

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 3/39

C11D 3/395

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804767.7

[43]公开日 2002年4月3日

[11]公开号 CN 1343249A

[22]申请日 2000.2.28 [21]申请号 00804767.7

[30]优先权

[32]1999.3.8 [33]CH [31]0429/99

[86]国际申请 PCT/EP00/01624 2000.2.28

[87]国际公布 WO00/53708 英 2000.9.14

[85]进入国家阶段日期 2001.9.7

[71]申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 M·哈岑坎普 F·巴赫曼

C·马科夫卡 M·J·杜布斯

G·里希特 G·施林洛夫

J·丹纳赫尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨九昌

权利要求书6页 说明书22页 附图页数0页

[54]发明名称 洗涤和清洁方法

[57]摘要

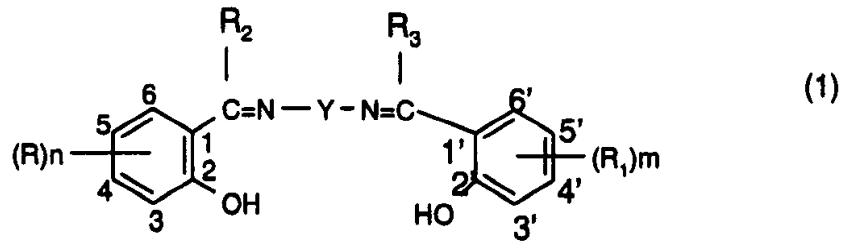
本发明涉及洗涤和清洗过程中的漂白方法,该方法包括在含有含过氧化物的清洗剂的相应液体中,加入每升液体1-500 μ mol的一种或多种水杨醛乙二胺西佛碱配体(salene)型化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

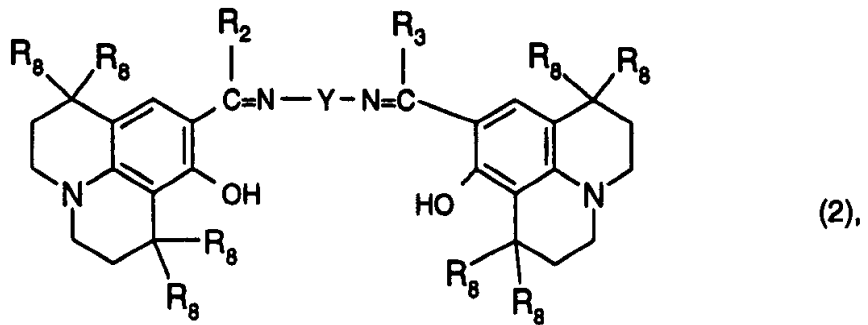
知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种洗涤和清洁方法，包括在含有含过氧化物的洗涤和清洗剂的液体中加入1-500 μmol/L的下式化合物：



或



5

其中

n是0, 1, 2, 或3,

m是1, 2, 或3,

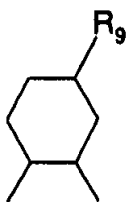
R₄是氢或直链或支链C₁-C₄烷基,

10 R₈是氢或直链或支链C₁-C₄烷基,

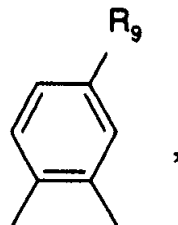
Y是式-[C(R₄)₂]_r-所示的直链或支链亚烷基，其中r是1-8的整数，并且各个R₄基团彼此独立地具有上面所给出的含义；

-CX=CX-，其中X是氰基，直链或支链C₁-C₈烷基或二（直链或支链C₁-C₈烷基）氨基，

15 -(CH₂)_q-NR₄-(CH₂)_q-，其中R₄的含义同上，q是1, 2, 3或4；或下式的1, 2-亚环己基：



或下式的1, 2-芳基



20

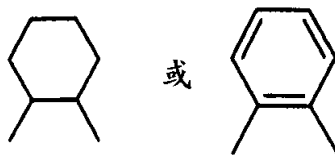
其中R₉是氢, SO₃H, CH₂OH, 或CH₂NH₂,

R和R₁相互独立地是氨基, 卤素, OR₄或COOR₄, 其中R₄含义同上, 硝基, 直链或支链C₁-C₈烷基, 直链或支链部分氟化或全氟化的C₁-C₈烷基, NR₅R₆, 其中R₅和R₆是相同或不同的, 它们分别是氢或直链或支链C₁-C₁₂烷基, 或直链或支链C₁-C₈烷基-R₇, 其中R₇是NH₂, OR₄, COOR₄或NR₅R₆, 其含义同上, 或-CH₂-N⁺R₄R₆R₇或-N⁺R₄R₅R₆, 其中R₄, R₅和R₆的含义同上, R₂和R₃相互独立地是氢、直链或支链C₁-C₄烷基或未取代的芳基, 或被取代的芳基, 其取代基是: 氨基、卤素、OR₄或COOR₄, 其中R₄是氢或直链或支链C₁-C₄烷基; 硝基、直链或支链C₁-C₈烷基、NHR₅或NR₅R₆, 其中R₅和R₆是相同或不同的, 它们分别是氢或直链或支链C₁-C₁₂烷基; 直链或支链C₁-C₈烷基-R₇, 其中R₇是NH₂, OR₄, COOR₄或NR₅R₆(其含义同上); -N⁺R₄R₅R₆, 其中R₄, R₅和R₆含义同上。

2. 权利要求1的方法, 该方法包括在洗涤和清洗液中加入每升洗涤剂为5-350 μmol, 优选10-250 μmol的式(1)或(2)化合物。

3. 权利要求1或2的方法, 该方法包括式(1)或(2)化合物的使用, 其中:

y优选如式-(CH₂)_r-的基团, 其中r是1-8的整数; 或式-C(R₄)₂-(CH₂)_p-C(R₄)₂-, 其中p是0-6的数, 优选0-3, 各R₄基团相互独立地是氢或C₁-C₄烷基, 优选氢或甲基; 或下式的1,2-亚环己基或1,2-亚苯基:



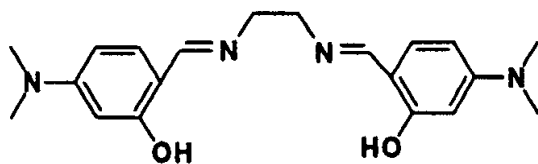
4. 权利要求1-3任一项的方法, 该方法包括式(1)或(2)化合物的使用, 其中R和R₁为氢、OR₄、COOR₄、N(R₄)₂或N⁺(R₄)₃, 其中在N(R₄)₂或N⁺(R₄)₃中, R₄基团可以是不同的, 并且是氢或C₁-C₄烷基, 优选甲基、乙基或异丙基。

