的意義，或線性或分枝 C₁-C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁，COOR₁ 或 NR₃R₄，

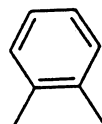
但若 R 及 R' 均為 C₁-C₄ 烷基時，每個 n 為 1。

當 Y 為 1,2-環己烯殘基時，該殘基可為其任何順式／反式立體異構物形式。

Y 較佳為式-[C(R₈)₂]₂ 其中 R₈ 為氫或甲基，-CX=CX- 其中 X 為氰基，-(CH₂)_q-NR₃-(CH₂)_q- 其中 R₃ 具有其前一個的意義及 q 為 1，2，3 或 4；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：



或



五、發明說明(4)

R 或 R' 中較佳之鹵素原子為氯，溴和氟原子。

當 n 為 1 時，R 或 R' 基較佳為分別在個別苯環的 4-位置，但排除當 R 或 R' 為硝基或 CO₂R₂ 時，R 或 R' 基較佳為在個別苯環的 5-位置。當 n 為 2 時，R 或 R' 基較佳為分別在個別苯環的 4,6-位置，但排除當 R 或 R' 為硝基或 CO₂R₂ 時，R 或 R' 基較佳為在個別苯環的 3,5-位置。

當 R 或 R' 為二(C₁-C₁₂ 烷基)胺基時，烷基部分可為直線-或分枝鏈烷基部分，及其較佳含有由 1 至 8，更佳由 1 至 4，尤其 1 或 2 個碳原子。

較佳者，R 及 R' 基為二甲基胺基，二乙基胺基，羥基，甲氧基，乙氧基，氯或硝基。

陰離子 A 包括鹵化物，尤其氟化物，過氯酸鹽，硫酸鹽，硝酸鹽，氫氧化物，BF₄⁻，PF₆⁻，羧酸鹽，尤其乙酸鹽，三氟甲基磺酸鹽或甲苯磺酸鹽。

部分式(1)化合物和由它們衍生之配位體為已知的化合物。例如，在美國專利 5,281,578 中述及 N,N-雙(4-二甲基胺基亞水楊基)二亞胺基乙烯之製備；於 EP-A-0 693 550 中揭示製造 N,N-雙(4-二乙基胺基亞水楊基)二亞胺基乙烯之鎂複合物；及於 Bernado 等人於 Inorg. Chem. 35 (2) 387 (1996) 中揭示製造 N,N-雙(4-二乙基胺基亞水楊基)二亞胺基環己烯與製造 N,N-雙(4-二乙基胺基亞水楊基)二亞胺基乙烯之鎂複合物。新穎之式(1)化合物和由它們衍生之新穎配位體為本發明之進一步範圍。

更甚者，式(1)化合物，其中 A 為陰離子及 a) Y 為

五、發明說明(5)

-CH₂CH₂-及每個 R 爲二-(C₁ - C₂ 烷基)胺基；或 b) Y 爲環己烯及每個 R 爲二-(C₁ - C₂ 烷基)胺基使用爲染料轉移抑制劑已經於 GB-A-2,296,015 中廣泛指出，但並未特別的述及。另一方面，式(1)化合物，其中 A 爲陰離子，Y 爲

-CH₂CH₂-及每個 R 爲羥基，使用爲染料轉移抑制劑相信爲完全地新穎性。

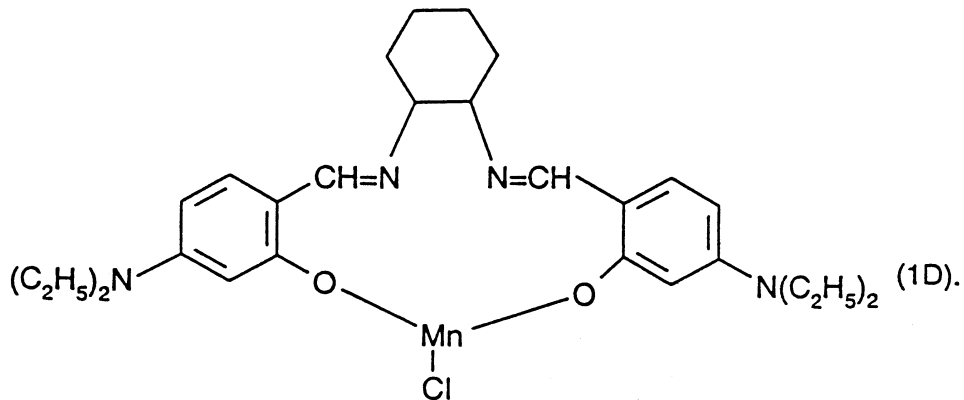
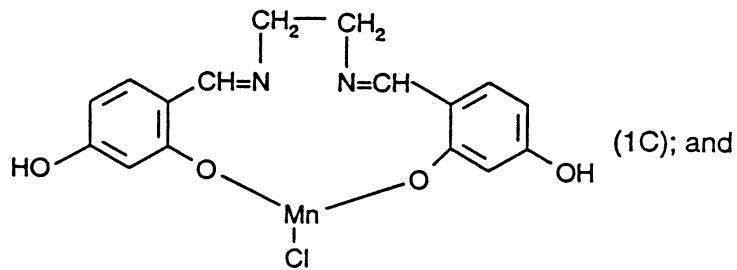
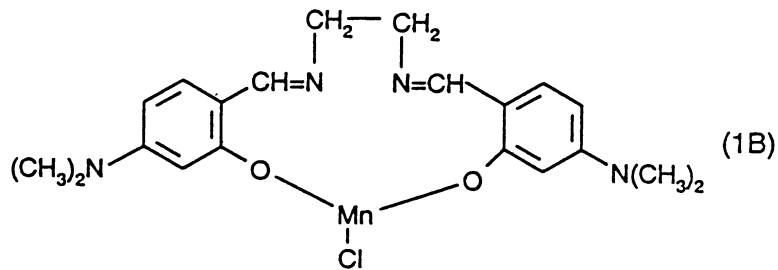
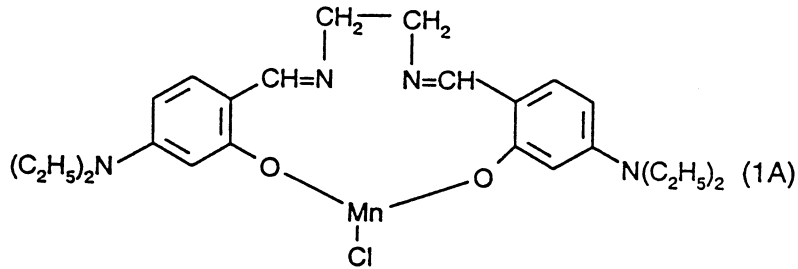
(請先閱讀背面之注意事項再
爲本頁)

訂

線

五、發明說明 (b)

於本發明方法之用途中特別引起興趣者為具下式的化合物：



五、發明說明 (7)

本發明亦提供一種洗滌劑組成物，其包含

- i) 5-90%，較佳為 5-70%的 A) 陰離子界面活性劑及 / 或 B) 非離子性界面活性劑；
- ii) 5-70%，較佳為 5-50%，尤其為 5-40%的 C) 增效助劑；
- iii) 0.1-30%，較佳為 1-12%的 D) 過氧化物；及
- iv) 0.005-2%，較佳為 0.02-1%，尤其為 0.1-0.5%的 E) 如上文定義之式 (1) 或 (2) 化合物，
分別為基於洗滌劑總重量之重量計。

洗滌劑可被配製為固體；或做為含有不多於 5，較佳為 0-1 重量%水之非水性液態洗滌劑，且基於在非離子性界面活性劑中之增效助劑懸浮液，例如述於 GB-A-2158454。

較佳者，洗滌劑為粉末或粒狀形式。

此種粉末或粒狀形式之製造可藉由以噴霧乾燥含有除組成 D) 及 E) 外之所有組成之水性泥狀物而先形成一基質粉末；然後藉由乾式摻合而加入組成 D) 及 E) 至基質粉末。在進一步的方法中，組成 E) 被加至含有組成 A)，B) 及 C) 之水性泥狀物中，接著於乾燥摻合組成 D) 至混合物之前噴霧乾燥該泥狀物。在進一步之另一方法中，組成 B) 並不存在，或僅是部分存在於含有組成 A) 及 C) 之水性泥狀物中；組成 E) 被併至組成 B)，且其接著被加至噴霧乾燥之基質粉末；及最後組成 D) 被乾燥摻合至混合物中。

五、發明說明(8)

陰離子界面活性劑組成 A) 可例如為硫酸鹽，磺酸鹽或羧酸鹽界面活性劑，或上述之混合物。較佳之硫酸鹽為烷基硫酸鹽且於烷基具有 12-22 個碳原子，選擇性地合併有烷基乙氧基硫酸鹽且於烷基具有 10-20 個碳原子。

較佳之磺酸鹽包括烷基苯磺酸鹽且於烷基具有 9-15 個碳原子。

在每個情形下，陽離子較佳為鹼金屬，尤其為鈉。

較佳之羧酸鹽為式 $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$ 之鹼金屬肌胺酸鹽 (sarcosinate) 其中 R 為烷基或烯基且於烷基或烯基具有 9-17 個碳原子， R^1 為氫或 $C_1 - C_4$ 烷基及 M^1 為鹼金屬。

非離子性界面活性劑之組成 B) 可例如為環氧乙烷與 $C_9 - C_{15}$ 一級醇之縮合物且每莫耳具有 3-8 莫耳的環氧乙烷。

增效助劑之組成 C) 可為鹼金屬磷酸鹽，尤其為三-多磷酸鹽；碳酸鹽或碳酸氫鹽，尤其為其鈉鹽；矽酸鹽；鋁矽酸鹽；多羧酸酯；多羧酸；有機膦酸酯；或胺基亞烷基聚(膦酸亞烴酯)；或上述的混合物。

較佳之矽酸鹽為式 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ m 之晶形層化之矽酸鈉，其中 m 為由 1.9 至 4 之數目及 p 為 0 至 20。

較佳之鋁矽酸鹽為商用之合成物質且稱為沸石 A，B，X，及 HS，或上述之混合物。沸石 A 為較佳者。

較佳之多羧酸酯包括多羧酸烴基酯，特別為檸檬酸酯

五、發明說明(9)

，聚丙烯酸酯和它們與順丁烯二酸酐之共聚物。

較佳之多羧酸包括次氮基三乙酸和乙二胺四-乙酸，乙二胺二丁二酸酯於消旋形式與對映體 S,S-形式。

較佳之有機磷酸酯或胺基亞烷基聚(磷酸亞烴酯)為鹼金屬乙基 1-烴基二磷酸鹽，次氮基三亞甲基磷酸酯，乙二胺四亞甲基磷酸酯和二乙三胺五亞甲基磷酸酯。

過氧化物之組成 D) 可為任何的有機或無機過氧化物化合物，於文獻中述及或可購自市面者，其於習用之清洗溫度下漂白紡織品，例如溫度範圍由 30°C 至 90°C。特別地，有機過氧化物例如為，單過氧化物或聚過氧化物且具有烴基鏈為至少 3 個，較佳為 6 至 20 個碳原子；引起興趣者特別為具有 6 至 12 個碳原子之二過氧基二羧酸酯，例如二過氧基過壬二酸酯，二過氧基過癸二酸酯，二過氧基鄰苯二甲酸酯及／或二過氧基十二烷二酸酯，尤其它們的相對應自由酸。然而，較佳為使用極具反應性的無機過氧化物，例如過硫酸鹽，過硼酸鹽及／或過碳酸鹽。當然也可能使用有機及／或無機過氧化物。過氧化物可具有不同的晶體形式及／或不同程度之水合作用。它們可與其他有機或無機混合使用，因此改良它們的儲存穩定性。

