



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98119113.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140664C

[22] 申请日 1998.9.8 [21] 申请号 98119113.4

[30] 优先权

[32] 1997. 9. 9 [33] GB [31] 9719009.4

[32] 1998. 8. 5 [33] GB [31] 9816928.7

[71] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 F·巴彻曼 J·达纳切尔

M·斯图德 B·福雷尔穆斯

C·马科卡 P·威加特尼

G·里切特尔 G·施林洛夫

审查员 高德洪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

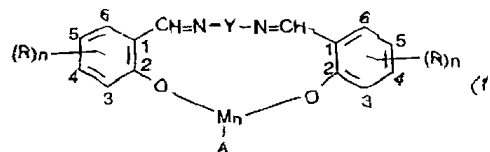
代理人 陈季壮

权利要求书 6 页 说明书 30 页

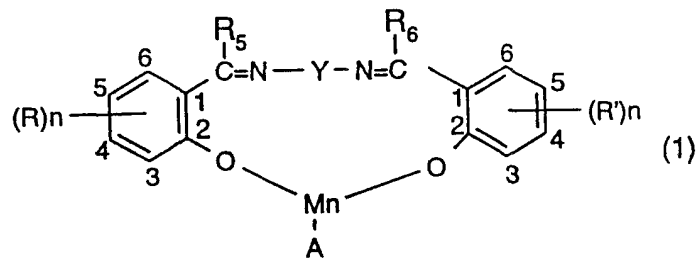
[54] 发明名称 织物护理方法

[57] 摘要

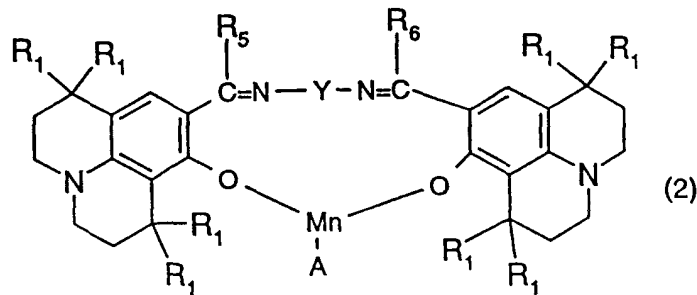
提供了一种抑制洗液中泳移性染料再吸收的方法，该方法包括在包含含过氧化物的洗涤剂的洗液中每升洗液添加 0.5mg 至 150mg 一种或多种下式化合物，其中各基团如说明书中所述。



1. 具有式(1)或(2)的锰配合物:



或

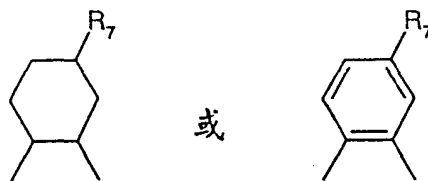


其中 n 是 1、2 或 3;

A 是阴离子;

 R_1 是氢或 C_1-C_4 烷基;

Y 是化学式为 $-[C(R_1)_2]_m$ 的直链或支链的亚烷基, 其中 m 是从 1 至 8 的一个整数而且 R_1 各自独立地具有其原先的意义; $-CX=CX-$, 其中 X 是氰基、直链或支链的 C_1-C_8 烷基、或二(直链或支链的 C_1-C_8 烷基)氨基; $-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$, 其中 R_1 具有其原先的意义而且 q 是 1、2、3 或 4; 或者具有下式的 1,2-亚环己基或亚苯基残基:



其中 R_7 是氢、 CH_2OH 、 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 是氢、碱金属原子、铵或由胺形成的阳离子；

R 和 R' 各自独立地选自氰基；卤素；羟基； OR_1 或 COOR_1 ，其中 R_1 具有其原先的意义；硝基；部分或全部氟化的直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基； NR_3R_4 ，其中 R_3 和 R_4 是相同的或不同的，而且每个是氢或直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基； $-\text{N}^\oplus\text{R}_1\text{R}_3\text{R}_4$ ，其中 R_1 、 R_3 和 R_4 具有它们原先的意义；直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 亚烷基- R_2 ，其中 R_2 是 OR_1 、 COOR_1 或 NR_3R_4 ；

R_5 和 R_6 各自独立地选自氢；直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基；未被取代的芳基或被氰基、卤素、 OR_1 或 COOR_1 、硝基、直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、或 NR_3R_4 取代的芳基，其中 R_3 和 R_4 是相同的或不同的，而且每个是氢或直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基； $-\text{N}^\oplus\text{R}_1\text{R}_3\text{R}_4$ ，其中 R_1 、 R_3 和 R_4 具有它们原先的意义；或直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 亚烷基- R_2 ，其中 R_2 是 OR_1 、 COOR_1 或 NR_3R_4 ；而且如果 R 和 R' 两者都是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基，须以每个 n 都是 1 为条件。

2. 一种抑制洗液中泳移性染料再吸收的方法，该方法包括：在包含过氧化物的洗涤剂的洗液中每升洗液添加 0.5mg 至 150mg 的一种或多种权利要求 1 定义的式 (1) 或式 (2) 的锰配合物。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中在每升洗液中添加 1.5mg 至 75mg 的一种或多种具有式 (1) 或 (2) 的配合物。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中在每升洗液中添加 7.5mg 至 40mg 的一种或多种具有式 (1) 或 (2) 的配合物。

5. 根据上述权利要求 2-4 中任何一项的方法，其中阴离子 A 是卤化物、高氯酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物、 BF_4^- 、 PF_6^- 、羧酸盐。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中卤化物阴离子 A 是氯化物。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中羧酸盐阴离子 A 是乙酸盐、三氟甲磺酸盐或甲苯磺酸盐。

8. 根据上述权利要求 2-4 中任何一项的方法，其中 Y 是 $-\text{C}(\text{R}_8)_2$ ，其中 R_8 是氢或甲基； $-\text{CX}=\text{CX}-$ ，其中 X 为氰基； $-(\text{CH}_2)_q\text{-NR}_8\text{-(CH}_2)_q-$ ，其中 R_8 具有其原先的意义而且 q 是 1、2、3 或 4；或具有下式的 1,2-亚环己基或亚苯基残基：



9. 根据上述权利要求 2-4 中任何一项的方法, 其中 R 和 R' 是二甲氨基、二乙氨基、羟基、甲氧基、乙氧基、氯基或硝基。

10. 根据上述权利要求 2-4 中任何一项的方法, 其中当 n 是 1 时基团 R 或 R' 处在各自苯环的 4 位, 但是当 R 或 R' 是硝基或 CO_2R_2 时基团 R 或 R' 处在各自苯环的 5 位。

11. 根据上述权利要求 2-4 中任何一项的方法, 其中当 n 是 2 时基团 R 或 R' 处在各自苯环的 4, 6 位, 但是当 R 或 R' 是硝基或 CO_2R_2 时基团 R 或 R' 处在各自苯环的 3, 5 位。

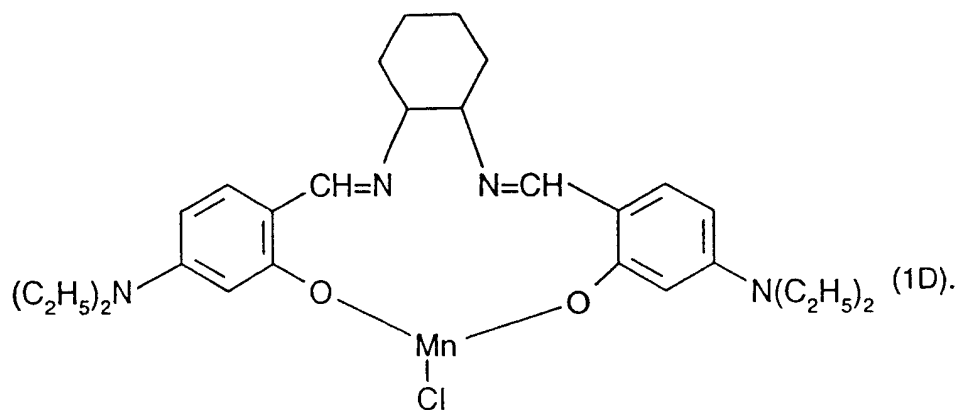
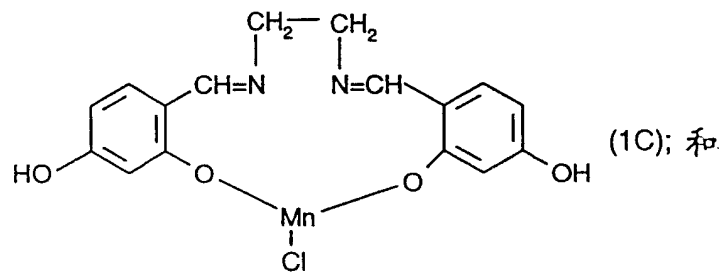
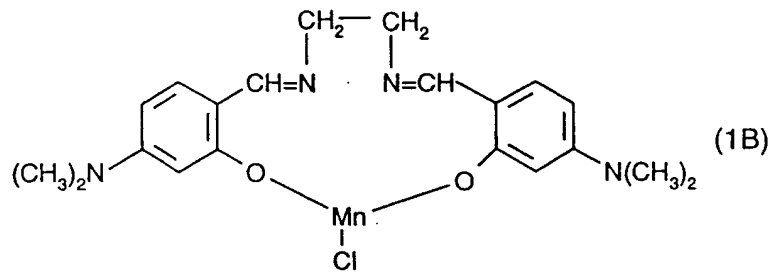
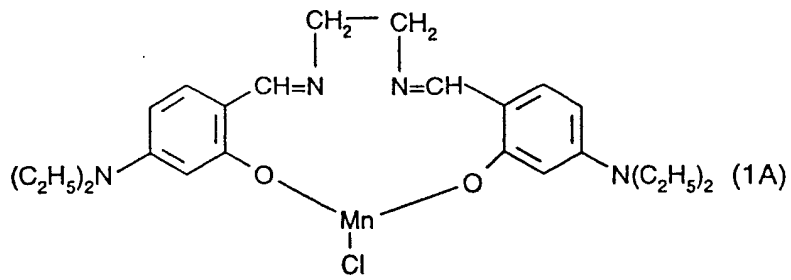
12. 根据上述权利要求 2-4 中任何一项的方法, 其中 R 或 R' 是二($\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基)氨基。