5. 权利要求1-4任一项的方法, 该方法包括式(1)或(2)化合物的使用, 其中R₂和R₃为氢、甲基、乙基或未取代的苯基。

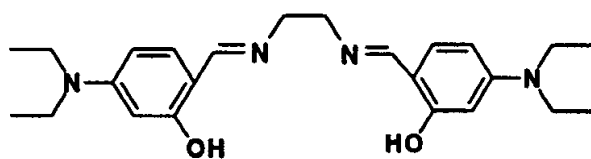
01.09.07

6. 权利要求1-5任一项的方法，该方法包括式(1)或(2)化合物的使用，其中各案例中的R₈是氢。

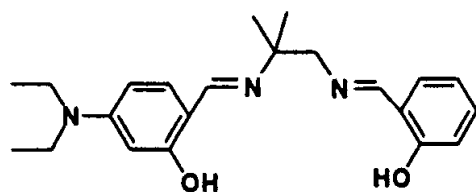
7. 权利要求1-6任一项的方法，该方法包括下式化合物的使用：



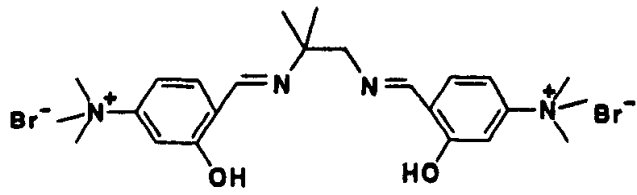
(1a),



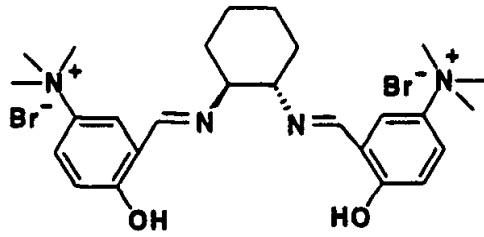
(1b),



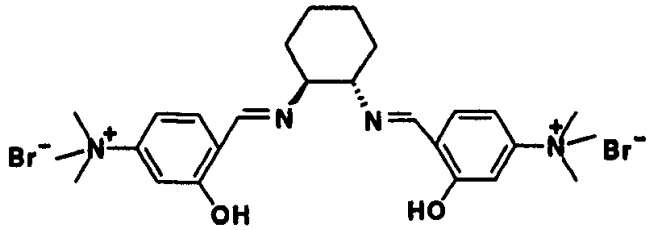
(1c),



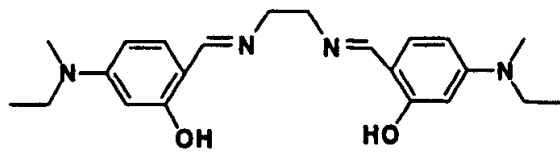
(1d),



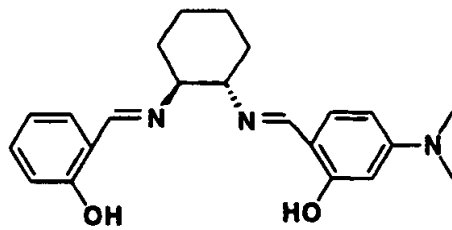
(1e),



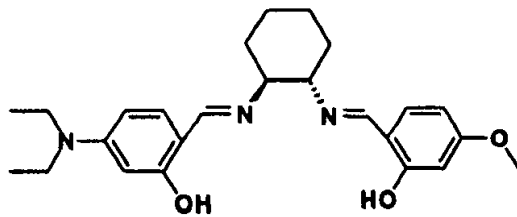
(1f),



(1g),

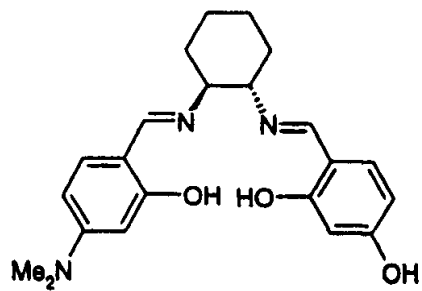
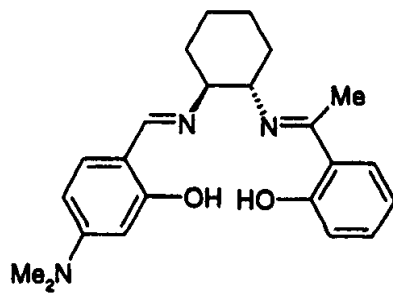
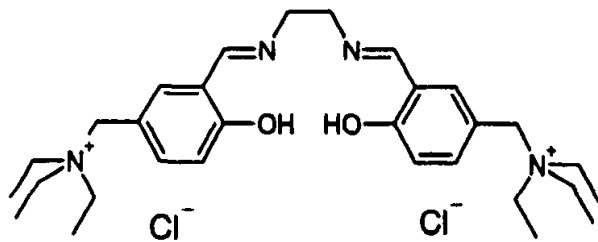
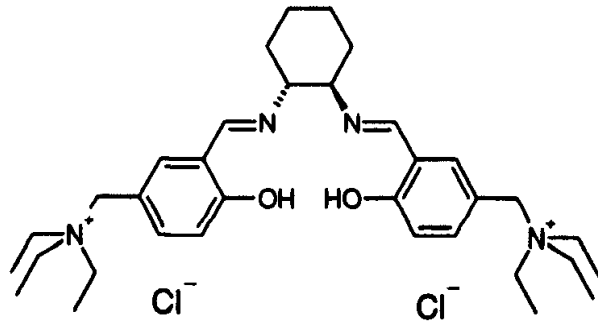
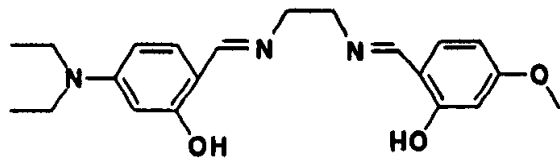


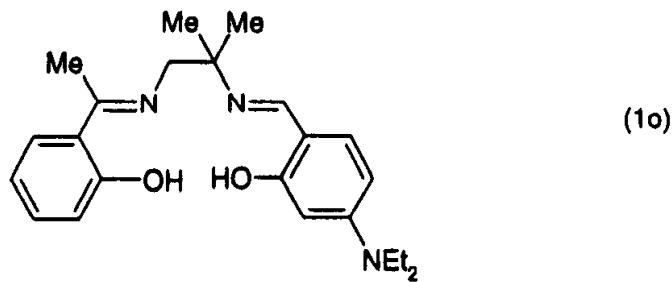
(1h),



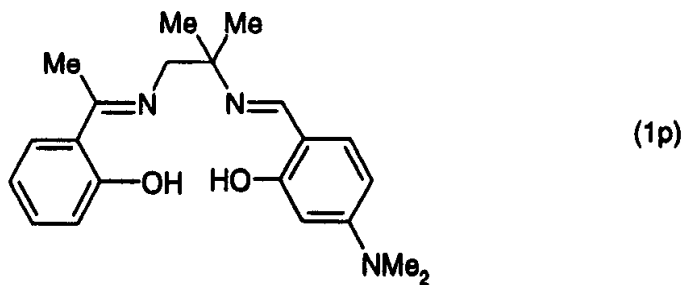
(1i)

01.09.07





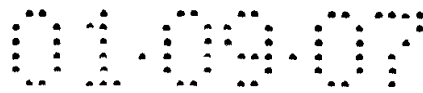
or



8. 一种洗涤和清洗剂，其含有：

- I) 5 - 90 %，优选 5 - 70 % 的阴离子表面活性剂 A) 和/或非离子
5 表面活性剂 B) ，
- II) 5 - 70 %，优选 5 - 50 %，更优选 5 - 40 % 的助洗剂 C) ，
- III) 0.1 - 30 %，优选 1 - 12 % 的过氧化物 D) ，和
- IV) 式 (1) 或式 (2) 的化合物，在洗涤或清洗方法中其用量为
10 产生每升 1-500 μmol ，优选 5-350 μmol ，更优选 10-250 μmol 浓度的溶
液。

9. 权利要求 8 的洗涤剂，该洗涤剂还含有 0.05-5 重量% 的 TAED。



说明书

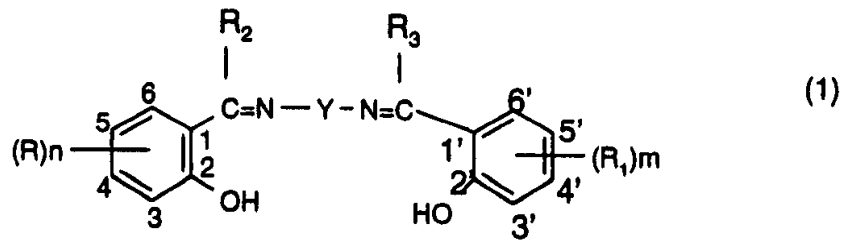
洗涤和清洁方法

5 本发明涉及一种新型催化剂，它极大地改善了过氧化氢在处理织物时的漂白效果，同时对纤维和染色不引起任何实质性的损伤，还涉及含有这些催化剂的洗涤和清洁剂配方，以及使用这种洗涤和清洁剂配方来清洁和/或漂白底物的方法。