加入過氧化物至洗滌劑可特別藉由混合化合物而得致，例如藉由螺旋計量系統及／或液化床混合器。

洗滌劑除本發明之組合外可含有一或多個螢光增白劑，例如雙三氮雜苯胺基-均二苯代乙烯-二磺酸，雙三唑基-均二苯代乙烯-二磺酸，雙苯乙炔基-聯苯，雙苯並呋喃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

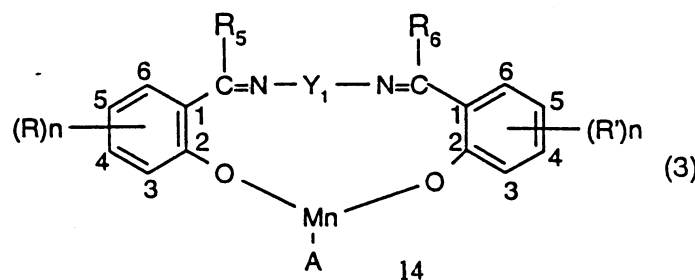
基聯基，雙苯氧基衍生物，雙苯並咪唑基衍生物，香豆素衍生物或吡啶衍生物；污垢懸浮劑，例如羧基甲基纖維素鈉；用於調節酸鹼值之鹽類，例如鹼或鹼土金屬矽酸鹽；泡沫調節劑，例如肥皂；調節噴霧乾燥和粒化性質之鹽類，例如硫酸鈉；香精；亦及若適當的，抗靜電劑和軟化劑；例如綠黏土；酵素，例如澱粉酶；光漂白劑；顏料；及／或色調劑。這些成份當然須對所使用之漂白系統穩定。

特別佳的洗滌劑共添加劑為於清洗循環期間有用於避免不穩定染料於織物之間轉移的聚合物。此類聚合物之較佳例子為聚乙烯吡咯烷酮，選擇性地經由包括陰離子或陽離子取代基改性，尤其為分子量範圍為由 5000 到 60,000 者，尤其由 10,00 至 50,000。較佳者，此聚合物之使用量範圍為基於洗滌劑重量之由 0.05 至 5%，較佳為 0.2-1.7% 重量。

洗滌劑可額外地含有俗稱之過硼酸鹽活化劑，例如 TAGU，或較佳為 TAED。其較佳使用量為相對於洗滌劑總重量之由 0.05 至 5% 重量，尤其為由 0.2 至 1.7 重量。

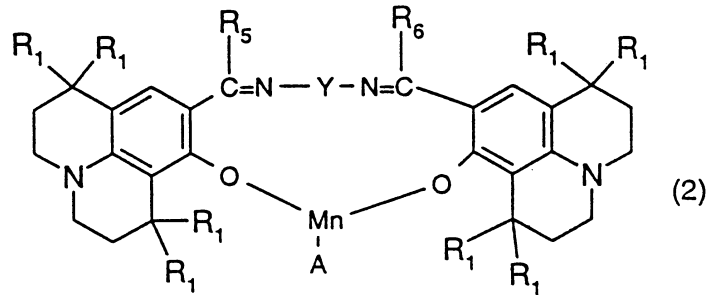
式 (2) 的錳複合物為新穎化合物，及部分式 (1) 的錳複合物亦為新穎。

本發明因此亦有關於式 (3)



五、發明說明 (1)

或式 (2) 之錳複合物

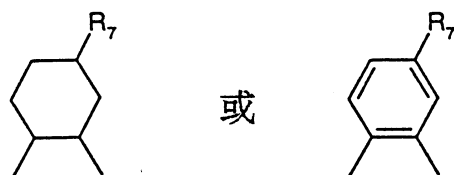


其中 n 為 1, 2 或 3 ;

A 為陰離子 ;

R 及 R' 分別為氘基 ; 鹵素 ; 羥基 ; OR₁ 或 COOR₁ 其中 R₁ 具有其前一個的意義 ; 硝基 ; 部分或完全氟化之線性或分枝 C₁-C₈ 烷基 ; NR₃R₄ 其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氘或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基 ; -N⁺R₁R₃R₄ 其中 R₁, R₃ 和 R₄ 具有其等前一個的意義, 或線性或分枝 C₁-C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁, COOR₁ 或 NR₃R₄, R₁ 為氘或 C₁-C₄ 烷基,

Y 為 -CX=CX- 其中 X 為氘基, -(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q- 其中 R₁ 具有其前一個的意義及 q 為 1, 2, 3 或 4 ; 式 -[C(R₁)₂]_m 之線性或分枝亞烷基, 其中 m 為整數且範圍由 1 至 8, 及每個 R₁ 分別具有其前一個的意義, 但至少一個 R₁ 為 C₁-C₄ 烷基 ; 或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基 :



15

五、發明說明 (續)

其中 R_7 為氫， CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或由胺形成之陽離子，但若 R 及 R' 均為 $C_1 - C_4$ 烷基且 Y 為未經取代之 1,2-環己烯殘基時每個 n 為 1，

Y 為式 $-[C(R_1)_2]_m$ 之線性或分枝亞烷基，其中 m 為整數且範圍由 1 至 8，及每個 R_1 分別具有其前一個的意義； $-CX = CX-$ 其中 X 為氰基，線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基或二(線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基)胺基；

$-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$ 其中 R_1 具有其前一個的意義及 q 為 1，2，3 或 4；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：

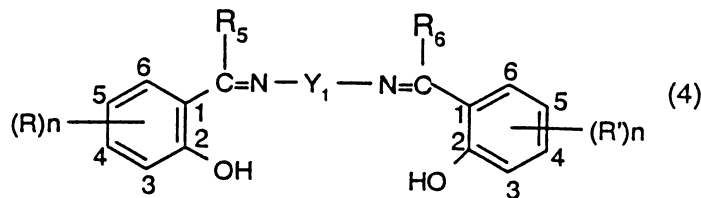


其中 R_7 為氫， CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或由胺形成之陽離子，

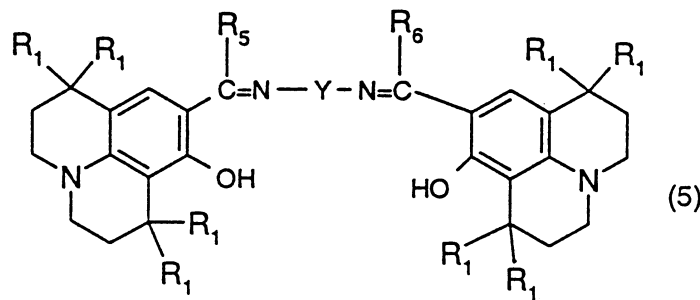
R_5 及 R_6 分別為氫；線性或分枝 $C_1 - C_4$ 烷基；未經取代之芳基或經氰基，鹵素， OR_1 或 $COOR_1$ ，硝基，線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基， NR_3R_4 取代之芳基，其中 R_3 與 R_4 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 $C_1 - C_{12}$ 烷基； $-N^+R_1R_3R_4$ ，其中 R_1 ， R_3 和 R_4 具有其等前一個的意義，或線性或分枝 $C_1 - C_8$ 亞烷基- R_2 其中 R_2 為 OR_1 ， $COOR_1$ 或 NR_3R_4 。

五、發明說明 (續)

含有錳複合物之式 (4) 或 (5) 配位體本身為新穎，及這些配位體亦為本發明一部分。因此，本發明亦有關於式 (4)



或式 (5) 化合物



其中 n 為 1, 2 或 3 ;

R 及 R ' 分別為氘基；鹵素；羥基；OR₁ 或 COOR₁ 其中 R₁ 具有其前一個的意義；硝基；部分或完全氟化之線性或分枝 C₁ - C₈ 烷基；NR₃R₄ 其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氘或線性或分枝 C₁ - C₁₂ 烷基；-N⁺R₁R₃R₄，其中 R₁，R₃ 和 R₄ 具有其等前一個的意義，或線性或分枝 C₁ - C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁，COOR₁ 或 NR₃R₄，R₁ 為氘或 C₁ - C₄ 烷基，

Y 為 -CX=CX- 其中 X 為氘基，-(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q- 其中 R₁ 具有其前一個的意義及 q 為 1, 2, 3 或 4；式 -[C(R₁)₂]_m 之線性或分枝亞烷基，其中 m 為整數且範圍由 1 至 8，及

五、發明說明(ψ)

每個 R_1 分別具有其前一個的意義，但至少一個 R_1 為 $C_1 - C_4$ 烷基；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：



其中 R_7 為氫， CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或形成胺之陽離子，但若 R 及 R' 均為 $C_1 - C_4$ 烷基且 Y 為未經取代之 1,2-環己烯殘基時每個 n 為 1， Y 為式 $-[C(R_1)_2]_m$ 之線性或分枝亞烷基，其中 m 為整數且範圍由 1 至 8，及每個 R_1 分別具有其前一個的意義； $-CX = CX-$ 其中 X 為氫，線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基或二(線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基)胺基；

$-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$ 其中 R_1 具有其前一個的意義及 q 為 1, 2, 3 或 4；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：



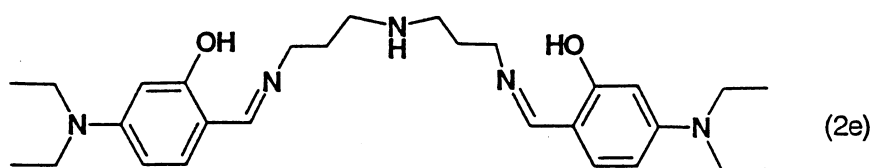
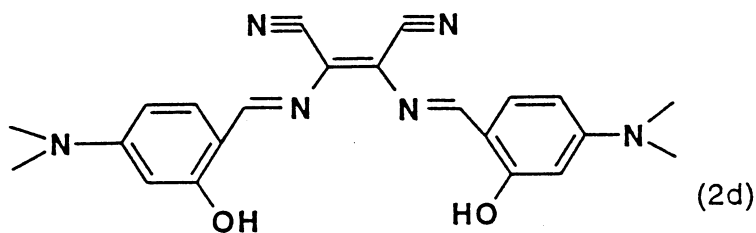
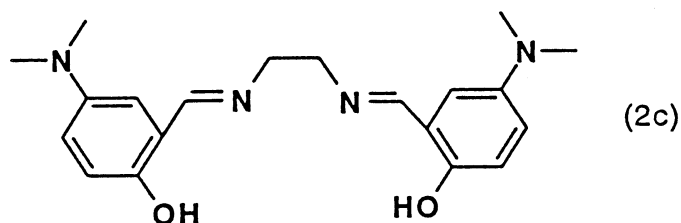
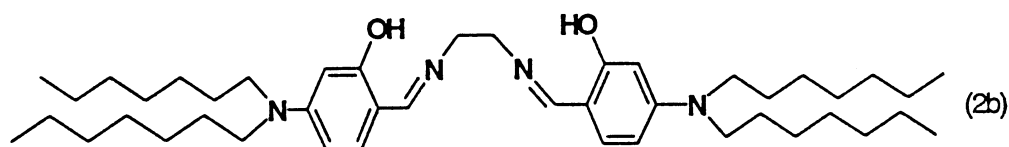
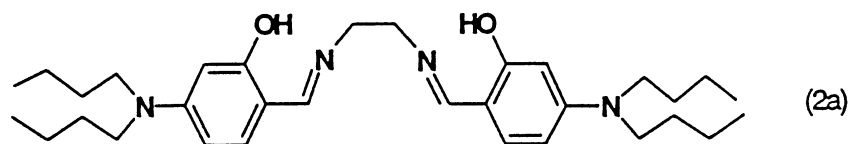
其中 R_7 為氫， CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或由胺形成之陽離子，