13. 根据上述权利要求 12 的方法, 其中 R 或 R' 是二($\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基)氨基。

14. 根据权利要求 12 的方法, 其中在二($\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基)氨基中烷基部分包含 1 至 4 个碳原子。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中在二($\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基)氨基中烷基部分包含 1 或 2 个碳原子。

16. 根据上述权利要求 2-4 中任一项的方法, 其中式(1)的配合物是具有下式的一种或多种配合物:



17. 一种洗涤剂组合物，该组合物包括：

(i) 5-90%的阴离子型表面活性剂(A)和/或非离子型表面活性剂

(B) ;

(ii) 5-70%的助洗剂(C) ;

(iii) 0.1-30%的过氧化物(D) ; 以及

(iv) 0.005-2%的具有权利要求1定义的式(1)或(2)的配合物(E) ,
其中每个百分比都以洗涤剂的总重量为基础。

18. 根据权利要求17的组合物, 该组合物包括:

(i) 5-70%的阴离子型表面活性剂(A)和/或非离子型表面活性剂

(B) ;

(ii) 5-50%的助洗剂(C) ;

(iii) 1-12%的过氧化物(D) ; 以及

(iv) 0.02-1%的具有权利要求1定义的式(1)或(2)的配合物(E) ,
其中每个百分比都以洗涤剂的总重量为基础。

19. 根据权利要求18的组合物, 该组合物包括:

(i) 5-70%的阴离子型表面活性剂(A)和(或)非离子型表面活性剂(B) ;

(ii) 5-40%的助洗剂(C) ;

(iii) 1-12%的过氧化物(D) ; 以及

(iv) 0.1-0.5%的具有权利要求1定义的式(1)或(2)的配合物(E) ,
其中每个百分比都以洗涤剂的总重量为基础。

20. 根据权利要求17的组合物, 该组合物包括两种或多种权利要求1定义的式(1)或(2)的配合物的组合。

21. 根据权利要求17至20中任何一项的组合物, 该组合物包括0.5-5wt%的有效阻止不稳定染料在洗涤期间转移的聚合物。

22. 根据权利要求21的组合物, 该组合物包括0.2-1.7%的聚合物。

23. 根据权利要求21或22的组合物, 其中聚合物是任意选择地包含阴离子取代基或阳离子取代基的聚乙烯吡咯烷酮。

24. 根据权利要求17至23的组合物, 其中洗涤剂呈粉末或颗粒形态。

25. 根据权利要求17至23的组合物, 其中洗涤剂呈液体形态并且包含0-5%的水。

26. 根据权利要求 25 的组合物，其中洗涤剂呈液体形态并且包含 0-1%的水。

27. 根据权利要求 17 的组合物，该组合物进一步包括 TAGU 或 TAED。

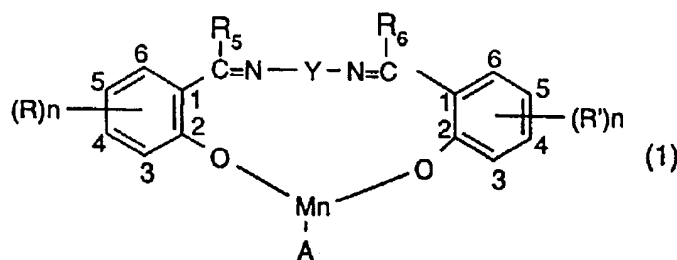
织物护理方法

本发明涉及抑制洗液中泳移性染料再吸收的方法。

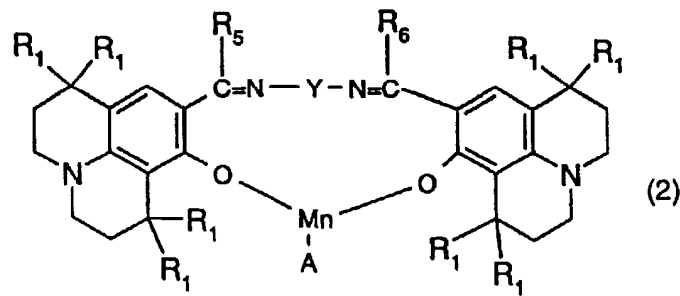
众所周知，各种金属化合物(如锰配合物)在洗涤剂中作为用过氧化物(如过硼酸盐)或过氧化物氧化的催化剂是有用的。人们还知道，某些其他的锰配合物增强对洗槽中的污垢或染料的漂白作用。此外，这些锰配合物一点也不到棉纤维、聚酰胺纤维或聚酯纤维上耗损，以致该配合物不可能导致纤维脱色问题。

与评估某化合物作为在洗液中用于抑制泳移性染料再吸收的候选物有关的一个问题是缺乏充分可靠的综合筛选技术。现在已经开发出这样的技术，并已将该技术用于定量地描述潜在物质的染印抑制性能。这种筛选方法包括各种各样的试验，它使人们有可能在定量的基础上权衡任何候选物的有效性与损害。一个产品的特征将依据产品的特殊效能、使用范围、与最重要的物系成分的相容性、需氧量 and 它的纤维-染料降解势来描述。此外，数据的精度将致使人们能够研究结构与效果的关系。新的评估技术应用于锰配合物导致对更多的锰配合物进行鉴定，结果表明它们作为染印抑制剂具有极好的性能，它们的分子量比较低而且即使添加量低它们的效力仍然显著。

因此，本发明提供一种抑制洗液中泳移性染料再吸收的方法，该方法包括在包含含过氧化物的洗涤剂的洗液中每升洗液添加 0.5mg 至 150mg、优选 1.5mg 至 75mg、特别是 7.5mg 至 40mg 的一种或多种下式的化合物，：



或



其中 n 是 1、2 或 3；

A 是阴离子；

R_1 是氢或 C_1 - C_4 烷基；

Y 是化学式为 $-[C(R_1)_2]_m$ 的直链或支链的亚烷基，其中 m 是 1 至 8 的一个整数而且 R_1 各自独立地具有其原先的意义； $-CX=CX-$ ，其中 X 是氟基、直链或支链的 C_1 - C_8 烷基或二(直链或支链的 C_1 - C_8 烷基)氨基； $-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$ ，其中 R_1 具有其原先的意义而且 q 是 1、2、3 或 4；或者下式的 1,2-亚环己基或亚苯基残基：



其中 R_7 是氢、 CH_2OH 或 CH_2NH_2 或 SO_3M ，其中 M 是氢、碱金属原子、铵或由胺形成的阳离子；

R 和 R' 各自独立地选自氟基；卤素；羟基； OR_1 或 $COOR_1$ ，其中 R_1 具有其原先的意义；硝基；部分或全部氟化的直链或支链的 C_1 - C_8 烷基； NR_3R_4 ，其中 R_3 和 R_4 是相同的或不同的，而且每个是氢或直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基； $-N^{\oplus}R_1R_3R_4$ ，其中 R_1 、 R_3 和 R_4 具有它们原先的意义或直链或支链的 C_1 - C_8 亚烷基- R_2 ，其中 R_2 是 OR_1 、 $COOR_1$ 或 NR_3R_4 ；

R_5 和 R_6 各自独立地选自氢; 直链或支链的 C_1 - C_4 烷基; 未被取代的芳基或被氟基、卤素、 OR_1 或 $COOR_1$ 、硝基、直链或支链的 C_1 - C_8 烷基、或 NR_3R_4 取代的芳基, 其中 R_3 和 R_4 是相同的或不同的而且每个是氢或直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基; $-N^{\oplus}R_1R_3R_4$, 其中 R_1 、 R_3 和 R_4 具有它们原先的意义或直链或支链的 C_1 - C_8 亚烷基- R_2 , 其中 R_2 是 OR_1 、 $COOR_1$ 或 NR_3R_4 ;

如果 R 和 R' 两者都是 C_1 - C_4 烷基, 须以每个 n 都是 1 为条件.

当 Y 是 1,2-亚环己基残基时, 这个残基可以是其顺式/反式立体异构形式的.

Y 优选自 $-[C(R_8)_2]_2$, 其中 R_8 是氢或甲基; $-CX=CX-$, 其中 X 是氟基; $-(CH_2)_q-NR_8-(CH_2)_q-$, 其中 R_8 具有其原先的意义, 而且 q 为 1、2、3 或 4; 或有下列的 1,2-亚环己基或亚苯基残基:



优选的卤素原子 R 或 R' 是氯原子、溴原子或氟原子.