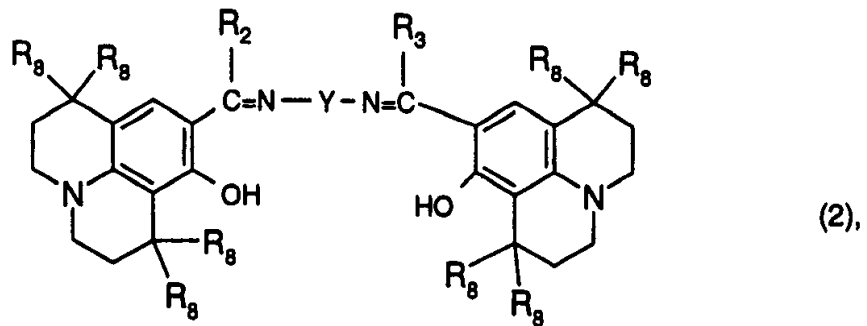
10 含过氧化物的漂白剂被用于清洗过程已有很长历史了。当液体温度为90℃或更高时，它们十分有效。然而，随温度的降低，它们的性能显著降低。已知各种过渡金属离子以合适的盐或含有这种阳离子的盐配位化合物的形式加入时催化 H_2O_2 的降解。用这种方法，可能增强 H_2O_2 或释放 H_2O_2 的前体和其它过氧化物的漂白效果，它们在相对低温下效果不够好。这种情况下，实践中的要点只是那些过渡金属离子和配体的组合，其过氧化物的活化不仅表达为类似催化酶的歧化反应，而且表达为对底物氧化的容易程度的增加，因为前者的活化是现在这种
15 情况下所不希望的，它能进一步降低 H_2O_2 及其衍生物在低温下原本就不够好的漂白效果。

20 就具有漂白效果的 H_2O_2 活化而言，锰与各种配体，特别是1, 4, 7-三甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷和任选的含氧桥配体的络合物的单-和多核的变体，在目前特别有效。这种催化剂在实践条件下足够稳定，并且含有对生态是安全的金属阳离子 $Mn^{(n+)}$ 。但是，它们的应用必然给染料和纤维带来巨大的损害。然而，本发明的催化剂能极大地提高 H_2O_2 的漂白效果，同时不会对洗涤物品带来任何明显的损害。

25 因此，本发明涉及一种洗涤和清洁方法，该方法包括在含有含过氧化物的洗涤和清洗剂的液体中，加入每升液体1-500 μmol 的下式化合物：



或



其中

n是0, 1, 2, 或3,

5 m是1, 2, 或3,

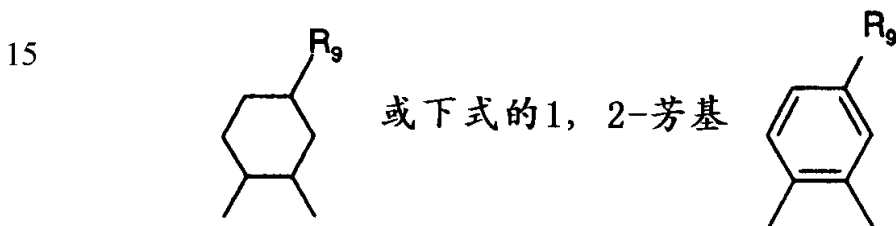
R₄是氢或直链或支链C₁-C₄烷基,

R₈是氢或直链或支链C₁-C₄烷基,

Y是式-[C(R₄)₂]_r-所示的直链或支链亚烷基, 其中r是1-8的整数, 并且各个R₄基团彼此独立地具有上面所给出的含义;

10 -CX=CX-, 其中X是氰基, 直链或支链C₁-C₈烷基或二(直链或支链C₁-C₈烷基)氨基,

-(CH₂)_q-NR₄-(CH₂)_q-, 其中R₄的含义同上, q是1, 2, 3或4; 或下式的1, 2-亚环己基:



其中R₉是氢, SO₃H, CH₂OH, 或CH₂NH₂,

20 R和R₁相互独立地是氰基, 卤素, OR₄或COOR₄, 其中R₄含义同上,

硝基，直链或支链 C_1-C_8 烷基，直链或支链部分氟化或全氟化的 C_1-C_8 烷基， NR_5R_6 ，其中 R_5 和 R_6 是相同或不同的，并且它们分别是氢或直链或支链 C_1-C_{12} 烷基，或直链或支链 C_1-C_8 烷基- R_7 ，其中 R_7 是 NH_2 ， OR_4 ， $COOR_4$ 或 NR_5R_6 （其含义同上）或 $-CH_2-N^+R_4R_6R_7$ 或 $-N^+R_4R_5R_6$ ，其中 R_4 ， R_5 和 R_6 的含义同上， R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、直链或支链 C_1-C_4 烷基或未取代的芳基，或被取代的芳基，其取代基是：氟基、卤素、 OR_4 或 $COOR_4$ ，其中 R_4 是氢或直链或支链 C_1-C_4 烷基；硝基、直链或支链 C_1-C_8 烷基、 NHR_5 或 NR_5R_6 ，其中 R_5 和 R_6 是相同或不同的，并分别是氢或直链或支链 C_1-C_{12} 烷基；直链或支链 C_1-C_8 烷基- R_7 ，其中 R_7 是 NH_2 ， OR_4 ， $COOR_4$ 或 NR_5R_6 ，其含义同上； $-N^+R_4R_5R_6$ ，其中 R_4 、 R_5 和 R_6 含义同上。

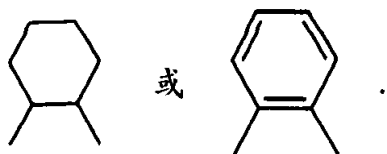
优选在洗涤和清洗液中，加入每升洗涤液5-350 μmol ，优选10-250 μmol 的式(1)或(2)的化合物。

如果，在式(1)的化合物中， R 和/或 R_1 是 $-N^+R_4R_5R_6$ ，或 R_2 和/或 R_3 是 $-N^+R_4R_5R_6$ -取代的芳基，其中 R_4 、 R_5 和 R_6 含义同上，那么，用以平衡 $-N^+R_4R_5R_6$ 基团中正电荷的适用的阴离子是卤化物，如氯化物、溴化物和碘化物，高氯酸根，硫酸根，硝酸根，氢氧根， BF_4^- ， PF_6^- ，羧酸根，醋酸根，甲苯磺酸根或三氟甲烷磺酸根。优选溴化物、氯化物和碘化物。

在式(1)的那些化合物中，其中 n 是2或3的，各 R 基团可以有相同或不同的含义。这对于式(1)化合物、其中 m 是2或3中的各 R_1 基团也同样适用。

y 定义为1,2-亚环己基，可以是它的顺/反立体异构的任何形式。

y 优选如式 $-(CH_2)_r-$ 所示的基团，其中 r 是1-8的整数；或式 $-C(R_4)_2-(CH_2)_p-C(R_4)_2-$ 所示的基团，其中 p 是0-6，优选0-3的数， R_4 各基团相互独立地是氢或 C_1-C_4 烷基，优选氢或甲基；或下式的1,2-亚环己基或1,2-亚苯基：



卤素优选氯、溴或氟。特别优选氯。

如果n或m是1，R和R₁基团优选在各自苯环的4位上，除非R或R₁是硝基或COOR₄。在那种情况下，R或R₁基团优选在5位。如果R或R₁是N⁺R₄R₅R₆，R或R₁基团优选在4或5位。

5 如果n或m是2，这两个R或R₁基团优选在各自苯环的4,6-位上，除非R或R₁是硝基或COOR₅。在那种情况下，R或R₁基团优选在3,5-位。

如果R或R₁是二(C₁-C₁₂烷基)氨基，那么该烷基可以是直链或支链的。该烷基优选含1-8个、更优选1-3个碳原子。

10 R和R₁优选氢、OR₄、COOR₄、N(R₄)₂或N⁺(R₄)₃，其中在N(R₄)₂或N⁺(R₄)₃中，各R₄基团可以是不同的，它们是氢或C₁-C₄烷基，优选甲基、乙基或异丙基。

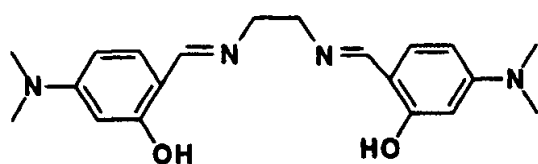
R₂和R₃优选氢、甲基、乙基或未取代的苯基。

特别优选的式(2)化合物中，R₈是氢。

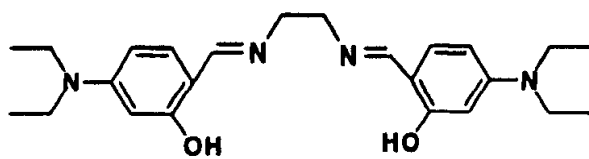
芳基典型的是萘基或优选苯基。

用于新方法的特别感兴趣的化合物是下面各式的化合物：

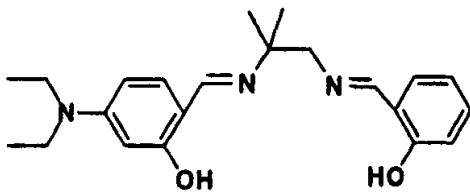
15



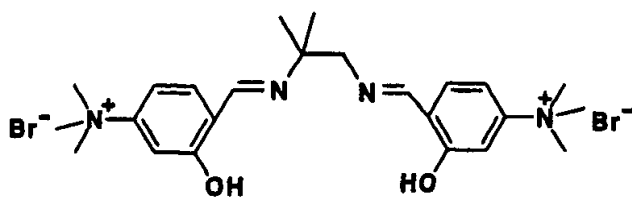
(1a)