R_5 及 R_6 分別為氫；線性或分枝 $C_1 - C_4$ 烷基；未經取代之芳基或經氫基，鹵素， OR_1 或 $COOR_1$ ，硝基，線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基， NR_3R_4 取代之芳基，其中 R_3 與 R_4 為

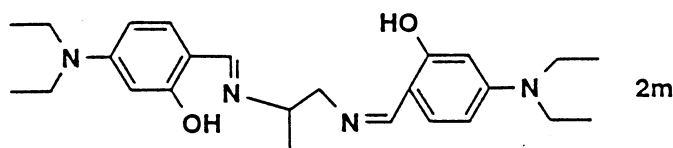
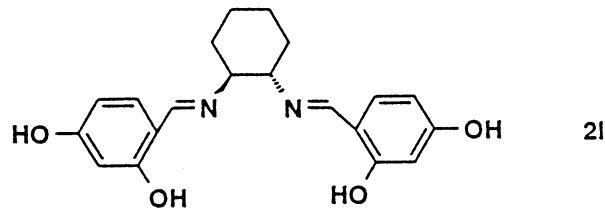
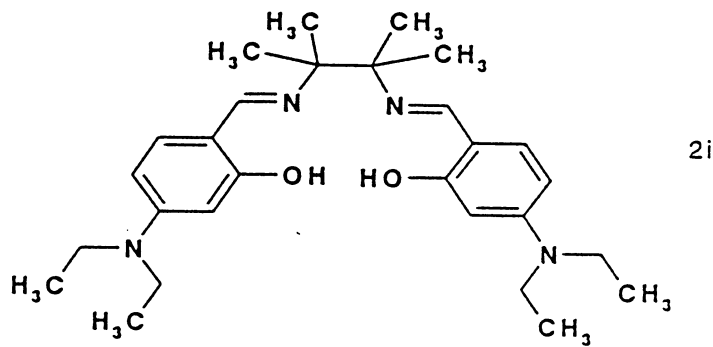
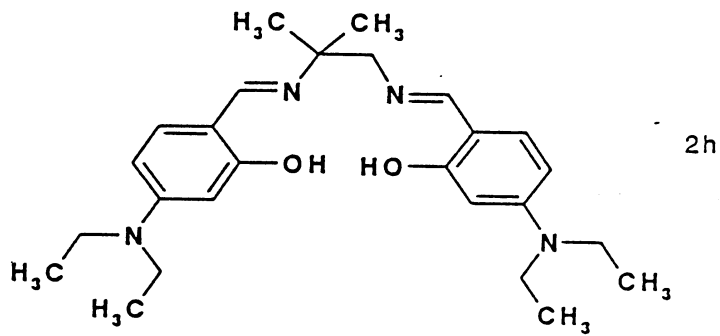
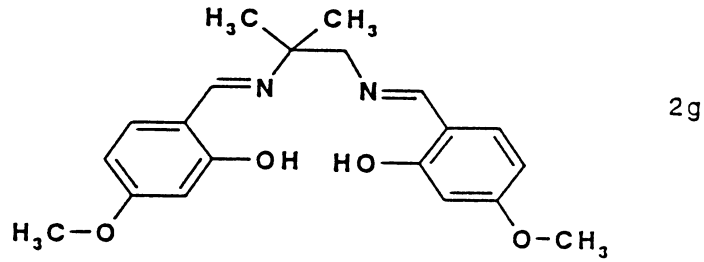
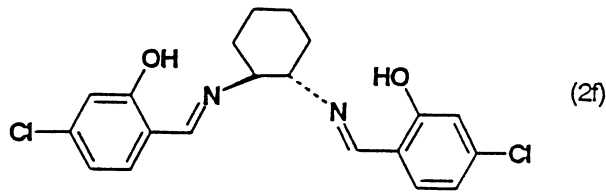
五、發明說明 (5)

相同或不同且分別為氫或線性或分枝 $C_1 - C_{12}$ 烷基；
 $N^+ R_1 R_3 R_4$ ，其中 R_1 ， R_3 和 R_4 具有其等前一個的意義，
 或線性或分枝 $C_1 - C_8$ 亞烷基- R_2 其中 R_2 為 OR_1 ，
 $COOR_1$ 或 $NR_3 R_4$ 。

較佳之式 (4) 化合物為下列者：



五、發明說明 (16)



(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

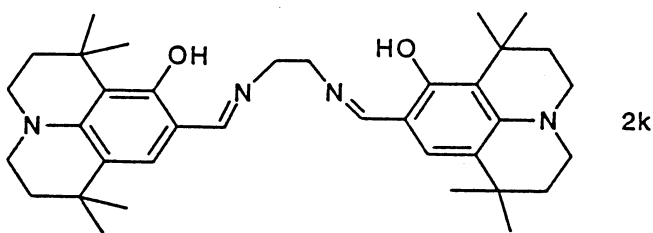
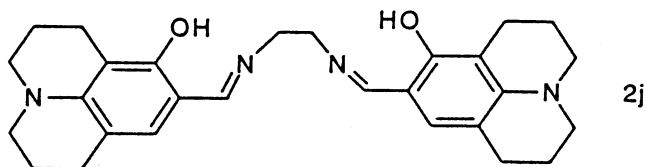
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(,7)

較佳之式(5)化合物為



下列實施例被使用於說明本發明；除非特別指出，部分數及百分率為重量計。

新配位體之製備：

配位體 2 a：

a) 相對應酞之製備

首先，起始化合物 N,N-二丁基-4-胺基-2-經基-苯甲醯需藉由 N,N-二丁基-3-胺基酞之威士美(Vilsmeier)甲醯作用而製備。威士美試劑之製備係藉由於室溫下攪拌 15 分鐘下，緩緩將 4.7 毫升(0.0497 莫耳)的三氯氧化磷加至 15 毫升(0.189 莫耳)的 N,N-二甲基甲醯胺。在威士美試劑使用之前，攪拌仍持續 30 分鐘。依據於 EP 0356173 中所述之步驟，藉由烷基化 3-胺基酞以製得之 11 克(0.497 莫耳) N,N-二丁基-3-胺基酞被溶解於 13 毫升之 N,N-二甲基

五、發明說明 (8)

甲醯胺。該溶液於室溫下被逐滴加至上述之威士美試劑。溶液被攪拌 3 小時，加熱至 50°C 達 10 分鐘。溶液然後被冷卻至室溫且攪拌另外的 2 小時。然後，反應混合物被倒入 70 克之冰且攪拌 1 小時。水層以 100 毫升氯仿萃取三次。合併之有機層於真空中蒸發。粗產物藉由管柱色層分析法純化 (450 克矽膠，沖提液為己烷/乙酸乙酯 15:1 之體積比)。得到 3.2 克 (26%) 的 N,N-二丁基-4-胺基-2-羥基-苯甲醛為橙色油狀化合物。

b) 配位體 2 a 之製備

於 55°C 下，1 克 (0.004 莫耳) 的 N,N-二丁基-4-胺基-2-羥基-苯甲醛於 2 毫升乙醇之溶液被逐滴加入 0.13 毫升 (0.00191 莫耳) 的乙二胺。所得之澄清溶液於攪拌 4 小時期間下被維持於 60-65°C。該溶液被冷卻且所形成之沈澱被過濾且乾燥以得到 540 毫克 (54%) 之微褐色固體。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (脂肪族 CH_3), 20.2, 29.5, 50.8, 58.2 (脂肪族 CH_2), 98.2, 103.1, 132.9 (三級芳基-C), 108.2, 151.9, 165.7 (四級芳基-C), 164.3 ($\text{C}=\text{N}$)。

理論值 C 73.52 H 9.65 N 10.72

實驗值 C 73.14 H 9.34 N 10.55

配位體 2 b

相對應酞之製備

依據於 EP 0356173 中所述之步驟製得之 13 克 (0.04255 莫耳) N,N-二丁基-3-胺基酚於 30 毫升氯仿之溶液以 6.7 克 (0.04255 莫耳) 三氯氧化磷及 12.4 克 (0.169

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

莫耳)的 N,N-二甲基甲醯胺處理且純化步驟如同於化合物 2a 中所述。純化係藉由管柱色層分析法且使用氯苯/乙酸乙酯/乙醇 (90:5:5 之體積比)。得到 1.78 克 (13%) 的 N,N-庚基-4-胺基-2-羥基-苯甲醛為綠色油狀化合物。

處理及純化 0.8 克 (0.0024 莫耳) 的 N,N-庚基-4-胺基-2-羥基-苯甲醛於 1 毫升乙醇的溶液如同於化合物 2a 中所述。得到之 720 毫克 (91%) 配位體為褐色油狀物，其被儲存於 5 °C 三天後緩緩結晶出。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (脂肪族 CH_3), 22.6, 27.1, 29.2, 31.9, 51.0, 57.7 (脂肪族 CH_2), 98.3, 103.2, 133.0 (三級芳基-C), 108.2, 152.1, 166.5 (四級芳基-C), 164.3 ($\text{C}=\text{N}$)。

理論值 C 76.47 H 10.79 N 8.11

實驗值 C 76.18 H 10.60 N 7.95

配位體 2 c

於 50°C 下，2 克 (0.0121 莫耳) 的 5-二甲基胺基-2-羥基苯甲醛 [依據於 *Bull. Soc. Jpn.* 51 (1978) 2433 所述製備] 於 6 毫升乙醇之被攪拌溶液被逐滴加入 0.35 毫升 (0.0058 莫耳) 的乙二胺。橙色的懸浮液被形成，且於 60°C 下攪拌 4 小時。懸浮液被冷卻至室溫，過濾且於 30°C 真空乾燥。所得之純配位體為黃色固體 (1.77 克, 87%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 45.0$ (脂肪族 NCH_3), 60.0 (脂肪族 CH_2), 116.2, 117.2, 116.6 (三級芳基-C), 118.4, 144.2, 153.3 (四級芳基-C), 166.8 ($\text{C}=\text{N}$)。

五、發明說明 (ㄩ)

理論值 C 67.77 H 7.39 N 15.81

實驗值 C 67.56 H 7.35 N 15.25

配位體 2 d

2.5 克 (0.015 莫耳) 的 N,N-二甲基-4-胺基-2-羥基-苯甲醯於 7 毫升乙醇的溶液於二分鐘內被加入 0.82 克 (0.00721 莫耳) 二胺基順丁烯二酸二腈於 14 毫升甲醇的溶液。反應混合物於 65°C 加熱 5 小時。所得到之褐色懸浮液被冷卻，過濾及乾燥以得到褐色固體 (2.03 克，70%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 40.0$ (脂肪族 NCH_3), 110.4, 115.1 (脂肪族四級 C), 98.2, 105.8, 133.0 (三級芳基-C), 110.4, 115.1, 161.2 (四級芳基-C), 156.2 ($\text{C}=\text{N}$)。