当 n 是 1 时, R 和 R' 基团分别优选在各自苯环的 4 位, 只是当 R 或 R' 是硝基或 CO_2R_2 时, R 和 R' 基团优选在各自苯环的 5 位. 当 n 是 2 时, R 和 R' 基团优选在各自苯环的 4, 6 位, 只是当 R 或 R' 是硝基或 CO_2R_2 时, R 和 R' 基团优选在各自苯环的 3, 5 位.

当 R 或 R' 是二(C_1 - C_{12} 烷基)氨基时, 烷基部分可以是直链或支链的烷基部分, 而且优选包含 1 至 8 个、更优选 1 至 4 个、特别是 1 或 2 个碳原子.

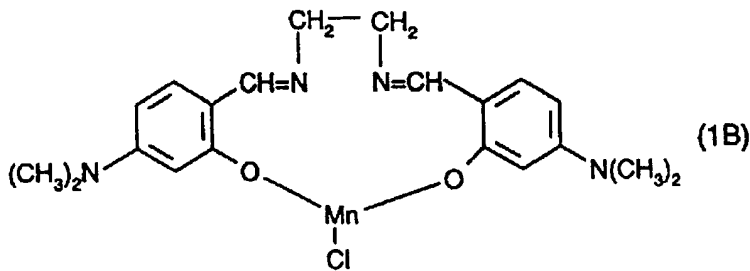
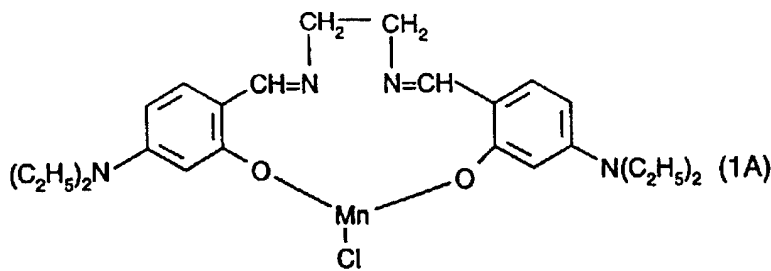
R 和 R' 优选的基团是二甲氨基、二乙氨基、羟基、甲氧基、乙氧基、氟基或硝基.

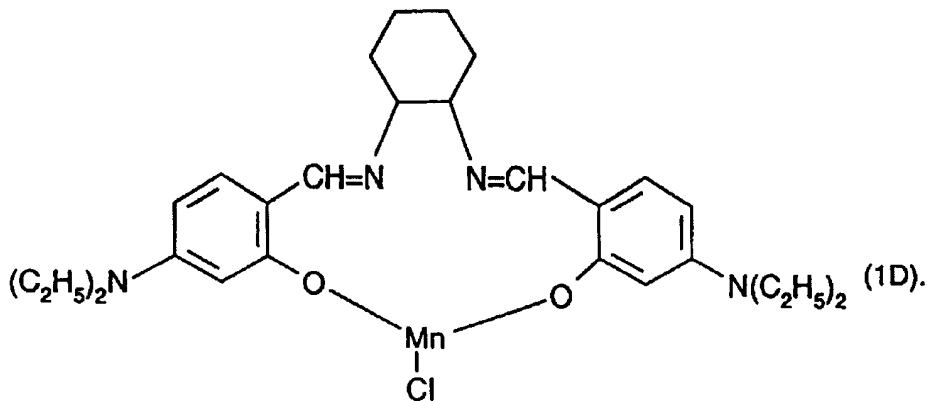
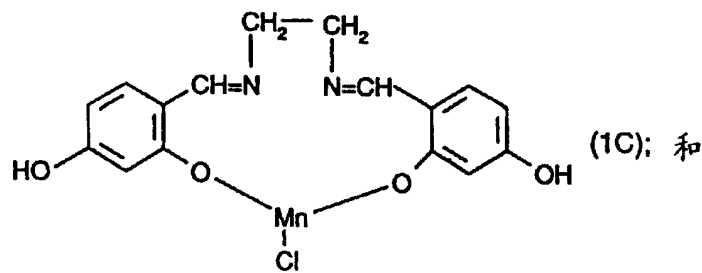
阴离子 A 包括卤化物(特别是氯化物)、高氟酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物、 BF_4^- 、 PF_6^- 、羧酸盐(特别是乙酸盐)、三氟甲磺酸盐或甲磺酸盐.

一些符合式(1)的化合物和衍生它们的配位体是已知的化合物。例如,在美国专利第 5,281,578 号中介绍了 N,N-双(4-二甲氨基亚水杨基)二亚氨基乙烯的制备;在欧洲专利 EP-A-0 693 550 中揭示了 N,N-双(4-二甲氨基亚水杨基)二亚氨基乙烯的锰配合物的生产; Bernado 等人在 *Inorg. Chem.* 35(2)387(1996)(1996 年的无机化学杂志第 35 卷第 2 期第 387 页)中介绍了 N,N-双(4-二甲氨基亚水杨基)二亚氨基环己烷的生产以及 N,N-双(4-二甲氨基亚水杨基)二亚氨基环己烷的锰配合物的生产。符合式(1)的新化合物和衍生它们的新配位体形成本发明的深层内涵。

此外,在英国专利 GB-A-2,296,015 中已经泛泛地指出但没有具体地介绍式(1)的那些化合物作为染印抑制剂(dyetransferinhibitor)的用途,在式(1)中 A 是阴离子, (a) Y 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、每个 R 是二(C_1 - C_2 烷基)氨基, 或 (b) Y 是亚环己基、且每个 R 是二(C_1 - C_2 烷基)氨基。另一方面, 当式(1)中 A 是阴离子、Y 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、而且每个 R 都是羟基时, 使用式(1)的那些化合物作为染印抑制剂被认为是全新的。

就在本发明的方法中使用而言, 特别有意义的是符合下式的那些化合物:





本发明还提供洗涤剂组合物，该组合物包括：

- (i) 5-90%(优选 5-70%)的阴离子型表面活性剂(A)和/或非离子型表面活性剂(B);
- (ii) 5-70%(优选 5-50%，特别是 5-40%)的助洗剂(C);
- (iii) 0.1-30%(优选 1-12%)的过氧化物(D); 以及
- (iv) 0.005-2%(优选 0.02-1%，特别是 0.1-0.5%)的具有前面定义的式(1)或(2)的化合物(E)，其中每个百分比都以洗涤剂的总重量为基础。

这种洗涤剂可以配制成固体，或也可以配制成水含量不超过 5wt%(优选 0-1wt%)的不含水的液体洗涤剂，而且象在英国专利 GB-A-2158454 中介绍的那样以助洗剂在非离子型表面活性剂中的悬浮体为基础。

优选的是该洗涤剂呈粉末或颗粒形态。

生产这种粉末或颗粒的方法可以是首先借助喷雾干燥包含除成分(D)和(E)之外的所有所述成分的含水淤浆而形成基本粉末，然后借助干混将

成分(D)和(E)添加到基本粉末中。在另一种方法中,将成分(E)添加到包含成分(A)(B)(C)的含水淤浆中,然后喷雾干燥,最后再将成分(D)干混到该混合物中。在第三种方法中,在包含成分(A)和(C)的含水淤浆中没有成分(B),或只有一部分成分(B);将成分(E)与成分(B)合并,然后将它们添加到经过喷雾干燥的基本粉末中;最后将成分(D)干混到该混合物中。

例如,阴离子型表面活性剂成分(A)可以是硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐表面活性剂,或它们的混合物。

优选的硫酸盐是在烷基中有 12 至 22 个碳原子的烷基硫酸盐,它任意选择地与烷基中有 10 至 20 个碳原子的烷基乙氧基硫酸盐结合。

优选的磺酸盐包括烷基中有 9 至 15 个碳原子的烷基苯磺酸盐。

在每种情况中,阳离子优选碱金属,尤其是钠。

优选的羧酸盐是具有化学式 $R-CO-N(R^1)CH_2COOM^1$ 的碱金属肌氨酸盐,其中 R 是在烷基或链烯基中有 9 至 17 个碳原子的烷基或链烯基, R^1 是氢或 C_1-C_4 烷基,以及 M^1 是碱金属。

非离子型表面活性剂成分(B)诸如环氧乙烷与 C_9-C_{15} 伯醇的缩合物,每摩尔(缩合物)有 3 至 8 摩尔环氧乙烷。

助洗剂成分(C)可以是碱金属的磷酸盐(特别是三聚磷酸盐)、碳酸盐或碳酸氢盐(特别是它们的钠盐)、硅酸盐、硅铝酸盐、多羧酸盐、多羧酸、有机膦酸盐、或氨基烷基聚(亚烷基膦酸盐)、或它们的混合物。

优选的硅酸盐是化学式为 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 的层状结晶的硅酸钠,其中 m 是从 1.9 至 4 的一个数字以及 p 是 0 至 20。

优选的硅铝酸盐是市售的代号为沸石 A、B、X 和 HS 的合成物质以及它们的混合物,其中沸石 A 是优先的。

优选的多羧酸盐包括羟基多羧酸盐,具体地说是柠檬酸盐、聚丙烯酸盐以及它们与马来酸酐的共聚物。

优选的聚羧酸包括次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸、外消旋型以及对映体 S,S-型的乙二胺丁二酸氢酯。