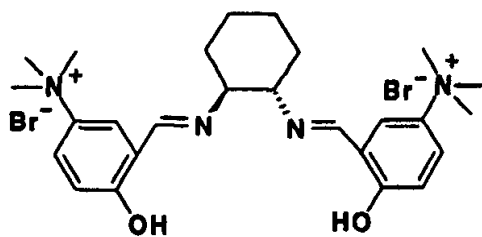
(1b)



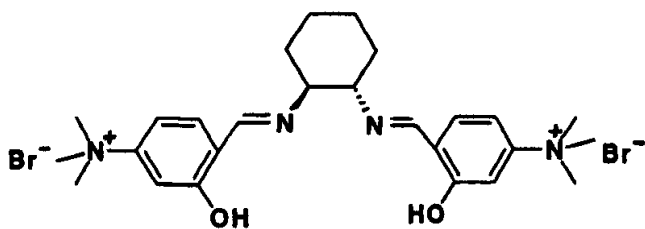
(1c)



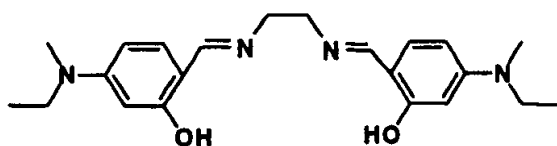
(1d)



(1e)

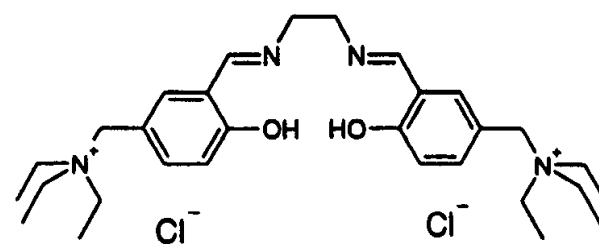
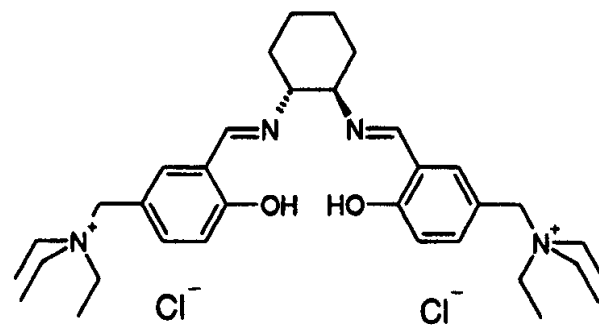
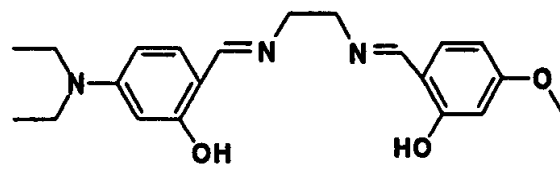
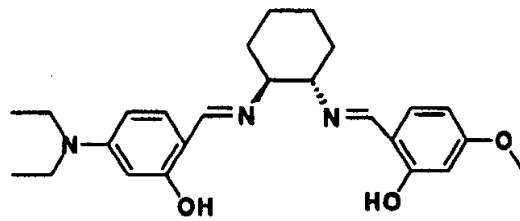
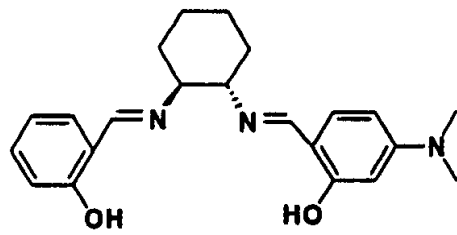


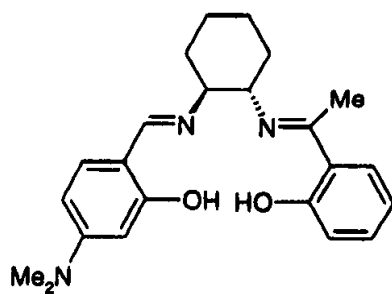
(1f)



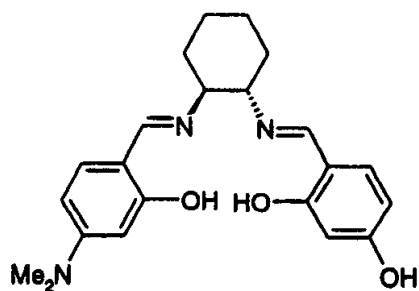
(1g)

01.09.07

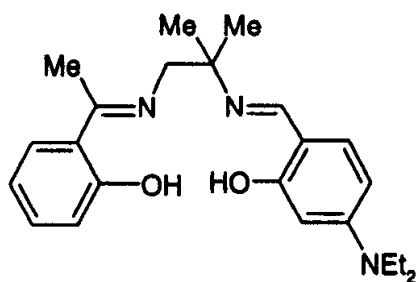




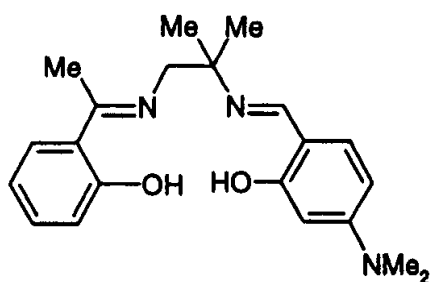
(1m)



(1n)



(1o)



(1p)

式(1)和式(2)的化合物是已知的或本身能用已知的方法制备。通常的制备方法除别的以外被描述於美国专利5281578以及Bernardo
5 等人在Inorg. Chem. 35(1996)387的论文中。

式(1)或式(2)的化合物能单独使用,或者将式(1)或式(2)的两种或多种化合物混合使用。

也可将式(1)或式(2)化合物与过渡金属的盐或络合物一起使用,例如与锰、铁、钴或铜的盐或化合物。例如,水杨醛乙二胺西佛碱配体(salene)络合物就是适用的,这公开在欧洲专利申请No. 98810870.0和98810289.3中。

5 本发明也涉及一种洗涤和清洗剂,其含有:

I) 5 - 90%, 优选 5 - 70%, 阴离子表面活性剂A)和/或非离子表面活性剂B),

II) 5 - 70%, 优选 5 - 50%, 更优选 5 - 40%, 助洗剂C),

III) 0.1 - 30%, 优选 1 - 12%, 过氧化物D), 和

10 IV) 式(1)或式(2)的化合物,在洗涤或清洗方法中其用量为产生1-500 μmol , 优选 5-350 μmol , 更优选10-250 μmol 溶液的量。

该洗涤和清洗剂可以是固体或液体形式,例如,无水的液体试剂,含有不超过5重量%, 优选0 - 1重量%的水,并且它能作为非离子表面活性剂中助洗物质悬浮液的主要成分就如,除别的以外, GB-
15 A-2, 158, 454所述。

但是,该洗涤和清洗剂优选粉末状或颗粒状,例如,可以先用喷雾干燥含有除D)和E)以外所有上述组分的含水料浆来制备原料粉末,然后加入干组分D)和E)并混合所有组分来制得。也可在含有组分A), B)和C)的含水料浆中加入组分E), 喷雾干燥该混合物后将组分D)和干的混合物混合。
20