配位體 2 e

5.0 克 (0.0259 莫耳) 的 4-二乙基胺基-2-羥基-苯甲醯於 12 毫升乙醇之溶液以 1.66 克 (0.0123 莫耳) 的雙-(3-胺基丙基)胺處理，且純化步驟如同於配位體 2 a 中所述。粗產物於高真空中乾燥以得到 5.7 克 (98%) 之紅色油狀物。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.8$ (脂肪族 CH_3), 31.1, 44.5, 47.2, 53.6 (脂肪族 CH_2), 98.7, 103.1, 133.2 (三級芳基-C), 108.2, 152.2, 169.0 (四級芳基-C), 162.5 ($\text{C}=\text{N}$)。

理論值 C 68.77 H 9.00 N 14.32

實驗值 C 67.09 H 8.66 N 13.38

(該物質含有 1.52% 水)

配位體 2 f

依據 Beilstein (E IV, 第 8 冊, 223) 所製備之 0.81

五、發明說明 (ㄅ)

克 (0.00517 莫耳) 4-氯-2-羥基-苯甲醛於 2.5 毫升乙醇之溶液以 0.29 克 (0.00246 莫耳) 的反式-1,2-二胺基己烷處理，且純化步驟如同於配位體 2 a 中所述。於靜置下緩緩結晶之配位體為黃色油狀物 (0.96 克，100%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 24.1, 32.9$ (CH_2), $54.6, 72.4$ (CH), $117.0, 138.1, 162.0$ (四級芳基-C), $117.2, 118.9$ (三級芳基-C), 164.0 ($\text{C}=\text{N}$)。

理論值 C 61.39 H 5.15 N 7.16 C 1 18.12

實驗值 C 61.50 H 5.34 N 7.70 C 1 17.26

配位體 2 g

於室溫下，2 克 (0.013 莫耳) 的 2-羥基-4-甲氧基苯甲醛於 10 毫升乙醇之被攪拌溶液被一次量地加入 579 毫克 (0.0065 莫耳) 的 1,2-二乙基胺基-2-甲基丙烷。溶液於 60°C 下加熱 3 小時並冷卻至室溫。澄清液被蒸發且於高真空下乾燥以得到配位體為紅褐色油狀體 (2.58 克，100%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 25.3$ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 55.3 (OCH_3), 59.2 (脂肪族四級 C), 69.2 (NCH_2), $101.2, 101.4$ (三級芳基-C), $106.3, 106.4$ (四級芳基-C), $112.2, 112.3$ (四級芳基-C), $132.9, 133.1$ (三級芳基-C), $160.3, 165.6$ ($\text{C}=\text{N}$), $163.7, 163.9$ (四級芳基-C), $165.0, 166.7$ (四級芳基-C)。

理論值 C 67.39 H 6.79 N 7.86

實驗值 C 67.51 H 6.91 N 7.69

五、發明說明 (77)

配位體 2 h

2 克 (0.0103 莫耳) 的 4-二乙基胺基-2-羥基-苯甲醛和 456 毫克 (0.00517) 的 1,2-二乙基胺基-2-甲基丙烷的處理及純化步驟如同於配位體 2 g 中所述。所得之配位體為紅褐色固體 (1.9 克, 84%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.7$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$), 25.4 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 44.4 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 58.4 (四級 C), 68.6 (NCH_2), 98.1, 98.6 (三級芳基-C), 103.0, 103.1 (三級芳基-C), 108.3, 108.4 (四級芳基-C), 133.1, 133.4 (三級芳基-C), 151.6, 151.9 (四級芳基-C), 158.9, 164.5 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 166.0, 168.4 (四級芳基-C)。

理論值 C 71.91 H 8.74 N 12.72

實驗值 C 70.88 H 8.65 N 12.35

配位體 2 i

於 50°C 之攪拌下, 1.21 克 (0.006 莫耳) 的 4-二乙基胺基-2-羥基-苯甲醛被溶解在 2 毫升乙醇。於此溫度下, 2,3-二胺基-2,3-二甲基-丁烷 (依據 Beilstein E IV, 第 4 冊, 1354 製備) 於 2 毫升乙醇之溶液於 30 分鐘內被加入。反應混合物被加熱至 70°C 達 3 小時且於室溫下攪拌另外的 8 小時。所得的懸浮液被過濾, 及沈澱物以冷乙醇清洗且於高真空下乾燥以得到褐色固體 (890 毫克, 66%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.8$, 23.0 (CH_3), 44.5 (CH_2), 63.3 (四級脂肪族 C), 98.6, 103.0, 133.5 (三級芳基-C), 108.2, 152.1, 169.1 (四級芳基-C), 158.9 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$)。

五、發明說明 (ㄗ)

理論值 C 72.07 H 9.07 N 12.01

實驗值 C 71.78 H 9.03 N 11.88

配位體 2 j

974 毫克 (0.0045 莫耳) 的 2,3,6,7-四氫-8-羥基-1H,5H-苯並[ij]喹嗪-9-羧醛於 30 毫升甲醇裡的溶液被加入 148 毫克 (0.0025 莫耳) 乙二胺的溶液。反應混合物於迴流下加熱 1 小時。所形成的沈澱物被過濾且於 100 毫升甲醇中結晶以得到 590 毫克 (29%) 黃色晶體。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 20.4, 21.3, 22.2, 27.2, 49.8, 50.1, 58.2$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 106.8, 107.9, 112.2, 129.0, 146.4, 164.3 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$)。

理論值 C 73.33 H 7.47 N 12.22

實驗值 C 73.37 H 7.54 N 12.22

配位體 2 k

1.95 克 (0.00714 莫耳) 的 8-羥基-1,1,7,7-四甲基喹嗪-9-羧醛於 60 毫升甲醇的溶液如同於配位體 2 j 中所述，與 236 毫克 (0.0393 毫莫耳) 乙二胺反應。沈澱物被過濾且以甲醇清洗以得到 1.52 克 (75%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 28.5$ (一級 C), 31.2 (一級 C), 31.7, 32.2, 36.6, 40.1, 47.4, 58.9, 108.7, 114.8, 121.6, 127.5, 145.7, 161.2, 165.4 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$)。

配位體 2 l

5.0 克 (0.0355 莫耳) 的 2,4-二羥基-苯甲醛於 17 毫升甲醇的溶液中以 1.97 克 (0.0169 莫耳) 的反式-1,2-二胺基

五、發明說明 (74)

環己烷處理且於 65°C 下加熱 5 小時。黃色懸浮液被形成，其被冷卻至 2 °C。沈澱物被過濾，以乙醇清洗且乾燥以得到 5.9 克 (99%) 黃色固體。

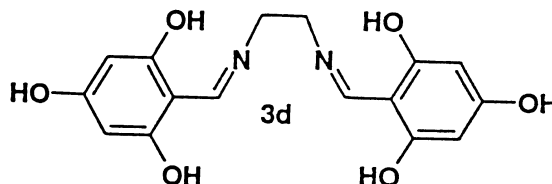
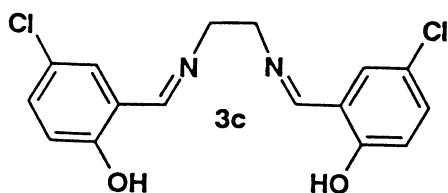
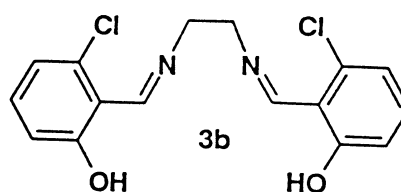
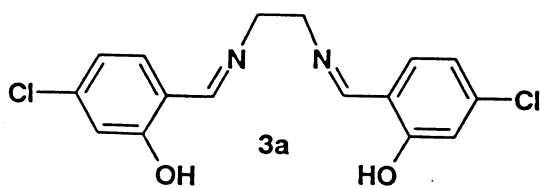
^{13}C NMR (DMSO- d_6): $\delta = 24.9, 33.6$ (CH_2), 71.3 (CH), $103.3, 107.8, 134.1$ (三級芳基-C), $112.0, 162.6$ (四級芳基-C), 164.9 ($\text{C}=\text{N}$)。

配位體 2 m

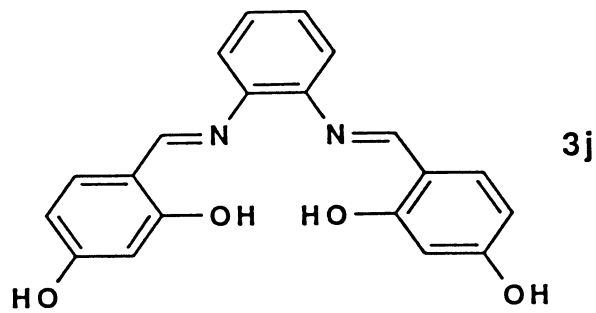
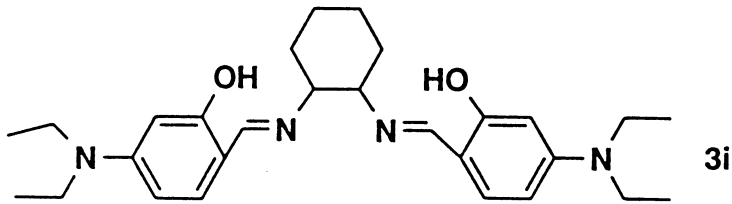
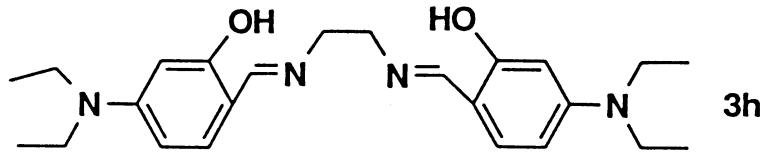
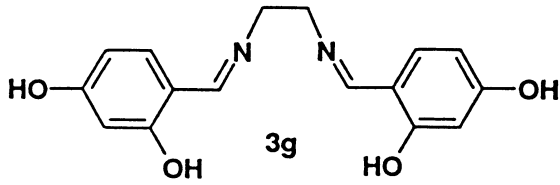
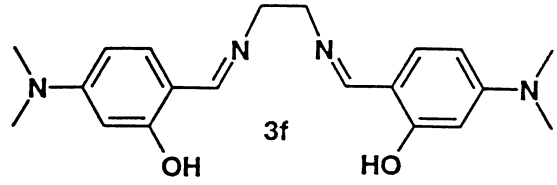
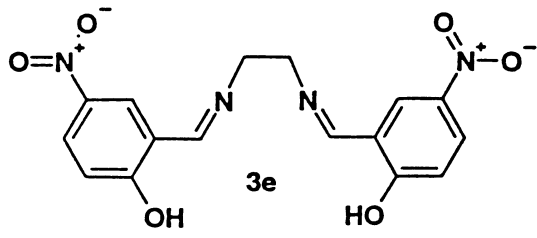
5 克 (0.025 莫耳) 的 4-二乙基氨基-2-羥基-苯甲醛於 12 毫升乙醇的溶液中以 0.92 克 (0.0123 莫耳) 的 1,2-二胺基丙烷處理且於 65°C 下加熱 5 小時。溶液被冷卻且攪拌達 8 小時。溶液被濃縮以得到 4.68 克 (90%) 褐色固體。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.7, 20.3$ (CH_3), $44.5, 63.8$ (CH_2), $98.2, 103.1, 133.1$ (三級芳基-C), $108.3, 151.5, 165.5$ (四級芳基-C), 162.5 ($\text{C}=\text{N}$)。