优选的有机膦酸盐或氨基烷基聚(亚烷基膦酸盐)是碱金属的 1-羟基乙烷二膦酸盐、次氨基亚丙基膦酸盐、乙二胺膦酸四亚甲酯和二亚乙基三胺

1,5-亚戊基膦酸盐。

过氧化物成分(D)可以是任何在文献中介绍的或市售的在常规洗涤温度下(例如在 30 °C 至 90 °C 范围内)对织物有漂白作用的有机的或无机的过氧化物。具体地说,过氧化物包括单过氧化物或有至少 3 个(优选 6 至 20 个)碳原子的烷基链的聚过氧化物,在具体的有 6 至 12 个碳原子的二过氧二羧酸盐中,感性趣的是诸如二过氧过壬二酸盐、二过氧过癸二酸盐、二过氧肟酸酯和/或二过氧十二双酸酯,特别是它们相应的游离酸。但是,优先选用高活性的无机过氧化物,例如过硫酸盐、过硼酸盐和/或过碳酸盐。当然,使用有机的和/或无机的过氧化物的混合物也是可能的。过氧化物可以有不同的结晶形态和/或不同的水化程度。它们可以与其他有机盐或无机盐掺合使用,借此改善它们的储存稳定性。

具体地说,借助各种成分的混合将过氧化物添加到洗涤剂中,例如借助螺旋剂量系统和/或流化床混合机。

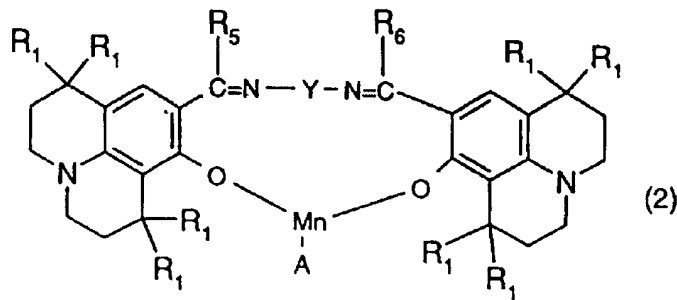
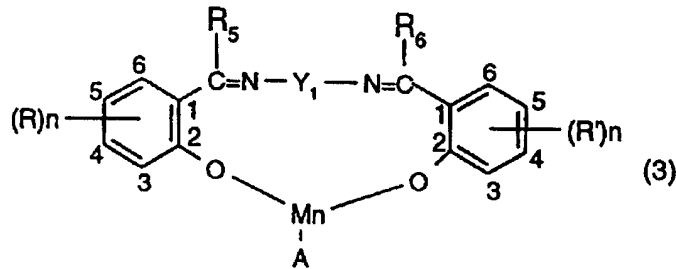
除了按照本发明的组合之外,洗涤剂还可以包含一种或多种荧光增白剂,例如双三嗪氨基芪二磺酸、双三唑基芪二磺酸、双苯乙烯基联苯、双苯并咪唑基联苯、双苯并乙二酰的衍生物、双苯并咪唑基的衍生物、氧杂萘邻酮的衍生物或吡唑啉的衍生物;污垢悬浮剂,例如羧基甲基纤维素钠;用于调整 pH 值的盐,例如碱金属或碱土金属的硅酸盐;泡沫调节剂,如肥皂;用于调整喷雾干燥和成粒性的盐,如硫酸钠;香料;如果适用,也可以包含抗静电剂和柔软剂;如绿土;酶,如淀粉酶;光漂白剂;颜料;和/或描影剂。当然,这些组份对于所用的漂白系统应当是稳定的。特别优选的洗涤剂的协同添加剂是已知在洗涤期间将有效地阻止不稳定的染料在织物之间转移的聚合物。这类聚合物优选的实例是聚乙烯吡咯烷酮,任意选择借助包括阴离子或阳离子取代基改进的聚乙烯吡咯烷酮,特别是那些分子量在 5000 至 60,000 范围内(特别是从 10,000 至 50,000)的聚乙烯吡咯烷酮。以洗涤剂重量为基础,这种聚合物的用量优选在 0.05wt% 至 5wt% 范围内,更优选从 0.2wt% 至 1.7wt%。

洗涤剂可以另外包含所谓的过硼酸盐活化剂,如 TAGU, 或优选的 TAED。这种活化剂的用量相对洗涤剂总重量优选在 0.05wt% 至 5wt% 范

围内，特别是从 0.2wt% 至 1.7wt%。

式(2)描述的锰配合物全是新化合物，在式(1)描述的锰配合物中有一些也是新化合物。

因此，本发明还涉及式(3)或式(2)的锰配合物，



其中 n 是 1、2 或 3；

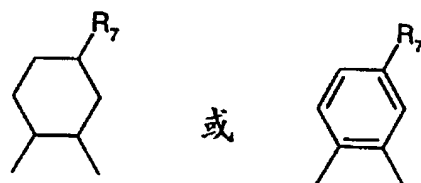
A 是阴离子；

R 和 R' 各自独立地选自氨基；卤素；羟基；OR₁ 或 COOR₁，其中 R₁ 具有其原先的意义；硝基；部分或全部氟化的直链或支链的 C₁-C₈ 烷基；NR₃R₄，其中 R₃ 和 R₄ 是相同的或不同的，而且每个是氢或直链或支链的 C₁-C₁₂ 烷基；-N[⊕]R₁R₃R₄，其中 R₁、R₃ 和 R₄ 具有它们原先的意义；或直链或支链的 C₁-C₈ 亚烷基-R₂，其中 R₂ 是 OR₁、COOR₁ 或 NR₃R₄；

R₁ 是氢或 C₁-C₄ 烷基；

Y₁ 是 -CX=CX-，其中 X 是氨基；-(CH₂)_q-NR₁-(CH₂)_q-，其中 R₁ 具有其原先的意义且 q 是 1、2、3 或 4；化学式为 -[C(R₁)₂]_m 的直链或支链的亚烷基，其中 m 是从 1 至 8 的一个整数、每个 R₁ 各自独立地具有其原

先的意义并且至少有一个 R_1 是 C_1 - C_4 烷基; 或具有下式的 1,2-亚环己基或亚苯基残基:



其中 R_7 是氢、 CH_2OH 、 CH_2NH_2 或 SO_3M , 其中 M 是氢、碱金属原子、铵或由胺形成的阳离子, 而且如果 R 和 R' 两者都是 C_1 - C_4 烷基且 Y_1 是未被取代的 1,2-亚环己基残基, 须以每个 n 都是 1 为条件;

Y 是化学式为 $-[C(R_1)_2]_m$ 的直链或支链的亚烷基, 其中 m 是从 1 至 8 的一个整数而且每个 R_1 各自独立地具有其原先的意义; $-CX=CX-$, 其中 X 是氰基、直链或支链的 C_1 - C_8 烷基或二(直链或支链的 C_1 - C_8 烷基)氨基; $-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$, 其中 R_1 具有其原先的意义而且 q 是 1、2、3 或 4; 或具有下式的 1,2-亚环己基或亚苯基残基:

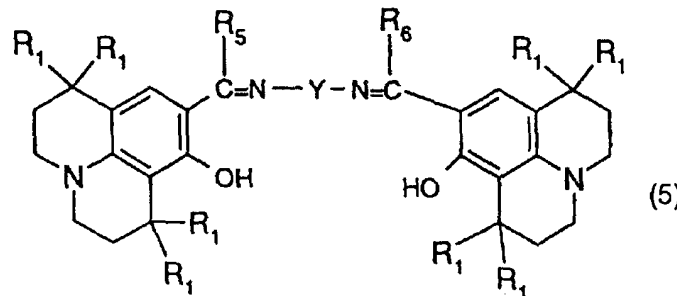
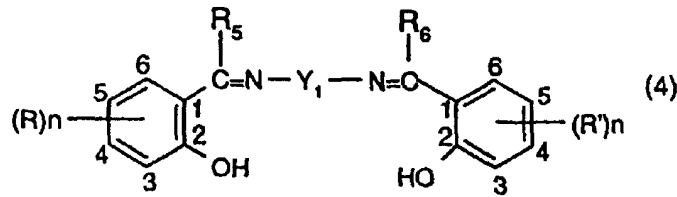


其中 R_7 是氢、 CH_2OH 、 CH_2NH_2 或 SO_3M , 其中 M 是氢、碱金属原子、铵或由胺形成的阳离子;

R_5 和 R_6 各自独立地选自氢; 直链或支链的 C_1 - C_4 烷基; 未被取代的芳基或被氰基、卤素、 OR_1 或 $COOR_1$ 、硝基、直链或支链的 C_1 - C_8 烷基、或 NR_3R_4 取代的芳基, 其中 R_3 和 R_4 是相同的或不同的而且每个是氢或直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基; $-N^{\oplus}R_1R_3R_4$, 其中 R_1 、 R_3 和 R_4 具有它们原

先的意义;或直链或支链的 C_1-C_8 亚烷基 - R_2 , 其中 R_2 是 OR_1 、 $COOR_1$ 或 NR_3R_4 。

包含在锰配合物中的用式(4)或(5)描述的配位体是新配位体, 而且这些配位体也是本发明的一部分。因此本发明也涉及式(4)或式(5)描述的化合物:



〔贴图 8〕

其中 n 是 1、2 或 3;