也可从含有组分A)和C), 但不含或只含部分的组分B)的含水料浆开始。喷雾干燥该料浆后,将组分E)和组分B)混合并加入其中,然后将干的组分D)混入。

25 阴离子表面活性剂A)可以是,例如硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐表面活性剂,或其混合物。优选的硫酸盐是那些在烷基中含12-22个碳原子的硫酸盐,可任选与含10-20个碳原子烷基的烷基乙氧基硫酸盐组合。

优选的磺酸盐是,例如烷基中含有9-15个碳原子的烷基苯磺酸盐。阴离子表面活性剂中的阳离子优选碱金属阳离子,更优选钠。

30 优选的羧酸盐是碱金属肌氨酸盐, $\text{R-CO-N(R}^1\text{)-CH}_2\text{COOM}^1$, 其中R是烷基或烯基中含8-18个碳原子的烷基或烯基, R^1 是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基, M^1 是碱金属。

非离子表面活性剂B)可以是,例如3 - 8 mol环氧乙烷和1 mol含有9-15个碳原子的伯醇的缩合物。

5 适用的助洗物质C)是,例如碱金属磷酸盐,优选三聚磷酸盐,碳酸盐或碳酸氢盐,更优选它们的钠盐,硅酸盐,铝的硅酸盐,聚羧酸盐,聚羧酸,有机膦酸盐,氨基烷基聚(亚烷基膦酸盐),或这些化合物的混合物。

特别适用的硅酸盐是片状结晶的钠盐,式子为 $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$,其中t是1.9-4的数,p是0-20的数。

10 优选的铝的硅酸盐是那些以Zeolite A, B, X 和 HS命名的,或含有两种或多种这些组分的混合物的市售硅酸铝。

优选的聚羧酸盐是多羟基羧酸盐,特别是柠檬酸盐,和丙烯酸盐,以及它们和马来酸酐的共聚物。优选的多羧酸是氨三乙酸、乙二胺四乙酸、以外消旋体和(S, S)型存在的乙二胺丁二酸氢盐。

15 特别适用的膦酸盐或氨基烷基聚(亚烷基膦酸盐)是1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、次氨基三(亚甲基膦酸)、乙二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸的碱金属盐。

适用的过氧化物组分D)是,例如文献中已知的和市场上能得到的有机和无机的过氧化物,它们在标准洗涤温度下,如10-95℃,漂白织物。

20 有机过氧化物是,例如单-或聚过氧化物,优选有机过酸或其盐,例如苯二酰亚氨基过氧己酸、过苯甲酸、二过氧十二碳二酸、二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧邻苯二甲酸或它们的盐。

25 但是,优选使用无机过氧化物,例如过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐或过硅酸盐。当然,也可能使用无机和/或有机过氧化物的混合物。这些过氧化物可以是不同的晶形,并且可以含有不同量的水分,它们也可以和其它无机或有机化合物一起使用以改善它们的存储稳定性。

优选将这些过氧化物通过例如使用螺杆加料系统和/或流化床混合器混合这些组分而加入洗涤和清洗剂。

30 除了新型组合,该洗涤和清洗剂可以含有一种或多种荧光增白剂,例如来自于双-三嗪基-氨基二苯乙烯二磺酸、双-三唑基二苯乙烯二磺酸、双-苯乙烯基联苯或双-苯并咪唑基联苯、双-苯并噁唑基

衍生物、双苯并咪唑基衍生物、香豆素衍生物或吡唑啉衍生物这一类。

5 洗涤和清洗剂也可以含有污垢悬浮剂，例如羧甲基纤维素钠；pH调节剂，例如碱金属或碱土金属的硅酸盐；泡沫调节剂，例如皂类；用以调节喷雾干燥和成粒性的盐，例如硫酸钠；芳香剂，和任选的抗静电剂和柔顺剂、酶如淀粉酶、漂白剂、漂白活化剂如TAED（四乙酰乙二胺）或SNOBS（壬酰氧苯磺酸钠）、颜料和/或遮蔽剂。当然，这些组分必须对所用的漂白剂稳定。

10 其它优选加入该新型洗涤和清洗剂的添加剂，是能在洗涤织物时防止染料染色的聚合物，这些染料是存在液体中并在洗涤条件下从织物分离出来的。这些添加剂优选未改性的或通过与阴离子或阳离子取代基结合改性的聚乙烯吡咯烷酮，特别是那些分子量为5000-60000，优选10000-50000的。这些聚合物优选使用量为洗涤剂总重的0.05-5重量%，优选0.2-1.7重量%。

15 以下非限定的例子更详细地说明了本发明。除非另外说明，份数和百分数均指重量。

实施例1:

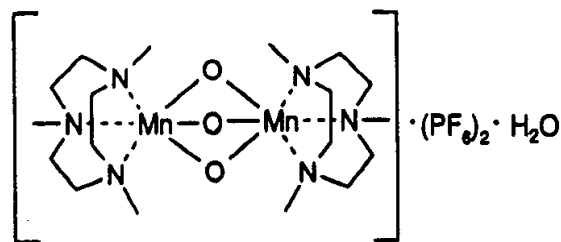
20 如下进行漂白试验：7.5g白色棉织物和2.5g被茶、红葡萄酒或黑莓染色的棉织物，在80ml洗涤液中处理。该洗涤液含有标准洗涤剂不含磷酸盐的ECE（456IEC）瑞士EMPA制造，浓度为7.5g/L，还含有氧化剂、催化剂和任选的活化剂，浓度如相应的表所列。洗涤过程在LINITEST仪器的钢制烧杯中、40℃下进行30分钟。为了评估漂白结果，使用由于对污渍的处理而产生的亮度的增加DY（根据CIE的亮度差）来表示。表1列出所有这3个棉织物上的污渍在用体系a)-n)处理
25 之后的DY值。

表1:

棉的污渍	体系40℃时, 亮度DY的增加*													
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)	i)	j)	k)	l)	m)	n)
茶	0	18	27	25	24	21	24	21	23	23	25	25	24	23
红葡萄酒	3	11	22	23	21	17	22	15	18	16	19	22	20	20
黑莓	8	20	31	22	21	22	27	22	23	23	21	26	21	20

- 5
- a) 不含漂白体系的洗涤液
 b) 含8.6mmol/LH₂O₂的洗涤液
 c) 含1.125g/L一水合过硼酸钠和0.3g/LTAED的洗涤液
 d) 含8.6mmol/LH₂O₂和5μmol/L催化剂A的洗涤液
 e) 含8.6mmol/LH₂O₂和100μmol/L催化剂1a的洗涤液
 f)-n) 同上, 但所含催化剂分别为1b-1j

催化剂A:



10 实施例2:

该新型催化剂的漂白效果也在20℃下进行了试验。所进行的这些试验和漂白结果的评价类似于实施例1的步骤。表2列出茶染色的棉在用体系a)-n)处理后的DY值。

表2:

棉的污渍	体系20℃时, 亮度DY的增加*													
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)	i)	j)	k)	l)	m)	n)
茶	0	5	16	21	14	3	15	16	21	16	10	18	13	16

- 15
- a) 不含漂白体系的洗涤液
 b) 含8.6mmol/LH₂O₂的洗涤液
 c) 含1.125g/L一水合过硼酸钠和0.3g/LTAED的洗涤液

- d) 含8.6mmol/LH₂O₂和5μmol/L催化剂A的洗涤液
 e) 含8.6mmol/LH₂O₂和100μmol/L催化剂1a的洗涤液
 f)-n) 同上, 但含的催化剂分别为1b-1j

5 实施例3

使用新型催化剂几乎不会引起染色的棉制洗涤物品上的染料的漂白。如上述使用时, 在5次处理后会得到平均和在不含漂白剂的体系中几乎同样的相对染料损失, 甚至是对已知很敏感的染料。表3中的值是相对染料损失, 用百分数表示, 是在各自的吸收最大波长处基于Kubelka-Munk值所确定的。

表3:

用如下染料 染色的棉	体系中相对减少 (%)													
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)	i)	j)	k)	l)	m)	n)
瓮蓝4	10	10	5	20	35	5	5	5	5	15	30	10	15	25
活性棕17	10	20	15	45	15	5	15	15	10	15	15	10	15	15
活性黑5	10	10	30	45	15	10	10	10	10	10	15	10	10	10
瓮棕1	5	0	0	0	5	0	0	5	5	5	0	0	0	0
活性红123	10	15	15	40	5	5	5	10	5	10	10	5	5	5
直接蓝85	20	20	15	15	20	20	15	20	20	25	15	15	10	15

* a) - n) 如表1.