下列配位體為習知的化合物。



五、發明說明 (ㄚ)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (6)

這些配位體之製備係依據已知的文獻步驟：

所述的所有配位體均被轉換為它的錳複合物。這些複合物合成之施行係依據例如述於文獻 E. N. Jacobsen 及其研究同仁於 J. Org. Chem., 59 (1994) 1939 或於專利 GB-A-2,296,015。做為標準步驟的實施例，錳複雜 1 b 的合成為如下所述：667 毫克之配位體 3 f 溶解於 10 毫升乙醇的攪拌溶液中被加入 465 毫克錳-Ⅱ-乙酸鹽-四水合物。反應溶液於 65-70°C 下加熱 4 小時。然後，溶液被蒸發且殘餘物被溶解於 40 毫升的水。溶液以 3.7 克氯化鈉處理。所得的沈澱物被過濾且於真空中乾燥。得到之錳複合物為紅褐色粉末 (820 毫克，86%)。

實施例 1

每一個測試化合物然後依據下列方法被評估以測定其做為染料轉移抑制劑的反應性。

7.5 克白色棉於 80 毫升的洗液中清洗。該洗液含有 8.6 毫莫耳/升 H_2O_2 ，測試染料溶液，及 7.5 克/升之標準洗滌劑 ECE 無磷酸鹽 (456 IEC) EMPA，瑞士：

- 9.74% 線性烷基苯磺酸鈉 (Marlon A375)；
- 5.19% 乙氧化 $C_{12} - C_{18}$ 脂肪醇 (7 莫耳 EO)；
- 3.64% 鈉皂；
- 6.49% 矽泡沫抑制劑；
- 32.47% 鋁矽酸鈉沸石 4 A；
- 11.82% 碳酸鈉；
- 5.19% 丙烯酸/順丁烯二酸共聚物之鈉鹽 (Sokolan CP 5)

五、發明說明 (7)

3.38% 矽酸鈉 ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3.3 : 1$) ;

1.30% 羧基甲基纖維素 ;

0.26% EDTA ;

7.40% 硫酸鈉 ;

12.21% 水 ;

0.65% 蛋白質分解酵素金屬球

0.26% 螢光增白劑

20.0% 過碳酸鈉 ; 及

3.0% TAED。

該清洗係於 40°C 下且超過 30 分鐘，進行於 LINITEST 設備之燒杯中。測試之染料轉移抑制劑之加入水平為 5 微莫耳 / 升。所使用之商用測試染料為亞銅苯基褐 (Cuprophenyl Brown) 2GL (染料 1) 且其使用水平為 10 毫克 / 升 250% 配制物，或反應性藍 (Reactive Blue) 238 (染料 2) 且其使用水平為 6 毫克 / 升 100% 配製物。個別測試樣品的反射光譜係以 SPECTRAFLASH 2000 儀器測定，並且依據 CIE 標準步驟被轉換為白度值。

DTI (dye transfer inhibition, 染料轉移抑制作用) 效率百分率 (a) 然後依據下列方程式計算：

$$a = \{ [Y(E) - Y(A)] / [Y(W) - Y(A)] \} \times 100$$

其中 Y (W), Y (A) 和 Y (E) 分別為以未存有染料轉移抑制劑清洗之織物，及以染料轉移抑制劑清洗之織物在處理之前白色質料之 CIE-白度值。a 值的 0 百分率值表示為完全無效的染料轉移抑制劑，該化合物被加至洗液時可使

五、發明說明(續)

染料完全轉移至白色質料。相對地，100百分率值表示完美的染料轉移抑制劑，該化合物被加至洗液時未有染料轉移至白色質料。

所得到的結果示於下列表 1。

表 1

測試之染料轉移 抑制劑	DTI 效率(a)	
	染料 1	染料 2
抑制劑 1(A)	90	98
抑制劑 1(B)	82	87
抑制劑 1(C)	80	85
抑制劑 1(D)	84	86
錳複合物配位體		
2a	71	
2b	78	
2c	70	
2d	73	
2e	68	
2f	84	
2g	80	
2h	87	
2i	69	
2j	90	
2k	77	
2l	85	
2m	85	

五、發明說明(29)

表 1 b : 衍生自習知配位體之錳複合物 DTI-效率

測試之染料轉移抑制劑	DTI 效率 (a)
3a	92
3b	74
3c	76
3d	61
3e	78
3f (錳複合物 1b 之配位體)	參見表 1
3g (錳複合物 1c 之配位體)	參見表 1
3h (錳複合物 1a 之配位體)	參見表 1
3i (錳複合物 1d 之配位體)	參見表 1
3j	97

於表 1 之結果清楚說明本發明之錳複合物做為染料轉移抑制劑顯示極佳效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

實施例 2

重複於實施例 1 之步驟，除了使用抑制劑 1 (A) 及 1 (B)，及這些抑制劑的使用量為廣範圍的不同。

所得到的結果示於下列表 2。

表 2

測試之染料轉移 抑制劑	濃度 $\mu\text{mol/l}$	DTI 效率(a)	
		染料 1	染料 2
抑制劑 1(A)	5	59	64
	10	69	85
	20	83	95
	30	90	103
	50	90	98
	70	98	105
	抑制劑 1(B)	5	50
10		61	76
20		76	78
30		77	78
50		82	87
70		82	88

於表 2 之結果說明式 (1) 之錳複合物做為染料轉移抑制劑時即使於極低水平下加入仍顯示極佳效果。

五、發明說明 (21)

實施例 3

重複於實施例 1 之步驟，除了只使用抑制劑 1 (A) 及 1 (B)，及它們對廣範圍染料於不同水平加入時之轉移的控制效率被測試。

所得到的結果示於下列表 3。

表 3

測試之染料	濃度 $\mu\text{mol/l}$	DTI 效率(a)	
		染料 1(A)	染料 2(B)
亞銅苯基褐 2GL 250%	10	90	82
反應性藍 238 100%	6	98	87
反應性黑 5 133%(1)	12	80	65
直接黑 22 400%(2)	6	76	73
反應性藍 19 特種 100%(3)	20	97	88
酸藍 113 180%(4)	6	96	90
分散紫 1 100%(5)	6	90	72

- (1) Reactive Black 5
- (2) Direct Black 22
- (3) Reactive Blue 19 Special
- (4) Acid Blue 113
- (5) Disperse Violet 1

於表 3 之結果說明式 (1) 之錳複合物做為染料轉移抑制劑，用於阻抗以不同水平加入之不同範圍染料時顯示極佳效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

實施例 4

於清洗溫度 20°C 下重複於實施例 1 之步驟。

所得到的結果示於下列表 4。

表 4

測試之染料轉移 抑制劑	DTI 效率(a)	
	染料 1	染料 2
抑制劑 1(A)	82	86
抑制劑 1(B)	79	73
抑制劑 1(C)	70	86
抑制劑 1(D)	80	80

於表 4 之結果說明式 (1) 之錳複合物做為染料轉移抑制劑時，即使於低至 20°C 之清洗溫度仍顯示極佳效果。

實施例 5

重複於實施例 1 之步驟，除了只使用抑制劑 1 (A) 及 1 (B)，且所使用之洗滌劑組成物藉由加入 4 % 重量 TAED 做為漂白活化劑而改性。

所得到的結果示於下列表 5。

表 5

測試之染料轉移抑制劑	DTI 效率(a)	
	染料 1	染料 2
抑制劑 1 (A)	99	100
抑制劑 1 (B)	96	97

於表 5 之結果說明式 (1) 之錳複合物做為染料轉移

五、發明說明 (3)

抑制劑時顯示極佳效果，及它們的效力並不因為與活化的漂白系統共同使用而被損害。

更甚者，式 (1) 錳複合物與活化的漂白系統之間的相容性具有增加的利益。特別地，於實施例 1 所述之條件下，即使僅存用 $20 \mu\text{M}$ 的式 (1) 錳複合物，TAED 的漂白促進作用仍被保持。因此，使用以茶污染之棉測試質料，當未存有染料轉移抑制劑 (控制測試) 所得至之白度增加 (ΔY) 為 24；使用抑制劑 1 (A) 時為 23；及使用抑制劑 1 (B) 時為 24。

實施例 6

重複於實施例 1 之步驟，除了只使用抑制劑 1 (A) 及 1 (B)，且所使用之洗滌劑組成物藉由加入 $100 \mu\text{M}$ 的 DEQUEST 2041 [乙二胺-四-(亞甲基膦酸)] 做為多價螯合劑而改性。

所得到的結果示於下列表 6。

表 6

測試之染料轉移 抑制劑	DTI 效率(a)			
	染料 1		染料 2	
抑制劑 1 (A)	20μ	50μ	20μ	50μ
未存有 DEQUEST	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l
存有 DEQUEST	83	90	95	98
	89	93	95	98
抑制劑 1 (B)	20μ	50μ	20μ	50μ
未存有 DEQUEST	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l
存有 DEQUEST	76	82	78	87
	82	87	79	83

五、發明說明(34)

於表 6 之結果說明式 (1) 之錳複合物做為染料轉移抑制劑時顯示極佳效果，及它們的效力並不因為與多價螯合劑共同使用而被損害。多價螯合劑劑通常存在於洗滌劑配製物，及它們的存在通常可導致較高 a 值被觀察到。這是因為重金屬離子被掩蔽，及因此過氧化的氧存在並不被無用的降解作用耗盡。

實施例 7

重複於實施例 1 之步驟，除了只使用抑制劑 1 (A) 及 1 (B)，且於洗滌劑內之 H_2O_2 使用量不同。

所得到的結果示於下列表 7。

表 7

H_2O_2 濃度 $\mu mol/l$	DTI 效率(a)			
	抑制劑 1 (A)		抑制劑 1 (B)	
	染料 1	染料 2	染料 1	染料 2
2.1	84	85	65	60
4.3	86	88	83	79
8.6	89	89	85	82

於表 7 之結果說明，即使存於洗滌劑配製物中 H_2O_2 的習用量被降低 4 因子，式 (1) 錳複合物做為染料轉移抑制劑的效果仍被保有。

實施例 8

重複於實施例 1 之步驟，除了使用抑制劑 1 (A) 及 1 (B)，及習知對於漂白系統非常敏感的一系列經染色棉織物被使用。為了比較之目的，以 TAED 取代抑制劑 1 (A)

五、發明說明(5)

或 1 (B) 的類似測試被進行。清洗處理係以個別的洗滌劑組成物施行五次，及在個別的第五次清洗完成之後測定染料之損耗百分率。

所得到的結果示於下列表 8。

表 8

測試之染料	染色物損耗%		
	抑制劑 1(A)	抑制劑 1(B)	TAED
反應性藍 017	16	17	15
大桶褐 001*	0	4	2
反應性紅 123	16	10	13
直接藍 085	18	14	14