R 和 R' 各自独立地选自氟基; 卤素; 羟基; OR_1 或 $COOR_1$, 其中 R_1 具有其原先的意义; 硝基; 部分或全部氟化的直链或支链的 C_1-C_8 烷基; NR_3R_4 , 其中 R_3 和 R_4 是相同的或不同的, 而且每个是氢或直链或支链的 C_1-C_{12} 烷基; $-N^{\oplus}R_1R_3R_4$, 其中 R_1 、 R_3 和 R_4 具有它们原先的意义; 或直链或支链的 C_1-C_8 亚烷基- R_2 , 其中 R_2 是 OR_1 、 $COOR_1$ 或 NR_3R_4 ;

R_1 是氢或 C_1-C_4 烷基;

Y_1 是 $-CX=CX-$, 其中 X 是氟基; $-(CH_2)_q-NR_1-(CH_2)_q-$, 其中 R_1 具有其原先的意义而且 q 是 1、2、3 或 4; 化学式为 $-[C(R_1)_2]_m$ 的直链或支链的亚烷基, 其中 m 是从 1 至 8 的一个整数、每个 R_1 各自独立地具有其原先的意义并且至少有一个 R_1 是 C_1-C_4 烷基; 或具有下式的 1,2-亚环己

基或亚苯基残基:



其中 R₇ 是氢、CH₂OH、CH₂NH₂ 或 SO₃M, 其中 M 是氢、碱金属原子、铵或由胺形成的阳离子, 而且如果 R 和 R' 两者都是 C₁-C₄ 烷基且 Y₁ 是未被取代的 1,2-亚环己基残基, 须以每个 n 都是 1 为条件;

Y 是化学式为 $-\text{C}(\text{R}_1)_2\text{m}$ 的直链或支链的亚烷基, 其中 m 是从 1 至 8 的一个整数而且每个 R₁ 各自独立地具有其原先的意义; $-\text{CX}=\text{CX}-$, 其中 X 是氟基、直链或支链的 C₁-C₈ 烷基、或二(直链或支链的 C₁-C₈ 烷基)氨基; $-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_1-(\text{CH}_2)_q-$, 其中 R₁ 具有其原先的意义而且 q 是 1、2、3 或 4; 或者具有下式的 1,2-亚环己基或亚苯基残基:

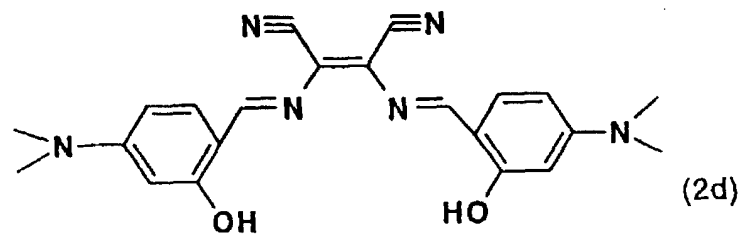
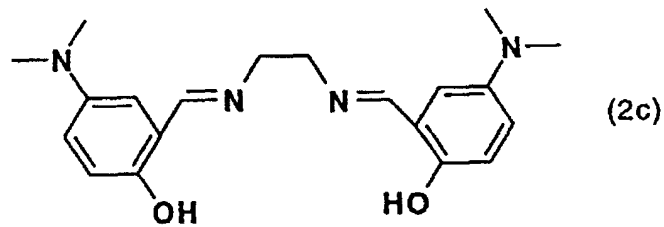
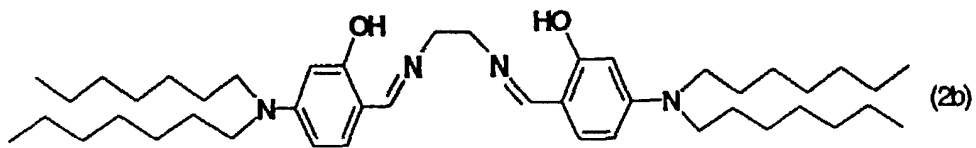
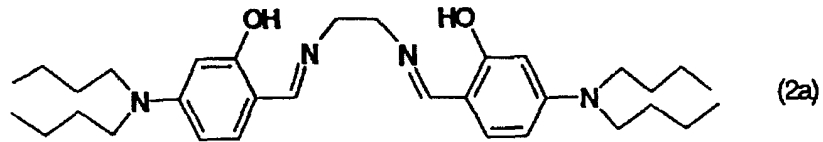


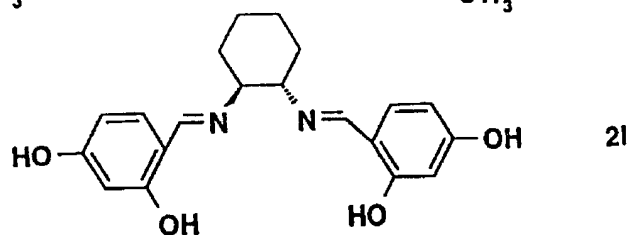
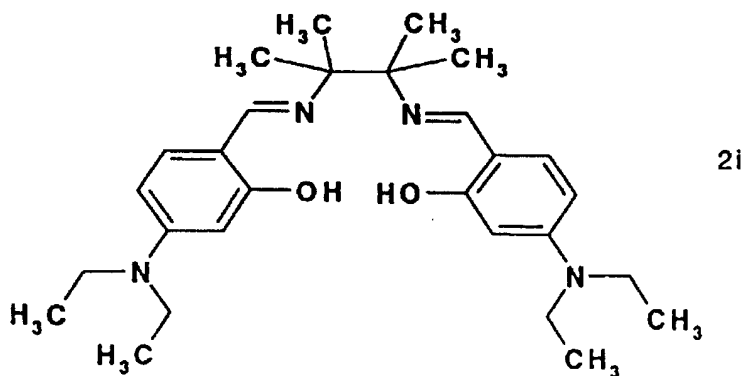
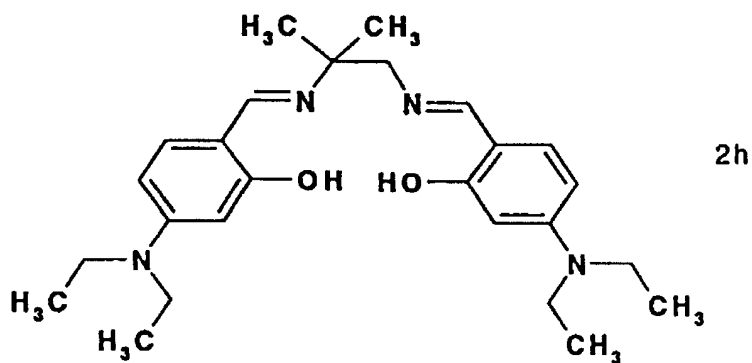
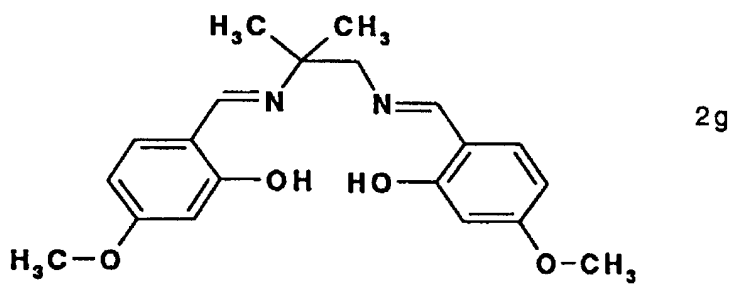
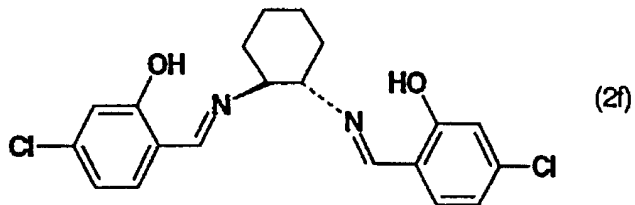
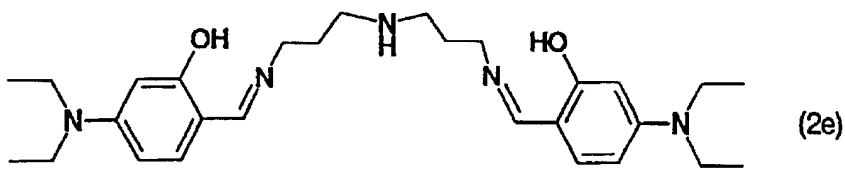
其中 R₇ 是氢、CH₂OH、CH₂NH₂ 或 SO₃M, 其中 M 是氢、碱金属原子、铵或由胺形成的阳离子;

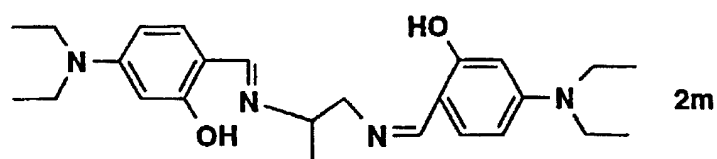
R₅ 和 R₆ 各自独立地选自氢; 直链或支链的 C₁-C₄ 烷基; 未被取代的芳基或被氟基、卤素、OR₁ 或 COOR₁、硝基、直链或支链的 C₁-C₈ 烷基、NR₃R₄ 取代的芳基, 其中 R₃ 和 R₄ 是相同的或不同的, 而且每个是氢或直链或支链的 C₁-C₁₂ 烷基; $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_1\text{R}_3\text{R}_4$, 其中 R₁、R₃ 和 R₄ 具有它们原先