实施例4:

以极端保护纤维的方式使用新型催化剂。当如上述使用时, 在5次处理后发现和在不含漂白剂的体系中一样的平均聚合度的相对减少量, 甚至是对已知对纤维损伤极为敏感的棉染色, 见表4。

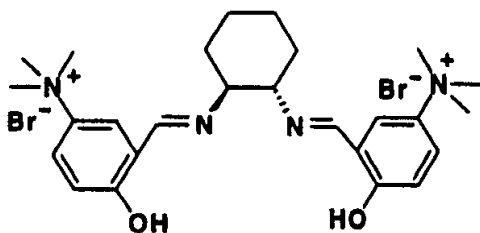
表4:

用如下染料 染色的棉	体系中相对减少 (%)				
	a)	b)	c)	d)	e)
瓮蓝4	5	5	5	40	5
活性棕17	0	0	5	50	0
活性黑5	0	0	0	20	0
瓮棕1	10	5	20	55	5
活性红123	5	0	5	40	5
直接蓝85	10	5	0	5	10

a)-d) 如表1.

e) 含 8.6 mmol/L H_2O_2 和 200 $\mu\text{mol/L}$ 催化剂 1b 的洗涤液.

5 实施例5: 制备



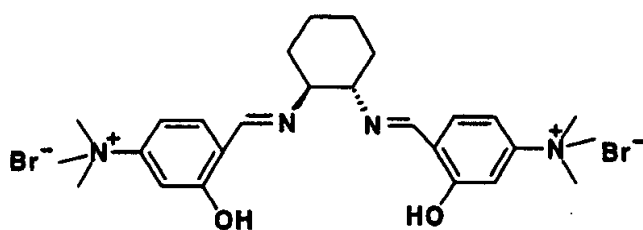
(1e)

500 mg (1.92 mmol) 3-甲酰基-4-羟基苯基三甲铵溴化物
 [synthesis instruction M. Ando, S. Emoto, Bull. Chem. Soc. Jpn,
 10 Vol. 51 (8) 2433 (1978)] 在 2 ml 乙醇中的悬浮液, 在 50 °C 用 105 mg
 (0.915 mmol) 的反-1,2-二氨基环己烷滴加。反应混合物在 80 °C 下保
 持 4 小时。冷却至室温后, 产生的沉淀通过过滤收集, 用少量冷的乙
 醇洗涤并在高真空 40 °C 下干燥至恒重。

产量: 435 mg (79 %) 的淡黄色固体。

15 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ = 19.8, 25.5, 27.4, 29.2 (cycl. CH_2), 53.4
 (NCH₃), 63.6 ($\text{CH}_2\text{-CH}$), 118.7, 121.9, 123.1 (tert aryl-C), 111.4,
 131.5, 172.4 (quart. aryl-C), 163.2 (C=N).

实施例6: 制备



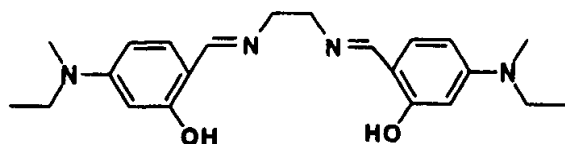
(1f)

合成和操作如实施例5, 从500mg (1.92mmol) 4-甲酰基-3-羟基
5 苯基三甲铵溴化物和0.105g (0.915 mmol)的反-1,2-二氨基环己烷开
始。

产量: 299mg (55%)。

^{13}C NMR (D_2O) δ = 23.6, 29.5, 31.3, 33.1 (cycl. CH_2), 56.8
(NCH_3), 67.3 ($\text{CH}_2\text{-CH}$), 107.5, 112.0, 136.1 (tert aryl-C), 117.3,
152.4, 170.9 (quart. aryl-C), 166.6 (C=N)。

10 实施例7: 制备



(1g)

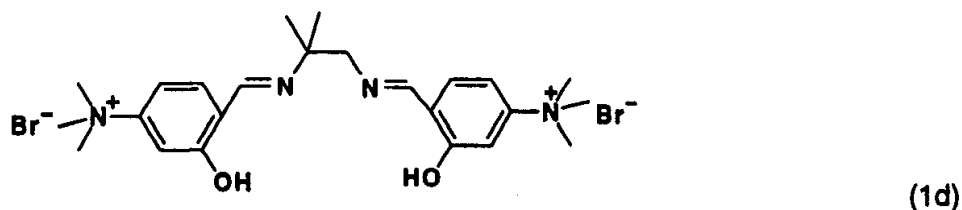
室温下, 在500 mg (2.79 mmol) 的4-(N-乙基-N-甲基氨基)水杨
醛溶液中滴加80 mg (1.33 mmol)的乙二胺溶液, 并将该反应液加热4
15 小时至70℃。冷却至室温后, 产生的沉淀通过过滤收集, 用少量冷的
乙醇洗涤并在真空干燥炉中30℃下干燥。

产量: 476mg (94%)。

^1H NMR (CDCl_3) = 1.13 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 2.92 (s, 6H, NCH_3),
3.38 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 3.76 (s, 4H, NCH_2), 6.12 (m, 4H, aryl-H),
20 6.98 (m, 2H, aryl-H), 8.08 (s, 2H, CH=N), 13.52 (s, br, 2H,
OH)。

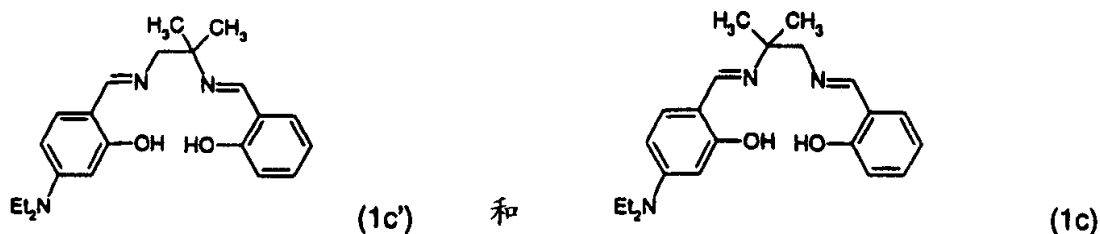
^{13}C NMR (CDCl_3) = 11.7 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 37.4 (NCH_3), 46.6 ($\text{CH}_3\text{-}$
 CH_2), 58.4 (NCH_2), 68.8 (NCH_2), 98.6, 103.3, 132.8 (tert aryl-C),
108.6, 152.6, 165.4 (quart. aryl-C), 164.6 (C=N)。

实施例8: 制备



该制备类似实施例6, 但是用等当量的1, 2-二氨基-2-甲基丙烷代替1, 2-二氨基环己烷。

实施例9: 制备



将4.56 g (0.0517 mol)的1, 2-二氨基-2-甲基丙烷在50 ml乙醇中的溶液放入容器。一边搅拌, 一边于室温下在2小时下滴加10.0 g (0.0517 mol)的4-二乙基氨基-2-羟基苯甲醛在50ml乙醇中的溶液。搅拌2小时 (DC控制乙腈/水 9: 1) 后, 反应完全。小心浓缩反应溶液并在高真空干燥。获得的粗产物为13.6g的2-(2-氨基-2-甲基丙基亚氨基)-甲基-5-二乙氨基苯酚, 暗红色油状, 然后可不经任何另外的提纯被进一步使用。

将13.6 g (0.0517 mol)的2-[(2-氨基-2-甲基丙基亚氨基)-甲基-5-二乙氨基苯酚在50ml乙醇中的溶液加热至50°C, 然后在3分钟内滴加5.5 ml (6.31 g, 0.0517 mol)的水杨醛。溶液温度升高5°C。将反应溶液回流3小时后, 冷却并通过蒸发浓缩。产出19.31g粗混合物, 其中含有两种非对映体(1c')和(1c)。该粗混合物用柱色谱(乙酸乙酯/甲醇9: 1)分离。

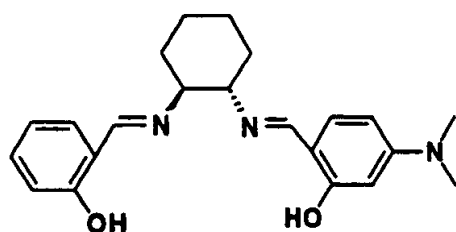
产量: 4.01g (21 %) (1c')淡米色固体, 1.55g (8 %) (1c)浅褐色油。

^{13}C NMR (CD_3OD): $\delta = 12.2$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$), 23.9 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$), 44.5 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 60.1 (quart. $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 62.0 ($=\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 99.4 , 104.3 , 117.0 , 118.6 , 132.4 , 132.8 , 135.6 (tert aryl-C), 108.3 , 119.1 , 155.2 , 162.2 (quart aryl-C), 162.8 , 163.5 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$).