* Vat Brown 001

於表 8 之結果說明，當使用之洗滌劑含有式 (1) 之錳複合物做為染料轉移抑制劑時，所觀察到之染色物損耗係與使用含有 TAED 經活化漂白系統之洗滌劑為實驗時具有相同級次。後者的洗滌劑組成物說明氧漂白劑的技藝，且它的染料損害 / 有效配平 (dye damage/usefulness balance) 可於工業界所接受。

於第五次個別的清洗完成之後，使用相同的測試條件測定 DP (平均聚合度) 還原作用之相對百分率以估計纖維的損壞。

所得到的結果示於下列表 9。

五、發明說明 (26)

表 9

測試之染料	DP 還原作用相對%		
	抑制劑 1(A)	抑制劑 1(B)	TAED
反應性藍 017	4	12	5
大桶褐 001	18	20	19
反應性紅 123	26	19	7
直接藍 085	0	1	2

於表 9 之結果說明，當使用之洗滌劑含有式 (1) 之錳複合物做為染料轉移抑制劑時，所觀察到之經染色棉物質與使用含有 TAED 經活化漂白系統之洗滌劑為實驗時具有相同級次。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

訂

線

公告本

修正
年 月 日

申請日期	87.8.17
案 號	87113491
類 別	D06M13/5, 13/50

A4
C4

527453

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

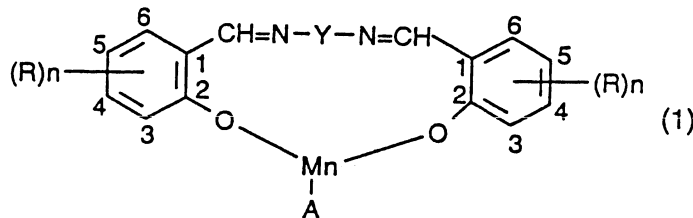
一、發明 名稱	中 文	一種抑制遷移染料於洗液中再吸收的方法，用於該方法之化合物及含有該化合物之洗滌劑組成物
	英 文	A process for inhibiting the re-absorption of migrating dyes in the wash liquor, the compounds used in said process and the detergent composition comprising said compounds
二、發明人 創作	姓 名	1.法蘭克 巴哈曼 5.孔內里亞 馬考卡 2.約瑟夫 丹納赫 6.彼得 懷加特納 3.馬丁 史都德 7.葛利特 里希特 4.畢特 弗萊爾慕特 8.古特 史林霍夫
	國 籍	1.5.7.德國 2.3.4.6.8.瑞士
三、申請人	住、居所	1.德國 79106 弗萊堡.雷恩納街 148 號 2.瑞士 4053 巴賽爾.巴哈歐芬街 25 號 3.瑞士 4054 巴賽爾.慶門霍夫 2 號 4.法國 68220 布許維勒.維吉諾伯街 14 號 5.德國 79725 勞芬堡.雪佛街 14 號 6.瑞士 4457 迪格特.主街 87 號 7.德國 79395 諾伊堡.艾拉斯姆斯街 2 號 8.瑞士 4125 里恩.頂客貝格街 64 號
	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
代 表 人 姓 名	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城.克律貝街 141 號
		1.恩斯特.阿特黑爾 2.漢斯-培特.威特林

裝 訂 線

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

一種抑制遷移染料於洗液中再吸收的方法，用於該方法之化合物及含有該化合物之洗滌劑組成物

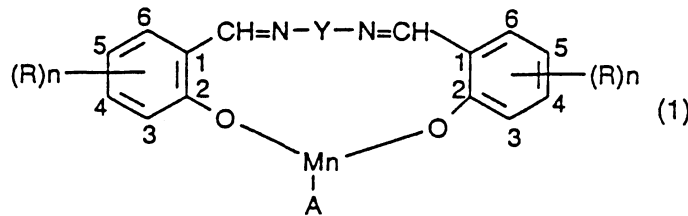
本發明提供一種抑制遷移染料於洗液中再吸收的方法，其包含於含有過氧化物洗滌劑之洗液中導入每升洗液具有由 0.5 至 150，較佳由 1.5 至 75，尤其由 7.5 至 40 毫克，之一或多個具下式化合物



其中 n 為 1，2 或 3；A 為陰離子；

英文發明摘要（發明之名稱：A process for inhibiting the re-absorption of _____ migrating dyes in the wash liquor, the compounds used in said process and the detergent composition comprising said compounds

The present invention provides a process for inhibiting the re-absorption of migrating dyes in the wash liquor, comprising introducing into a wash liquor containing a peroxide-containing detergent, from 0.5 to 150, preferably from 1.5 to 75, especially from 7.5 to 40 mg, per litre of wash liquor, of one or more compounds having the formula:



in which n is 1, 2 or 3; A is an anion;

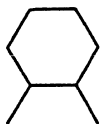
Y is $-(CH_2)_m$ in which m is an integer ranging from 1 to 8; $-(CH_2)_p-CH(R_1)-$ in which p is an



四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

Y 為式 $-(CH_2)_m$ 其中 m 為整數且範圍由 1 至 8, $-(CH_2)_p-$
 $CH(R_1)-$ 其中 p 為整數且範圍由 1 至 7, 及 R_1 為線性或分
 枝 $C_1 - C_4$ 烷基, 較佳為甲基; $-CX = CX-$ 其中 X 為氰基
 , 線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基或二(線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷
 基)胺基;

$-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$ 其中 R_1 具有其前一個的意義及 q 為 1
 , 2, 3 或 4; 或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基:



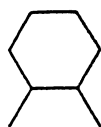
; 及

R 為氰基; 鹵素; 羥基; OR_1 其中 R_1 具有其前一個的意
 義; CO_2R_2 其中 R_2 為氫或線性或分枝 $C_1 - C_4$ 烷基; 硝

英文發明摘要 (發明之名稱:)

integer ranging from 1 to 7 and R_1 is linear or branched C_1-C_4 -alkyl, preferably methyl; -
 $CX = CX-$ in which X is cyano, linear or branched C_1-C_8 -alkyl or di(linear or branched C_1-C_8 -
 alkyl)-amino;

$-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$ in which R_1 has its previous significance and q is 1, 2, 3 or 4; or a 1,2-
 cyclohexylene residue having the formula:



; and

R is cyano; halogen; hydroxy; OR_1 in which R_1 has its previous significance; CO_2R_2 in which
 R_2 is hydrogen or linear or branched C_1-C_4 -alkyl; nitro; linear or branched C_1-C_8 -alkyl;
 di- $(C_1-C_{12}$ alkyl)amino; NR_3R_4 in which R_3 and R_4 are the same or different and each is linear
 or branched C_1-C_{12} -alkyl; or $-N^{\oplus}R_1R_3R_4$ in which R_1 , R_3 and R_4 have their previous
 significance.

四、中文發明摘要（發明之名稱： _____)

基；線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基；二($C_1 - C_{12}$ 烷基)胺基； NR_3R_4 其中 R_3 與 R_4 為相同或不同且分別為線性或分枝 $C_1 - C_{12}$ 烷基；或 $-N^+R_1R_3R_4$ 其中 R_1 ， R_3 和 R_4 具有其等前一個的意義。

英文發明摘要（發明之名稱： _____)

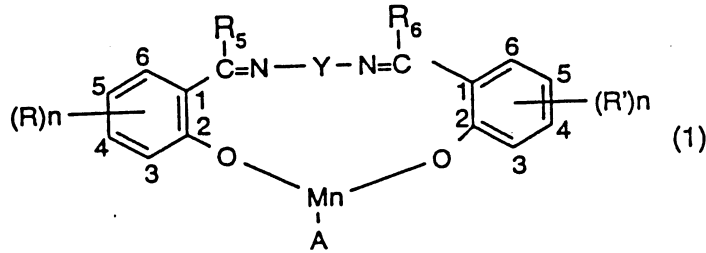
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

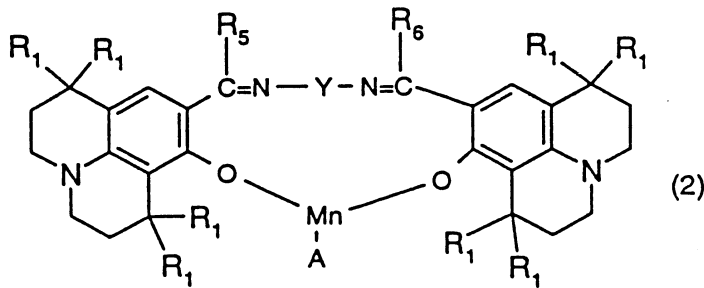
線

六、申請專利範圍

1. 一種抑制遷移染料於洗液中再吸收的方法，其包含於含有過氧化物洗滌劑之洗液中導入每升洗液具有由 0.5 至 150 毫克之一或多種具下式化合物



或



其中 n 為 1, 2 或 3 ;

A 為陰離子 ;

R₁ 為氫或 C₁ - C₄ 烷基 ,

Y 為式 -[C(R₁)₂]_m 之線性或分枝亞烷基 , 其中 m 為整數且範圍由 1 至 8 , 及每個 R₁ 分別為氫或 C₁-C₄ 烷基 ; -CX = CX- 其中 X 為氰基 , 線性或分枝 C₁ - C₈ 烷基或二(線性或分枝 C₁ - C₈ 烷基)胺基 ;

-(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q- 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基及 q 為 1, 2, 3 或 4 ; 或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基 :

六、申請專利範圍



其中 R₇ 為氫，CH₂OH 或 CH₂NH₂ 或 SO₃M，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或由胺形成之陽離子，

R 及 R' 分別為氰基；鹵素；羥基；OR₁ 或 COOR₁ 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基；硝基；部分或完全氟化之線性或分枝 C₁-C₈ 烷基；NR₃R₄ 其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基；-N⁺R₁R₃R₄ 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基，R₃ 和 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基，或線性或分枝 C₁-C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁，COOR₁ 或 NR₃R₄，

R₅ 及 R₆ 分別為氫；線性或分枝 C₁-C₄ 烷基；未經取代之芳基或經氰基，鹵素，OR₁ 或 COOR₁，硝基，線性或分枝 C₁-C₈ 烷基，NR₃R₄ 取代之芳基，其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基；-N⁺R₁R₃R₄ 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基，R₃ 和 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基，或線性或分枝 C₁-C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁，COOR₁ 或 NR₃R₄，

但若 R 及 R' 均為 C₁-C₄ 烷基時，每個 n 為 1。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中每升洗液具有由 1.5 至 75 毫克之一或多個式 (1) 或 (2) 化合物被

六、申請專利範圍

導入洗液中。

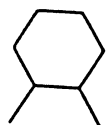
3.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中每升洗液具有由 7.5 至 40 毫克之一或多個式 (1) 或 (2) 化合物被導入洗液中。

4.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中陰離子 A 為鹵化物，過氯酸鹽，硫酸鹽，硝酸鹽，氫氧化物， BF_4^- ， PF_6^- ，或羧酸鹽。

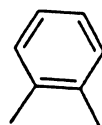
5.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中鹵化物陰離子 A 為氟化物。

6.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中羧酸鹽陰離子 A 為乙酸鹽，三氟甲基磺酸鹽或甲苯磺酸鹽。

7.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 Y 為式- $[\text{C}(\text{R}_8)_2]_2$ 其中 R_8 為氫或甲基， $-\text{CX}=\text{CX}-$ 其中 X 為氰基， $-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_8-(\text{CH}_2)_q-$ 其中 R_8 為氫或甲基及 q 為 1, 2, 3 或 4；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：