的意义；或直链或支链的 C_1-C_8 亚烷基 $-R_2$ ，其中 R_2 是 OR_1 、 $COOR_1$ 或 NR_3R_4 。

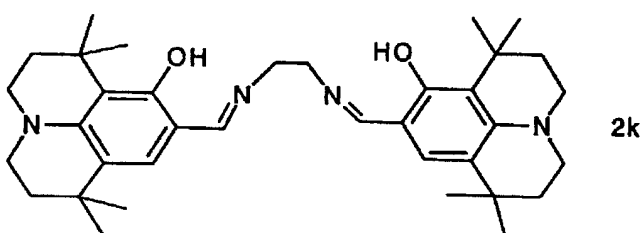
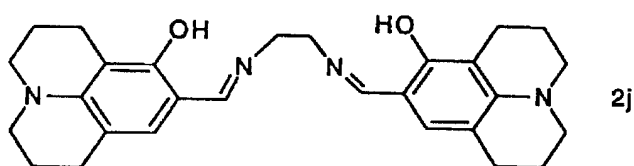
符合式(4)的优选的化合物如下：







符合式(5)的优选的化合物是:



下面的实施例用于说明本发明，除非另有说明，文中的份数或百分数均按重量计。

制备新配位体:

配位体 2a

(a) 制备相应的醛

首先，必需借助 N,N-二丁基-3-氨基-酚的 Vilsmeier 甲酰化制备原料化合物 N,N-二丁基-4-氨基-2-羟基-苯甲醛。Vilsmeier 试剂的制备方法是 将 4.7ml (0.0497mol) 的磷酸氯缓慢地添加到 15ml(0.189mol) 的 N,N-二甲 基甲醛胺中并在室温下搅拌 15 分钟。在使用这种 Vilsmeier 试剂前，再

持续搅拌 30 分钟以上。将依照 EP 0356173 中介绍的方法借助 3-氨基酚的烷基化制备的 11g (0.497mol) 的 N,N-二丁基-3-氨基酚溶解在 13ml N,N-二甲基甲醛胺中。在室温下将这种溶液滴加到上述的 Vilsmeier 试剂中。将该溶液搅拌 3 小时，加热到 50 °C 并保持 10 分钟。将溶液冷却到室温，再搅拌 2 小时。然后，将反应混合物倒在 70g 的冰上并搅拌 1 小时。将含水层用 100ml 的氯仿萃取 3 次。与有机层合并后在真空中蒸发。借助柱色谱法(450g 硅胶，淋洗剂为体积比 15:1 的己烷/乙酸乙酯) 纯化粗产品。最后获得 3.2g(26%) 橙色油状化合物 N,N-二丁基-4-氨基-2-羟基-苯甲醛。

(b) 制备配位体 2a

在 55 °C 下将 0.13ml(0.00191mol) 的乙二胺滴加到在 2ml 乙醇中溶解了 1g (0.004mol) 4 N,N-二丁基-4-氨基-2-羟基-苯甲醛的溶液中。获得的清亮溶液在搅拌下在 60 °C 至 65 °C 之间保持 4 小时。该溶液冷却后，将形成的沉淀滤出，干燥后得到 540mg(54%) 的稍带浅棕色的固体。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (aliph. CH_3), 20.2, 29.5, 50.8, 58.2 (aliph. CH_2), 98.2, 103.1, 132.9 (tert. Aryl-C), 108.2, 151.9, 165.7 (quart Aryl-C), 164.3 ($\text{C} = \text{N}$).

计算值 C 73.52 H 9.65 N 10.72

实测值 C 73.14 H 9.34 N 10.55

配位体 2b

制备相应的醛:

象对化合物 2a 介绍的那样，将依照 EP 0356173 制备的 13g(0.04255mol) N,N-庚基-3-氨基-酚溶解在 30ml 的氯仿中，将该溶液用 6.7g(0.04255mol) 的磷酸氯和 12.4g (0.169mol) 的 N,N-二甲基甲醛胺进行处理并用于制造。借助柱色谱法和氯苯/乙酸乙酯/乙醇(体积比为 90:5:5) 的混合物完成纯化。获得 1.78g(13%) 的绿色油状化合物 N,N-庚基-4-氨基-2-羟基-苯甲醛。

将 0.8g(0.0024mol) 的 N,N-庚基-4-氨基-2-羟基-苯甲醛溶于 1ml 乙醇，象对化合物 2a 介绍的那样，处理该溶液并用于制造。获得 720mg(91%)

的棕色油状配位体，该配位体在 5 ℃ 储存 3 天缓慢地结晶。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (aliph. CH_3), 22.6, 27.1, 27.5, 29.2, 31.9, 51.0, 57.7 (aliph. CH_2), 98.3, 103.2, 133.0 (tert. Aryl-C), 108.2, 152.1, 166.5 (quart Aryl-C), 164.2 ($\underline{\text{C}} = \text{N}$).

计算值 C 76.47 H 10.79 N 8.11

实测值 C 76.18 H 10.60 N 7.95

配位体 2c

在 50 ℃ 下边搅拌边将 0.35g (0.0058mol) 乙二胺滴加到在 6ml 乙醇中溶解了 2g (0.0121mol) 5-二甲氨基-2-羟基-苯甲醛[依照 Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (1978) 2433 制备的]的溶液中。形成橙色悬浮液，将该悬浮液在 60 ℃ 下搅拌 4 小时。然后，将悬浮液冷却到室温，过滤并在 30 ℃ 下真空干燥。获得纯配位体为黄色固体(1.77g, 87%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 45.0$ (aliph. CH_3), 60.0 (aliph. CH_2), 116.2, 117.2, 119.6 (tert. Aryl-C), 118.4, 144.2, 153.3 (quart Aryl-C), 166.8 ($\underline{\text{C}} = \text{N}$).

计算值 C 67.77 H 7.39 N 15.81

实测值 C 67.56 H 7.35 N 15.25

配位体 2d

将在 14ml 甲醇中溶解了 0.82g(0.00721mol)二氨基顺丁烯二腈的溶液在 2 分钟之内添加到在 7ml 乙醇中溶解了 2.5g (0.015mol) N,N-二甲基-4-氨基-2-羟基-苯甲醛的溶液中。该反应混合物在 65 ℃ 下加热 5 小时。获得棕色悬浮液，将该悬浮液冷却、过滤、干燥，得到棕色固体(2.03g, 70%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 40.0$ (aliph. CH_3), 110.4, 115.1 (aliph. quart. CH_2), 98.2, 105.8, 133.0 (tert. Aryl-C), 110.4, 115.1, 161.2 (quart Aryl-C), 156.2 ($\underline{\text{C}} = \text{N}$).

配位体 2e

象对配位体 2a 介绍的那样, 将在 12ml 乙醇中溶解了 5.0g (0.0259mol) 4-二乙氨基-2-羟基-苯甲醛的溶液用 1.66g (0.0123mol) 的双-(3-氨基丙基)胺进行处理并用于制造。粗产品在高真空中干燥, 得到 5.7g (98%) 的红油。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.8$ (aliph. CH_3), 31.1, 44.5, 47.2, 53.6 (aliph. CH_2), 98.7, 103.1, 133.2 (tert. Aryl-C), 108.2, 152.2, 169.0 (quart Aryl-C), 162.5 ($\text{C} = \text{N}$).

计算值 C 68.77 H 9.00 N 14.32

实测值 C 67.09 H 8.66 N 13.38(物质包含 1.51%的水)

配位体 2f

将依照 Beilstein (E IV vol.8 223) 制备的 0.81g (0.00517mol) 4-氯-2-羟基-苯甲醛溶于 2.5ml 乙醇, 象对配位体 2a 介绍的那样, 将该溶液用 0.29g (0.00246mol) 的反式 1,2-二氨基己烷进行处理并用于制造。获得黄色油状配位体(0.96g, 100%), 该油状物在放置时缓慢地结晶。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 24.1, 32.9$ (CH_2), 54.6, 72.4 (CH), 117.0, 138.1, 162.0 (quart Aryl-C), 117.2, 118.9, (tert. Aryl-C), 164.0 ($\text{C} = \text{N}$).

计算值 C 61.39 H 5.15 N 7.16 Cl 18.12

实测值 C 61.50 H 5.34 N 7.70 Cl 17.26

配位体 2g

在室温下边搅拌边将 579mg(0.0065mol)1,2-二乙氨基-2-甲基丙烷同时添加到在 10ml 乙醇中溶解了 2g (0.013mol)2-羟基-4-甲氧基-苯甲醛的乙醇溶液中。将该溶液在 60 °C 下加热 3 小时, 然后冷却到室温。该清亮溶液在高真空中蒸发和干燥, 获得红棕色油状配位体(2.58g, 100%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 25.3$ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -), 55.3(OCH_3), 59.2 (aliph. quart.C), 69.2 (NCH_2), 101.2, 101.4 (tert. Aryl-C), 106.3, 106.4 (tert. Aryl-C), 112.2, 112.3 (quart Aryl-C), 132.9, 133.1 (tert. Aryl-C), 160.3, 165.6 ($\text{C} = \text{N}$), 163.7, 163.9 (quart. Aryl-C), 165.0, 166.7 (quart.

Aryl-C).