NMR data (1c):

^{13}C NMR (CD_3OD): $\delta = 12.2$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$), 24.7 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$), 44.5 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 57.1 (quart. $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 69.3 ($=\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 99.6 , 104.1 , 116.8 , 118.9 , 132.2 , 132.8 , 135.9 (tert aryl-C), 108.1 , 119.1 , 155.4 , 161.4 , 177.0 (quart aryl-C), 158.0 , 168.4 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$).

实施例10: 制备



(1h)

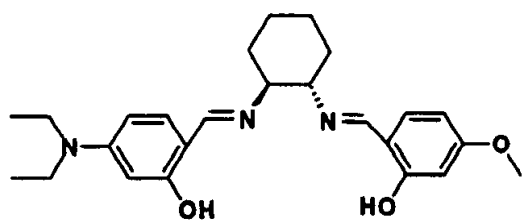
5

0.5 g (2.29 mmol) 根据 Tetrahedron Letters 39 (1998) 4199-4202 制得的 2-(2-氨基环己基亚氨基) 甲基苯酚溶解在 50ml 乙醇中，直到获得澄清的黄色溶液。将 378 mg (2.29 mmol) 的 4-二甲基氨基水杨醛溶解在 50ml 乙醇中，然后将其在室温下逐滴加入。将反应溶液在 60℃ 加热 4 小时，冷却至室温，然后在旋转蒸发器中小心浓缩，产出 829 mg 的黄色固体。用柱色谱（硅胶，乙酸乙酯/甲醇 9: 1）分离来提纯该粗产物。产量：318 mg (38 %) 浅黄色固体。

10

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 24.2$, 24.4 , 33.2 , (cycl.- CH_2), 40.0 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 71.1 , 72.9 (tert cycl. CH), 98.7 , 103.4 , 116.7 , 118.5 , 131.5 , 132.0 , 132.6 (tert aryl-C), 108.7 , 118.7 , 153.6 , 161.1 (quart. aryl-C), 163.2 , 164.7 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$).

15 实施例11: 制备



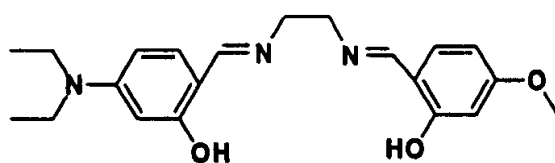
(1i)

2.5 g (8.64 mmol)的2-[(2-氨基-环己基亚氨基)甲基]-5-二乙氨基苯酚在200ml乙醇形成悬浮液，在室温下，45分钟内逐滴加入1.3 g (8.64 mmol) 4-甲氧基水杨醛在200ml乙醇中形成的溶液。将反应溶液在60℃加热4小时。将反应溶液冷却至室温后浓缩至干燥。得到的粗混合物用柱色谱（乙酸乙酯/甲醇9: 1）提纯。产量：500mg (14%) 微红橙色油，缓慢结晶。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.7$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$), 24.3, 33.2 (cycl.- CH_2), 44.4 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 55.3 (OCH_3), 70.9, 71.5, 71.6 (tert cycl. CH), 98.0, 101.1, 103.0, 106.1, 106.2, 132.9 (tert aryl-C), 108.2, 112.3, 151.3, 165.5 (quart. aryl-C), 162.9, 163.7 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$).

10

实施例12: 制备



(1j)

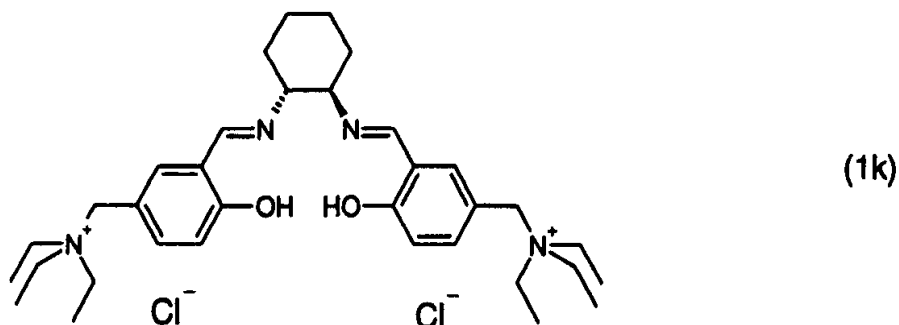
将3.87 g (0.0644 mol) 乙二胺与300ml乙醇形成的溶液放置于容器，然后在室温下，一边搅拌，一边缓慢滴加12.45 g (0.0644 mol) 4-二乙基氨基水杨醛与60 ml乙醇形成的溶液。溶液回流2小时。冷却至室温后，缓慢滴加9.8 g (0.0644 mol) 4-甲氧基水杨醛与25 ml乙醇形成的溶液，然后将反应溶液回流加热1小时。缓慢冷却反应溶液并在室温下搅拌8小时。为了加工，得到的黄色悬浮液在真空下浓缩并用柱色谱在硅胶上（洗脱剂乙酸乙酯/甲醇9: 1）提纯。不对称的配体以橙色油状的形式被分离出。

产量: 4.00g (17 %)

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.7$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.4 (NCH_2CH_3), 55.3 (OCH_3), 58.1 , 58.7 (NCH_2), 98.0 , 101.2 , 103.1 , 106.3 , 132.9 , 133.0 (tert aryl-C), 108.3 , 112.3 , 151.5 , 163.5 (quart. aryl-C), 164.5 , 165.4 ($\text{C}=\text{N}$).

实施例13:

- 5 制备 (R, R)-N, N'-双(5-(三乙氨基甲基亚水杨基))-1, 2-环己二胺二盐酸盐



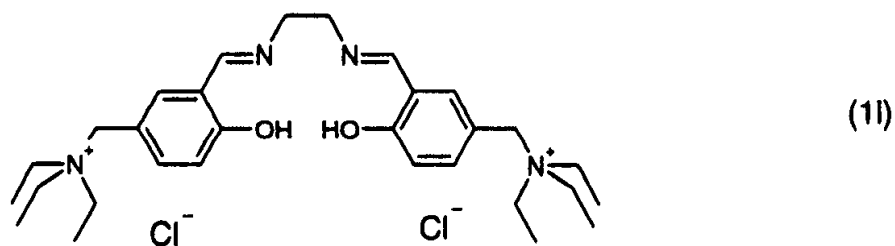
- 10 1.09g (4 mmol) 的 (5-三乙氨基甲基) 水杨醛氯化物 (合成见 T. Tanaka 等人, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997, 70, 615-629) 溶解在 10ml 水中, 加入溶解在 2ml 水中的 0.228g (2 mmol) 的 1, 2-二氨基环己烷。该黄色溶液在室温下搅拌 2 小时, 然后在水浴温度 60°C (10 mbar) 用旋转蒸发器浓缩。加入 2×50 ml 的四氢呋喃, 该混合物再次浓缩, 产出 1.22g 所希望的产物, 为黄色晶体形式, 纯度 $>90\%$ (NMR)。

15

^{13}C NMR (D_2O): $\delta = 7.4$ (CH_3), 23.8 , 31.3 , 52.3 , 59.6 (aliph. CH_2), 67.7 (tert C), 115.0 , 116.5 (quart. aryl-C), 121.5 , 138.5 , 139.4 (tert aryl-C), 166.9 ($\text{C}=\text{N}$), 171.5 (quart. aryl-C).