或



8.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 或 R' 為二甲基胺基，二乙基胺基，羥基，甲氧基，乙氧基，氯或硝基。

9.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中當 n 為 1 時，R 或 R' 基為在個別苯環的 4-位置，但排除當 R 或 R' 為硝基或 CO_2R_2 時，R 或 R' 基為在個別苯環的 5-位置。

六、申請專利範圍

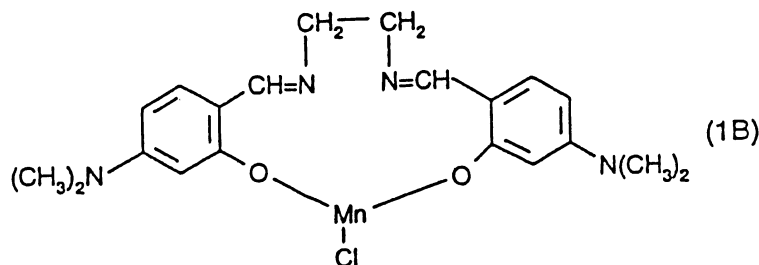
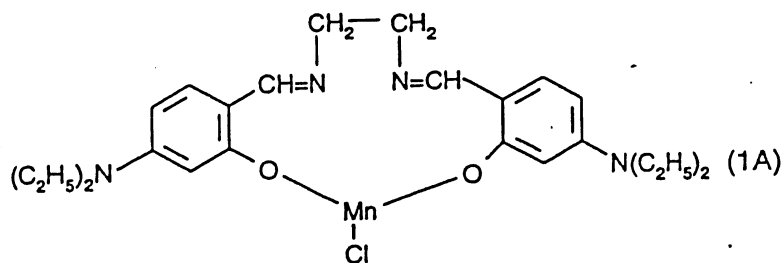
10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中當 n 為 2 時， R 或 R' 基為在個別苯環的 4,6-位置，但排除當 R 或 R' 為硝基或 CO_2R_2 時， R 或 R' 基為在個別苯環的 3,5-位置。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 或 R' 為二($\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基)胺基。

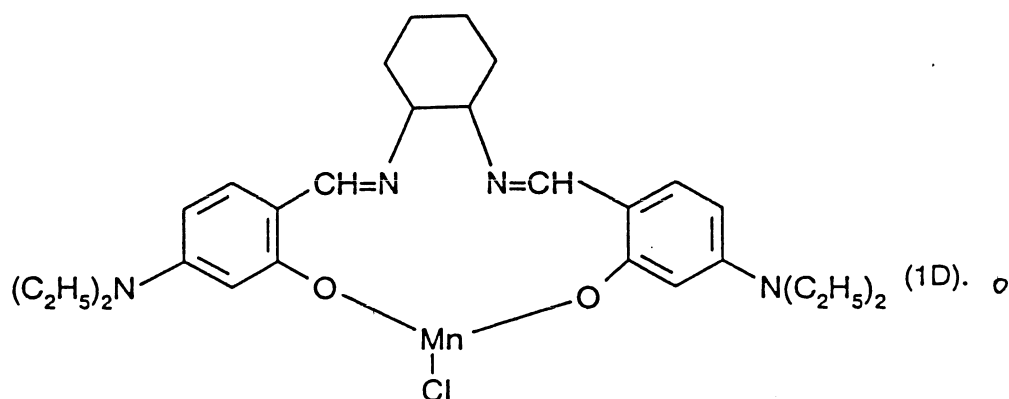
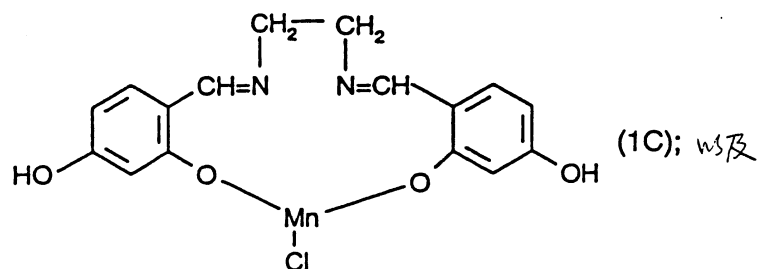
12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中於二($\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基)胺基之烷基部分為含有 1 至 4 個碳原子。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中於二($\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基)胺基之烷基部分為含有 1 或 2 個碳原子。

14. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中式 (1) 化合物為一或多種下式之化合物



六、申請專利範圍



15. 一種洗滌劑組成物，其包含

- i) 5-90% 的 A) 陰離子界面活性劑及 / 或 B) 非離子性界面活性劑；
 - ii) 5-70% 的 C) 增效助劑；
 - iii) 0.1-30% 的 D) 過氧化物；及
 - iv) 0.005-2% 的 E) 根據申請專利範圍第 1 項所定義之式 (1) 或 (2) 化合物，
- 分別為基於洗滌劑總重量之重量計。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之組成物，其包含

- i) 5-70% 的 A) 陰離子界面活性劑及 / 或 B) 非離子性界面活性劑；
- ii) 5-50% 的 C) 增效助劑；

六、申請專利範圍

- iii) 1-12%的 D) 過氧化物；及
- iv) 0.02-1%的 E) 根據申請專利範圍第 1 項所定義之式
(1) 或 (2) 化合物，
分別為基於洗滌劑總重量之重量計。

17.根據申請專利範圍第 16 項之組成物，其包含

- i) 5-70%的 A) 陰離子界面活性劑及／或 B) 非離子性界面活性劑；
- ii) 5-40%的 C) 增效助劑；
- iii) 1-12%的 D) 過氧化物；及
- iv) 0.1-0.5%的 E) 根據申請專利範圍第 1 項所定義之式
(1) 或 (2) 化合物，
分別為基於洗滌劑總重量之重量計。

18.根據申請專利範圍第 15 項之組成物，其包含兩個或多個根據申請專利範圍第 1 項所定義之式(1)或(2)化合物的組合。

19.根據申請專利範圍第 15 項之組成物，其包含 0.5-5%重量於清洗循環期間有用於避免不穩定染料在織物之間轉移的聚合物。

20.根據申請專利範圍第 19 項之組成物，其包含 0.2-1.7%的聚合物。

21.根據申請專利範圍第 19 項之組成物，其中該聚合物為聚乙烯吡咯烷酮，選擇性地含有陰離子或陽離子取代基。

22.根據申請專利範圍第 15 項之組成物，其中該洗滌

六、申請專利範圍

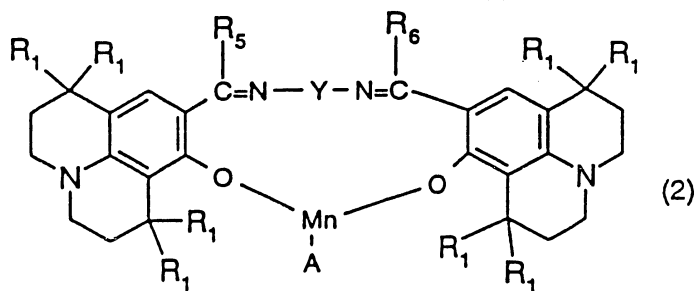
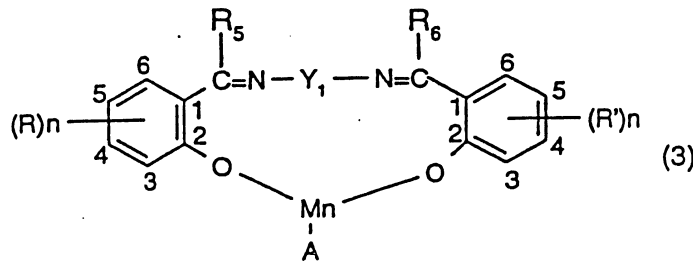
劑係於粉末或粒狀形式。

23. 根據申請專利範圍第 15 項之組成物，其中該洗滌劑係於液態形式且含有 0-5% 的水。

24. 根據申請專利範圍第 23 項之組成物，其中該洗滌劑係於液態形式且含有 0-1% 的水。

25. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其額外含有 TAGU 或 TAED。

26. 一種式 (3) 或式 (2) 之錳複合物，



其中 n 為 1, 2 或 3 ;

A 為陰離子 ;

R 及 R' 分別為氫基 ; 鹵素 ; 羥基 ; OR₁ 或 COOR₁ 其中 R₁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

為氫或 C₁-C₄ 烷基；硝基；部分或完全氟化之線性或分枝 C₁-C₈ 烷基；NR₃R₄ 其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基；-N⁺R₁R₃R₄ 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基，R₃ 和 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基，或線性或分枝 C₁-C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁，COOR₁ 或 NR₃R₄，

R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基，

Y 為 -CX=CX- 其中 X 為氰基，-(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q- 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基及 q 為 1，2，3 或 4；式-[C(R₁)₂]_m 之線性或分枝亞烷基，其中 m 為整數且範圍由 1 至 8，及每個 R₁ 分別為氫或 C₁-C₄ 烷基，但至少一個 R₁ 為 C₁-C₄ 烷基；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：



其中 R₇ 為氫，CH₂OH 或 CH₂NH₂ 或 SO₃M，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或由胺形成之陽離子，但若 R 及 R' 均為 C₁-C₄ 烷基且 Y 為未經取代之 1,2-環己烯殘基時每個 n 為 1，

Y 為式-[C(R₁)₂]_m 之線性或分枝亞烷基，其中 m 為整數且範圍由 1 至 8，及每個 R₁ 分別為氫或 C₁-C₄ 烷基；-CX=CX- 其中 X 為氰基，線性或分枝 C₁-C₈ 烷基或二(線性或分枝 C₁-C₈ 烷基)胺基；

六、申請專利範圍

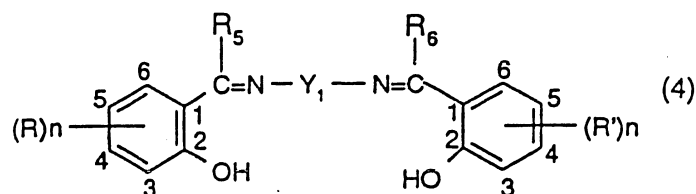
$-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_1-(\text{CH}_2)_q-$ 其中 R_1 為氫或 C_1-C_4 烷基及 q 為 1, 2, 3 或 4 ; 或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基 :



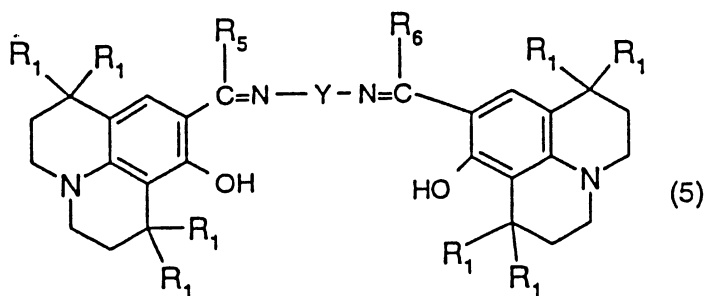
其中 R_7 為氫, CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M , 其中 M 為氫, 鹼金屬原子, 銨或由胺形成之陽離子,