计算值 C 67.39 H 6.79 N 7.86

实测值 C 67.51 H 6.91 N 7.69

配位体 2h

将 2g (0.0103mol) 4-二乙氨基-2-羟基-苯甲醛和 456mg(0.00517mol)的 1,2-二乙氨基-2-甲基丙烷象对配位体 2g 介绍的那样进行处理和用于制造。获得的配位体是红棕色固体(1.9g, 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(NCH_2CH_3), 58.4 (quart.C), 68.6 (NCH_2), 98.1, 98.6 (tert. Aryl-C), 103.0 103.1 (tert. Aryl-C), 108.3, 108.4 (quart Aryl-C), 133.1, 133.4 (tert. Aryl-C), 151.6, 151.9 (quart. Aryl-C), 158.9, 164.5 ($\underline{\text{C}} = \text{N}$), 166.0, 168.4, (quart. Aryl-C) .

计算值 C 71.91 H 8.74 N 12.72

实测值 C 70.88 H 8.65 N 12.35

配位体 2i

在 50 °C 下边搅拌边将 1.21g (0.006mol) 4-二乙氨基-2-羟基-苯甲醛溶解在 2ml 乙醇中。在这个温度下, 在 30 分钟内添加 2ml 2,3-二氨基-2,3-二甲基-丁烷(依照 Beilstein E IV vol.4 1354 制备)的乙醇溶液。将该反应混合物加热到 70 °C, 维持 3 小时, 然后在室温下再搅拌 8 小时。得到的悬浮液经过滤后, 用冷乙醇洗涤沉淀物并在高真空中干燥, 得到棕色固体 (890mg, 66%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.8$, 23.0(CH_3), 44.5(CH_2), 63.3(quart. aliph. C), 98.6, 103.0, 133.5(tert. Aryl-C), 108.2, 152.1, 169.1(quart. Aryl-C), 158.9 ($\text{C}=\text{N}$).

计算值 C 72.07 H 9.07 N 12.01

实测值 C 71.78 H 9.03 N 11.88

配位体 2j

将 148mg(0.0025mol)乙二胺的溶液添加到 30ml 甲醇溶解了 974mg (0.0045mol) 2,3,6,7-四氢-8-羟基-1H,5H-苯并咪啉-9-甲醛的甲醇溶液中。将该反应混合物回流加热 1 小时。将形成的沉淀滤出,并在 100ml 的甲醇中结晶,得到 590mg(29%)黄色晶体。

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

计算值 C 73.33 H 7.47 N 12.22

实测值 C 73.37 H 7.54 N 12.22

配位体 2k

象对配位体 2j 介绍的那样,在 60ml 甲醇中溶解了 1.95g (0.00714mol)8-羟基-1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-甲醛的溶液与 236mg(0.0393mol)乙二胺反应。沉淀经过滤后,用甲醇洗涤,得到 1.52g (75%)。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 28.5$ (prim. C), 31.2 (prim. C), 31.7, 32.2, 36.6, 40.1, 47.0, 47.4, 58.9, 108.7, 114.8, 121.6, 127.5), 145.7, 161.2, 165.4 ($\underline{\text{C}} = \text{N}$).

配位体 2l

将在 17ml 乙醇中溶解了 5.0g(0.0355mol)2,4-二羟基-苯甲醛的溶液用 1.97g(0.0169mol)反式 1,2,-二氨基环己烷处理并在 65 °C 下加热 5 小时。形成黄色悬浮液,将该悬浮液冷却到 2 °C。沉淀经过滤后,用乙醇洗涤,干燥后得到 5.9g (99%)黄色固体。

^{13}C NMR (DMSO-d_6): $\delta = 24.9, 33.6$ (CH_2), 71.3 (CH), 103.3, 107.8, 134.1 (tret. Aryl-C), 112.0, 162.6 (quart. Aryl-C), 164.9 (C= N).

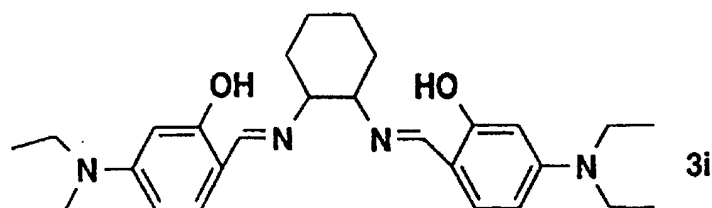
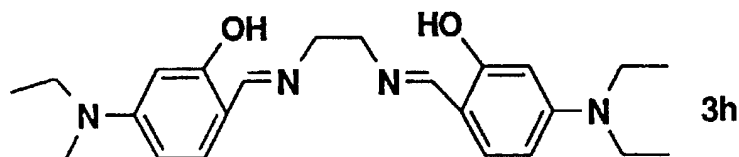
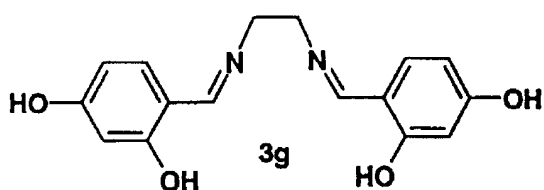
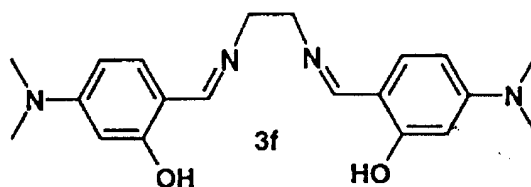
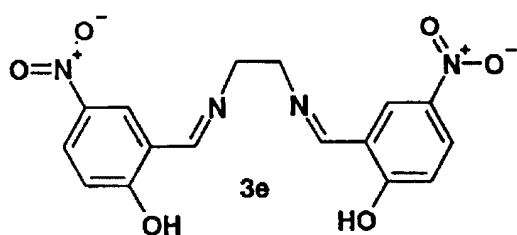
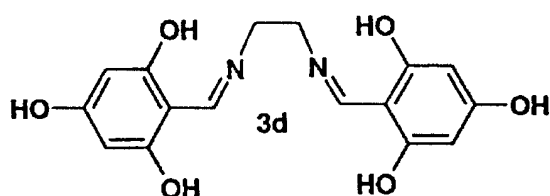
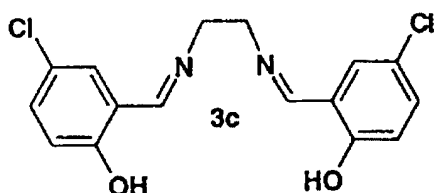
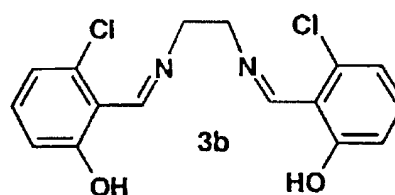
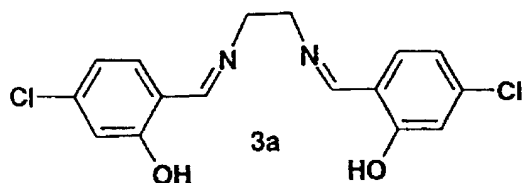
配位体 2m

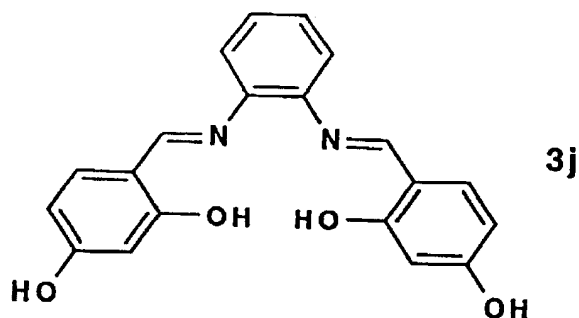
将在 12ml 乙醇中溶解了 5g(0.025mol) 4-二乙氨基-2-羟基-苯甲醛的溶

液用 0.92g (0.0123mol) 1,2-二氨基丙烷处理并在 65 °C 下加热 5 小时。将该溶液冷却并搅拌 8 小时。溶液浓缩后，得到 4.68g (90%) 棕色固体。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 12.7, 20.3$ (CH_3), $44.5, 63.8$ (CH_2), $98.2, 103.1, 133.1$ (tret. Aryl-C), $108.3, 151.5, 165.5$ (quart. Aryl-C), 162.5 ($\text{C}=\text{N}$).

下面的配位体是已知的化合物。





这些配位体是按照已知的文献方法制备的。

已介绍的配位体全部被转化成其相应的锰配合物。依据文献象 E. N. Jacobsen 等人在 *J. Org. Chem.*, 59(1994) 1939(1994 年第 59 期有机化学杂志第 1939 页)和在英国专利 GB-A-2,296,015 中介绍的那样完成这些配合物的合成。作为标准方法的实例, 将锰配合物 1b 的合成介绍如下: 在搅拌条件下将 465mg 乙酸锰四水合物添加到在 10ml 乙醇中溶解了 667mg 配位体 3f 的溶液中。将反应溶液在 65 至 70 °C 加热 4 小时。然后, 溶液蒸发, 将残留物溶解在 40ml 水中。用 3.7g 氯化钠处理该溶液。经过滤得到的沉淀物在真空中干燥。获得红棕色粉末状锰配合物(820mg, 86%)。

实施例 1

然后, 按照下述方法评估每种试验化合物, 以确定它作为染印抑制剂的活性。

将 7.5g 白棉花用 80ml 洗液洗涤。该洗液包含 H_2O_2 (8.6mmol/l)、试验染料溶液和标准洗涤剂(7.5g/l), 该洗涤剂是瑞士产无磷酸盐洗涤剂 (ECE phosphate-free (456IEC) EMPA, Switzerland), 包括:

- | | |
|--------|---|
| 9.47% | 直链烷基苯磺酸钠(Marlon A375); |
| 5.19% | C_{12} - C_{18} 乙氧基脂肪醇(含 7 摩尔环氧乙烷); |
| 3.64% | 钠皂; |
| 6.49% | 硅泡沫抑制剂; |
| 32.47% | 硅酸铝钠沸石 4A |

11.82%	碳酸钠;
5.19%	丙烯酸/马来酸共聚物的钠盐(Sokolan CP 5);
3.38%	硅酸钠($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3.3 : 1$)
1.30%	羧甲基纤维素;
0.26%	EDTA;
7.40%	硫酸钠;
12.21%	水;
0.65%	蛋白水解酶颗粒;
0.26%	荧光增白剂;
20.0%	过碳酸钠;
3.0%	TAED.