实施例14:

制备 N, N'-双(5-(三乙氨基甲基亚水杨基))-1, 2-乙二胺二盐酸盐



该化合物的制备类似于前面的实施例。产物为黄色结晶，纯度 > 90 % (NMR)。

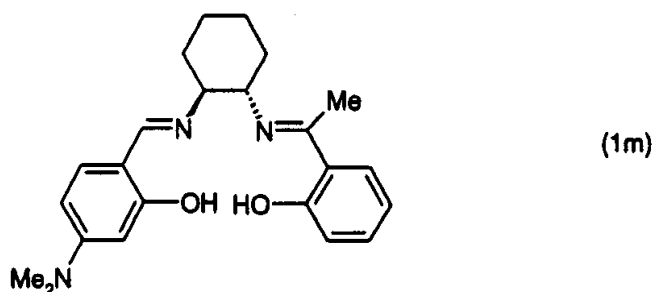
5

^{13}C NMR (D_2O) $\delta = 7.4$ (CH_3), 52.2, 53.5, 59.6 (aliph. CH_2 in each case), 114.6, 116.4 (quart. aryl-C), 120.5, 138.9, 139.6 (tert aryl-C), 168.7 ($\text{C}=\text{N}$), 172.3 (quart. aryl-C).

实施例15:

制备 (R, R)-N-[4-(二甲氨基)水杨醛]-N'-(2-羟基苯乙酮)-1,2-环己烷二亚胺

10



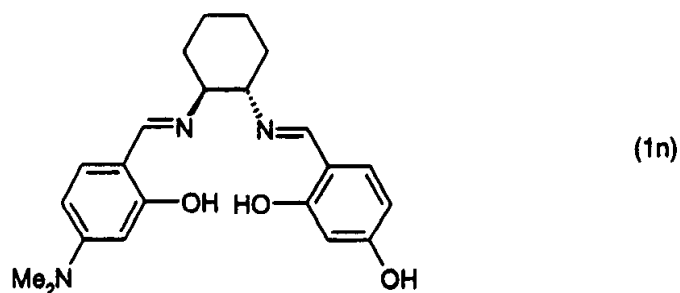
2.5 g (9.56 mmol) R,R-单[4-N-(二甲氨基)亚水杨基]-1,2-环己烷二胺与 225 ml 乙醇形成的溶液中逐滴加入溶解在 225 ml 乙醇中的 1.30 g (9.56 mmol) 2-羟基苯乙酮。该混合物在 60℃ 加热 8 小时。得到微红棕色澄清溶液，再在室温下搅拌 4 小时并在高真空下浓缩，产出粗产物 (3.6 g, 深红色油)，用柱色谱 (洗脱剂 乙酸乙酯/甲醇 9:1) 提纯。产量: 1.60 g (44 %) 微红橙色固体，m. p. 为 129℃。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 14.7$ (CH_3), 24.2, 24.3, 32.4, 33.2 (cycl. CH_2), 40.0 (NCH_3), 62.3, 72.2 (tert cycl. CH), 98.6, 103.4, 116.8, 118.6, 128.3, 132.3, 132.7 (tert aryl-C), 108.6, 119.1, 153.6, 164.3, 170.9 (quart. aryl-C), 163.2 ($\text{C}=\text{N}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$ (379.5)

实施例16:

制备 (R, R)-N-[4-(二甲氨基)亚水杨基]-N'-(4-羟基亚水杨基)-1,2-环己烷二胺



室温下, 45分钟内, 在2.5g (9.56mmol) (R, R)-N-单(4-二甲氨基亚水杨基)-1,2-环己烷二胺与225ml乙醇形成的溶液中逐滴加入溶解在225ml乙醇中的1.321g (9.56mmol) 2,4-二羟基苯甲醛。反应溶液加热至60℃ 4小时。冷却至室温后, 得到的微红棕色澄清溶液浓缩至干燥。粗产物(约5g)用柱色谱(乙酸乙酯/甲醇9:1)分离。产量: 1.09 g (30%淡黄橙色固体)。 m. p. 202℃。

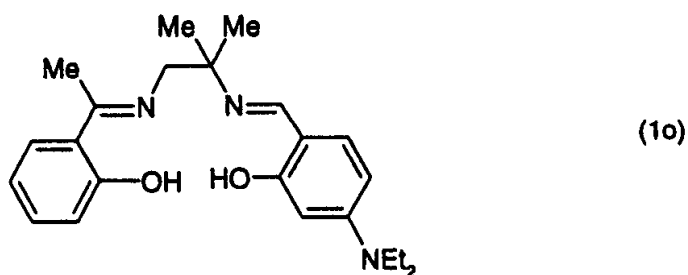
^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 23.7, 32.7, 32.8$ (cycl.- CH_2), 40.0 (NCH_3), 70.3, 70.7 (tert cycl. CH), 97.9, 102.3, 103.2, 106.7, 132.5, 133.1 (tert aryl-C), 108.1, 111.1, 153.1, 161.4 (quart. aryl-C), 163.4, 163.9 ($\text{C}=\text{N}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$ (381.5)

15

实施例17:

制备N-2-[4-(二乙氨基)亚水杨基]-N'-1-(2-羟基苯乙酮)-2-甲基丙烷-1,2-二胺



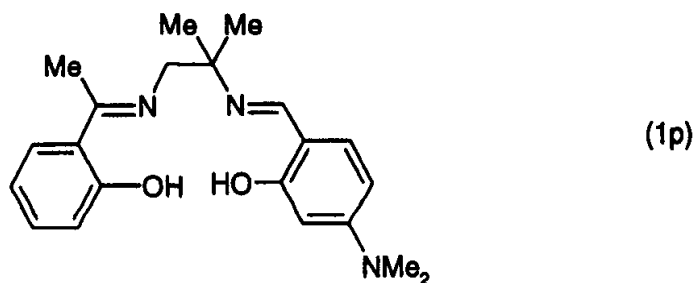
500 mg (2.42 mmol) N-1-单(2-羟基苯乙酮-2-甲基丙烷-1,2-二胺[制备根据H. Elias等人, Z. Naturforsch 49b. 1089 (1994)的文献指导]与6ml甲醇形成的溶液中加入478 mg (2.42mmol)4-N-二乙氨基水杨醛。这样得到橙色溶液在80℃加热2小时。反应溶液冷却至室温后浓缩,残液用柱色谱提纯(洗脱剂 甲苯/甲醇 10: 1)。产量: 442mg (48 %)淡黄色油。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 13.1$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$), 15.1 (CH_3), 26.0 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$), 44.9 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 59.1 (quart. $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 61.3 (CH_2), 98.8 , 103.5 , 117.5 , 119.0 128.6 (tert aryl-C), 108.8 , 119.7 , 152.2 , 164.2 , 167.5 (quart. aryl-C), 159.6 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 173.0 ($(\text{CH}_3)\underline{\text{C}}=\text{N}$).

10

实施例18:

制备N-2-[4-(二甲氨基)亚水杨基] -N'-1-(2-羟基苯乙酮)-2-甲基丙烷-1,2-二胺



15

在根据前面实施例中的参考文献制备的500 mg (2.42 mmol) N-1-单(2-羟基苯乙酮-2-甲基丙烷-1,2-二胺与6ml甲醇形成的溶液中加入400.3 mg (2.42 mmol) 4-N-二甲氨基水杨醛。室温下搅拌15分

钟后，得到的黄色溶液回流加热1小时。反应溶液冷却后，在真空下浓缩，得到的粗产物用柱色谱（洗脱剂 乙酸乙酯/甲醇 11: 1）提纯。产量：642 mg（75 %黄色固体），熔点115℃。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 13.5$ (CH_3), 24.3 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$), 38.9 (NCH_3), 57.8 (quart. $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 59.7 (CH_2), 97.9 , 102.3 , 106.7 , 115.9 , 117.4 , 127.0 , 131.3 , 131.9 (tert aryl-C), 107.8 , 118.2 , 152.8 , 162.6 , 165.1 (quart. aryl-C), 158.5 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 171.5 ($(\text{CH}_3)\underline{\text{C}}=\text{N}$).

5

实施例19:

下面的应用数据补充实施例1。洗涤条件和实施例1中给出的一样：8.6 mmol/L H_2O_2 和100 $\mu\text{mol/L}$ 催化剂。

棉的污渍	40℃含催化剂体系中，亮度DY的增加					
	(1k)	(1l)	(1n)	(1m)	(1o)	(1p)
茶	24	22	22	23	24	23

10