R_5 及 R_6 分別為氫; 線性或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基; 未經取代之芳基或經氰基, 鹵素, OR_1 或 COOR_1 , 硝基, 線性或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基, NR_3R_4 取代之芳基, 其中 R_3 與 R_4 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基; $-\text{N}^+ \text{R}_1\text{R}_3\text{R}_4$, 其中 R_1 為氫或 C_1-C_4 烷基, R_3 和 R_4 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C_1-C_{12} 烷基, 或線性或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 亞烷基- R_2 其中 R_2 為 OR_1 , COOR_1 或 NR_3R_4 。

27. 一種式 (4) 或式 (5) 之化合物,



六、申請專利範圍

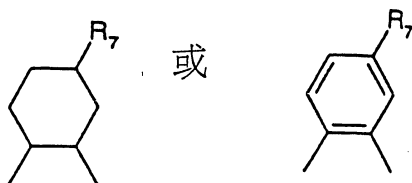


其中 n 為 1, 2 或 3 ;

R 及 R' 分別為氫基；鹵素；羥基；OR₁ 或 COOR₁ 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基；硝基；部分或完全氟化之線性或分枝 C₁-C₈ 烷基；NR₃R₄ 其中 R₃ 與 R₄ 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基；-N⁺R₁R₃R₄，其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基，R₃ 和 R₄ 為相同或不同且為氫或線性或分枝 C₁-C₁₂ 烷基，或線性或分枝 C₁-C₈ 亞烷基-R₂ 其中 R₂ 為 OR₁，COOR₁ 或 NR₃R₄，

R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基，

Y 為 -CX=CX- 其中 X 為氫基，-(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q- 其中 R₁ 為氫或 C₁-C₄ 烷基及 q 為 1, 2, 3 或 4；式-[C(R₁)₂]_m 之線性或分枝亞烷基，其中 m 為整數且範圍由 1 至 8，及每個 R₁ 分別為氫或 C₁-C₄ 烷基，但至少一個 R₁ 為 C₁-C₄ 烷基；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：

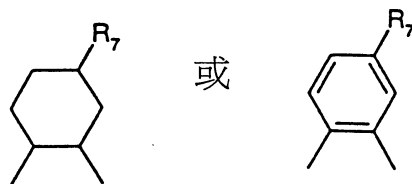


六、申請專利範圍

其中 R_7 為氫， CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或由胺形成之陽離子，但若 R 及 R' 均為 $C_1 - C_4$ 烷基且 Y 為未經取代之 1,2-環己烯殘基時每個 n 為 1，

Y 為式 $-[C(R_1)_2]_m$ 之線性或分枝亞烷基，其中 m 為整數且範圍由 1 至 8，及每個 R_1 分別為氫或 $C_1 - C_4$ 烷基； $-CX = CX-$ 其中 X 為氰，線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基或二(線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基)胺基；

$-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$ 其中 R_1 為氫或 $C_1 - C_4$ 烷基及 q 為 1，2，3 或 4；或具下式之 1,2-環己烯或亞苯基殘基：

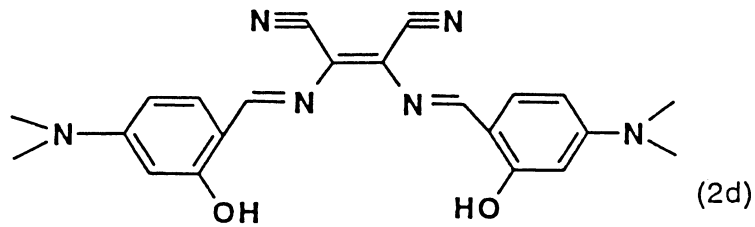
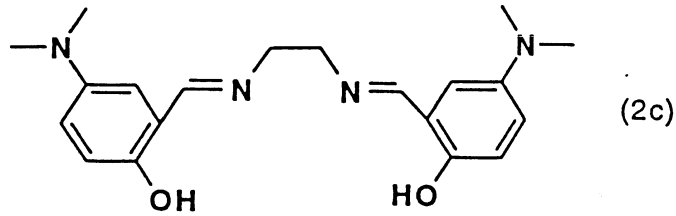
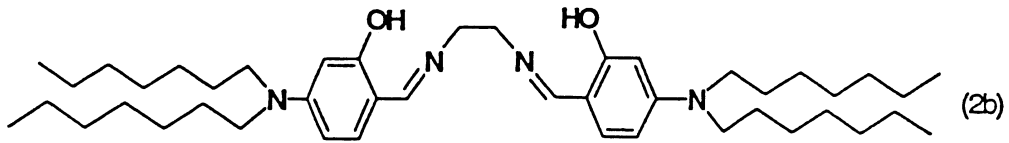
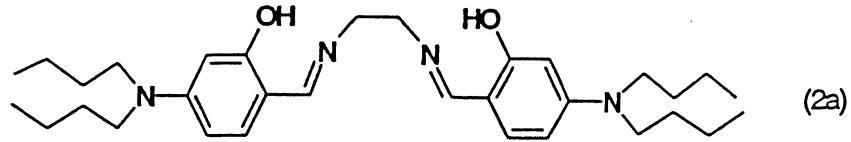


其中 R_7 為氫， CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 為氫，鹼金屬原子，銨或形成胺之陽離子，

R_5 及 R_6 分別為氫；線性或分枝 $C_1 - C_4$ 烷基；未經取代之芳基或經氰基，鹵素， OR_1 或 $COOR_1$ ，硝基，線性或分枝 $C_1 - C_8$ 烷基， NR_3R_4 取代之芳基，其中 R_3 與 R_4 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 $C_1 - C_{12}$ 烷基； $-N^+R_1R_3R_4$ ，其中 R_1 為氫或 $C_1 - C_4$ 烷基， R_3 和 R_4 為相同或不同且分別為氫或線性或分枝 $C_1 - C_{12}$ 烷基，或線性或分枝 $C_1 - C_8$ 亞烷基- R_2 其中 R_2 為 OR_1 ， $COOR_1$ 或 NR_3R_4 。

六、申請專利範圍

28. 一種具下式之化合物，



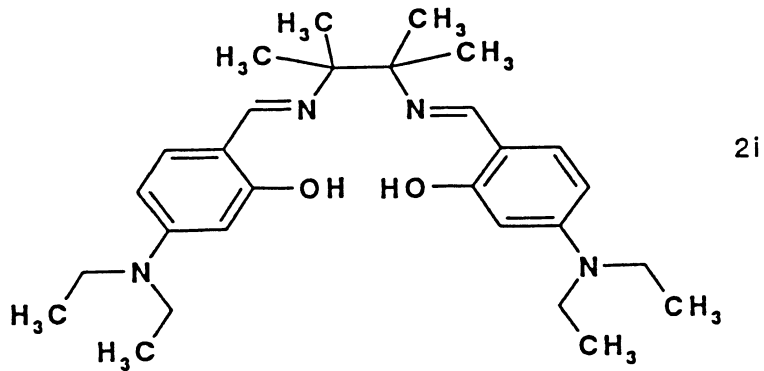
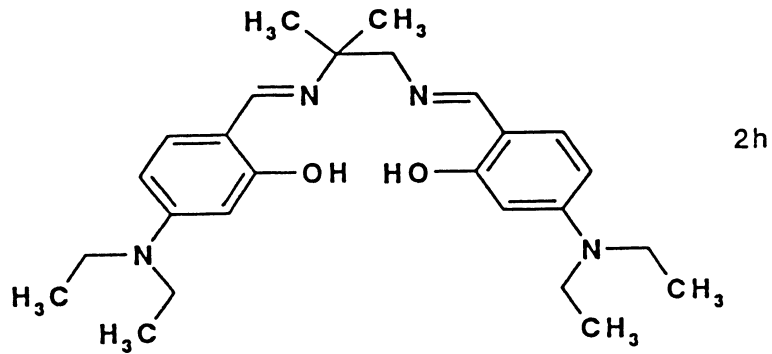
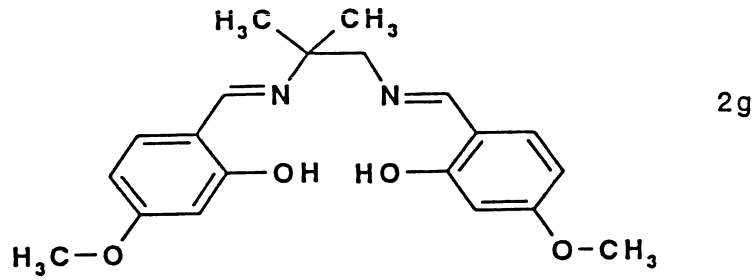
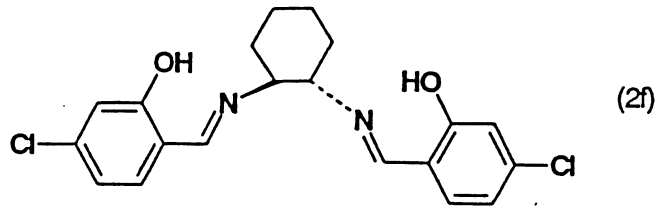
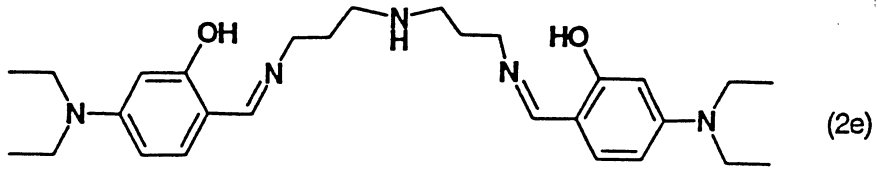
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

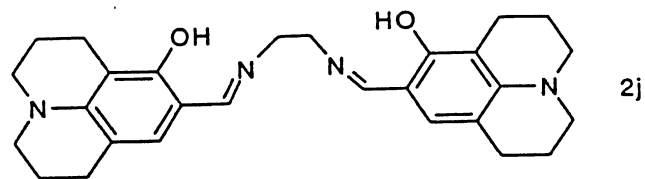
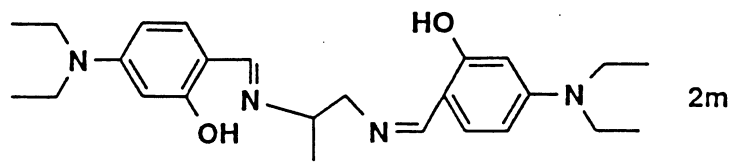
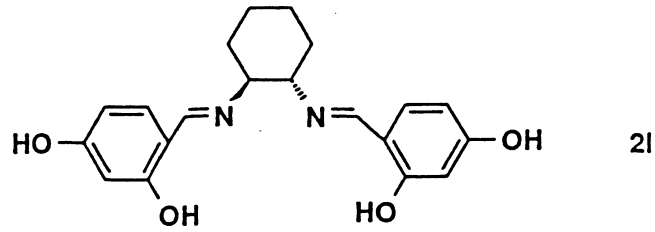
訂

線

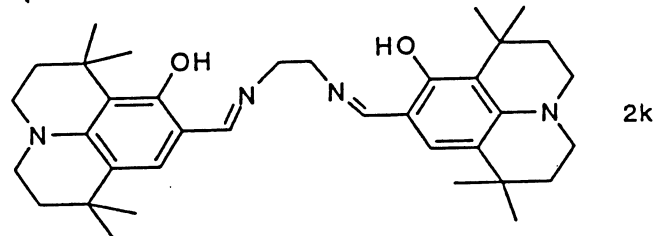
六、申請專利範圍



六、申請專利範圍



或



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線