在烧杯中用 LINITEST 装置在 40 °C 下进行 30 分钟以上洗涤。试验染印抑制剂的添加量为 50 $\mu\text{mol/l}$ 。所用的市售试验染料是 Cuprophenyl Brown 2GL(染料 1)(用量为 10mg/l of 250% formulation)或 Reactive Blue 238(染料 2)(用量为 6 mg/l of 100% formulation)。按照 CIE 标准方法用 SPECTRAFLASH 2000 型仪器测定各个试样的反射光谱并换算成亮度值。

然后, 按照下式计算 DTI(染印抑制)效率 a (%):

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

其中 $Y(W)$ 、 $Y(A)$ 和 $Y(E)$ 分别是白色材料在处理前的 CIE 亮度值、洗涤时不用染印抑制剂获得的织物的 CIE 亮度值以及洗涤时采用染印抑制剂获得的织物的 CIE 亮度值。 a 值为 0%表示完全无效的染印抑制剂, 将这种化合物添加到洗液中允许所有的染料转移到白色材料上。反之, a 值为 100%表示理想的染印抑制剂, 将这种化合物添加到洗液中不允许任何染料转移到白色材料上。

获得的结果用下面的表 1 表示。

表 1

试验染印抑制剂	DTI 效率(a)	
	染料 1	染料 2
抑制剂 1(A)	90	98
抑制剂 1(B)	82	87
抑制剂 1(C)	80	85
抑制剂 1(D)	84	86
配位体的锰配合物		
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	

表 1b: 来源于已知配位体的锰配合物的 DTI 效率

试验染印抑制剂	DTI 效率(a)
3a	92
3b	74
3c	76
3d	61
3e	78
3f(锰配合物 1b 的配位体)	参照表 1
3g(锰配合物 1c 的配位体)	参照表 1
3h(锰配合物 1a 的配位体)	参照表 1
3i(锰配合物 1d 的配位体)	参照表 1
3j	97

表 1 中的结果清楚地表明专利范围内的锰配合物作为染印抑制剂呈现极好的性能。

实施例 2

重复实施例 1 的方法, 不同的是只使用抑制剂 1(A)和 1(B)以及这些抑制剂的用量在宽广的范围内变化。获得的结果用下面的表 2 表示。

表 2

试验染印抑制剂	浓度($\mu\text{mol/l}$)	DTI 效率(a)	
		染料 1	染料 2
抑制剂 1(A)	5	59	64
	10	69	85
	20	83	95
	30	90	103
	50	90	98
	70	98	105
抑制剂 1(B)	5	50	43
	10	61	76
	20	76	78
	30	77	78
	50	82	87
	70	82	88

表 2 的结果表明符合式(1)的锰配合物作为染印抑制剂即使在添加量非常低的情况下也呈现极好的性能。

实施例 3

重复实施例 1 的方法,不同的是只使用抑制剂 1(A)和 1(B)并且考核它们控制各种染料转移的效率。获得的结果用下面的表 3 表示。

表 3

试验染料	浓度($\mu\text{mol/l}$)	DTI 效率(a)	
		抑制剂 1(A)	抑制剂 1(B)
Cuprophenyl Brown 2GL 250%	10	90	82
反应蓝 238 100%	6	98	87
反应黑 5 133%	12	80	65
直接黑 22 400%	6	76	73
反应蓝 19 特别 100%	20	97	88
酸性黑 113 180%	6	96	90
分散紫 1 100%	6	90	72

表3的结果表明式(1)的锰配合物作为抑制各种染料迁移的染印抑制剂在不同的染料添加水平均呈现极好的性能。

实施例 4

在 20 ℃ 的洗涤温度下重复实施例 1 的方法。获得的结果用下面的表 4 表示。

表 4

试验染印抑制剂	DTI 效率(a)	
	染料 1	染料 2
抑制剂 1(A)	82	86
抑制剂 1(B)	79	73
抑制剂 1(C)	70	86
抑制剂 1(D)	80	80

表4的结果表明式(1)的锰配合物作为染印抑制剂即使在洗涤温度低至

20 ℃时仍呈现极好的性能。

实施例 5

重复实施例 1 的方法，不同的是只使用抑制剂 1(A)和 1(B)以及添加 4wt%作为漂白活化剂的 TAED 以改善所用的洗涤剂组合物。获得的结果用下面的表 5 表示。

表 5

试验染印抑制剂	DTI 效率(a)	
	染料 1	染料 2
抑制剂 1(A)	99	100
抑制剂 1(B)	96	97

表 5 的结果表明式(1)的锰配合物作为染印抑制剂呈现极好的性能而且它们的效果不因与活性漂白系统一起使用而减弱。

此外，式(1)的锰配合物与活性的漂白系统相容有互补的益处。具体地说，在实施例 1 所述的条件下，即使有 20 μ M 的式(1)的锰配合物存在仍然保持 TAED 促进漂白的作用。因此，在不存在染印抑制剂时(对照试验)用茶染色的棉花试验材料获得的亮度增量(ΔY)是 24；使用抑制剂 1(A)时为 23；使用抑制剂 1(B)时为 24。

实施例 6

重复实施例 1 的方法，不同的是只使用抑制剂 1(A)和 1(B)以及借助添加 100 μ M 的 DEQUEST 2041(乙二胺四亚甲基磷酸)作为螯合剂化剂来改善所用的洗涤剂组合物。获得的结果用下面的表 6 表示。

表 6

试验染印抑制剂	DTI 效率(a)			
	染料 1		染料 2	
抑制剂 1(A)	20 μ mol/l	50 μ mol/l	20 μ mol/l	50 μ mol/l
没有 DEQUEST	83	90	95	98
有 DEQUEST	89	93	95	98
抑制剂 1(B)	20 μ mol/l	50 μ mol/l	20 μ mol/l	50 μ mol/l
没有 DEQUEST	76	82	78	87
有 DEQUEST	82	87	79	83

表6的结果表明式(1)的锰配合物作为染印抑制剂呈现极好的性能而且它们的效果不因与螯合剂一起使用而减弱。在洗涤剂配方中通常有螯合剂存在而且它们的存在往往能使a值的观测结果比较高。这是因为重金属离子被遮蔽,所以过氧化物的氧储备不会被无用的降解过程耗尽。

实施例 7

重复实施例 1 的方法,不同的是只使用抑制剂 1(A)和 1(B)而且改变洗涤剂中 H_2O_2 的用量。获得的结果用下面的表 7 表示。

表 7

H_2O_2 的浓度(μ mol/l)	DTI 效率(a)			
	抑制剂 1(A)		抑制剂 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

表 7 的结果表明即使在洗涤剂的配方中 H_2O_2 的常规剂量减少四分之三，仍然保持式(1)的锰配合物作为染印抑制剂的效率。

实施例 8

重复实施例 1 的方法，不同的是只使用抑制剂 1(A)和 1(B)而且使用一系列染色棉织物，而且已知这些染色棉织物对侵蚀性的漂白系统非常敏感。为了进行比较，利用 TAED 代替抑制剂 1(A)和 1(B)进行模拟试验。用每种洗涤剂组合物进行 5 次洗涤处理，并且在完成第五次洗涤之后确定染料损失的百分数。结果用下面的表 8 表示。

表 8

试验染料	染料损失(%)		
	抑制剂 1(A)	抑制剂 1(B)	TAED
反应棕 017	16	17	15
还原棕 001	0	4	2
反应红 123	16	10	13
直接蓝 085	18	14	14

表 8 的结果表明使用包含式(1)的锰配合物作为染印抑制剂的洗涤剂时观察到的染料损失与使用包含 TAED 活性漂白系统的洗涤剂时经受的染料损失是同一数量级的。后一种洗涤剂组合物代表氧漂白的技术状态，而它的染料损伤/有效性平衡是工业界接受的。

为了评估对纤维的损伤，采用同样的试验条件，在完成相应的第五次洗涤之后，确定 DP(平均聚合度)下降百分数。

结果在下面的表 9 中给出。

表 9

试验染料	DP 下降百分数(%)		
	抑制剂 1(A)	抑制剂 1(B)	TAED
反应棕 017	4	12	5
还原棕 001	18	20	19
反应红 123	26	19	7
直接蓝 085	0	1	2

表9的结果表明使用包含式(1)的锰配合物作为染印抑制剂时在染色的棉材料上观察到的纤维损伤与使用包含 TAED 活性漂白系统的洗涤剂时经受的纤维损伤是同一数量级的。