



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0111397
(43) 공개일자 2016년09월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - C11D 3/16 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
 - C11D 17/00 (2006.01) C11D 17/06 (2006.01)
 - C11D 3/39 (2006.01) C11D 3/395 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 - C11D 3/168 (2013.01)
 - C11D 11/0017 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7020360
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월19일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년07월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/078642
- (87) 국제공개번호 WO 2015/113709
 국제공개일자 2015년08월06일
- (30) 우선권주장
 14153406.5 2014년01월31일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루드빅샤펜
- (72) 발명자
 바흐만, 프랑크
 독일 79104 프라이부르크 포호가쎄 25
 슐링글로프, 군터
 독일 68199 만하임 임 젠타이히 20
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **세탁용 세제 중의 광표백제로서의 오르토-치환된 에톡실화 Al 또는 Zn-프탈로시아닌 화합물의 용도**

(57) 요약

본 발명은 특히 세탁용 세제 중의, 텍스타일 물질 상의 얼룩 및 오염의 제거를 위한 광표백제로서의 오르토-치환된 에톡실화 Al 또는 Zn-프탈로시아닌 화합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 추가 측면은 세탁 과정에서 Al 또는 Zn-프탈로시아닌 화합물을 사용하여 텍스타일 물질로부터 얼룩 및 오염을 제거하고 세탁된 텍스타일 물질을 화학 방사선에 노출시키는 방법이다. 또 추가 측면은 오르토-치환된 에톡실화 Al 또는 Zn-프탈로시아닌 화합물을 함유한 세제 및 과립 세제 및 또한 신규한 오르토치환된 에톡실화 Zn-프탈로시아닌 화합물 그 자체이다.

(52) CPC특허분류

C11D 17/0008 (2013.01)

C11D 17/06 (2013.01)

C11D 3/3932 (2013.01)

C11D 3/3955 (2013.01)

(72) 발명자

허브너, 페터

독일 79346 엔딩겐 설랑게네크스트라쎄 1베

볼무트, 카타리나

독일 67063 루드빅샤펜 에쎄바흐스트라쎄 52

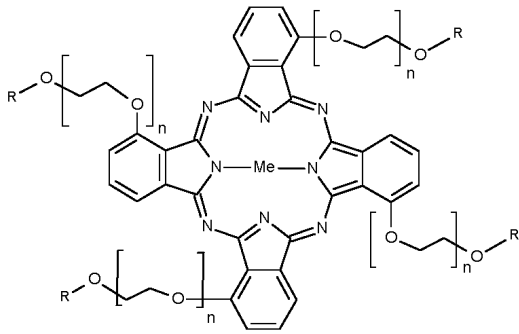
명세서

청구범위

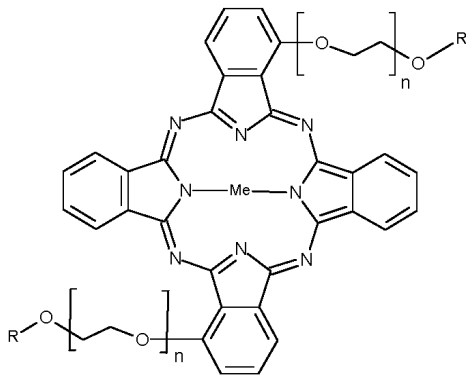
청구항 1

텍스타일 물질 상의 얼룩 및 오염을 제거하기 위한 광표백제로서의 하기 화학식 Ia 또는 Ib의 오르토 치환된 화합물 및 그의 위치 이성질체의 용도.

<화학식 Ia>



<화학식 Ib>



상기 식에서,

Me는 Zn 또는 Al-X이고,

X는 할로젠, OH 또는 O-CH₂-CH₂-OR이고,

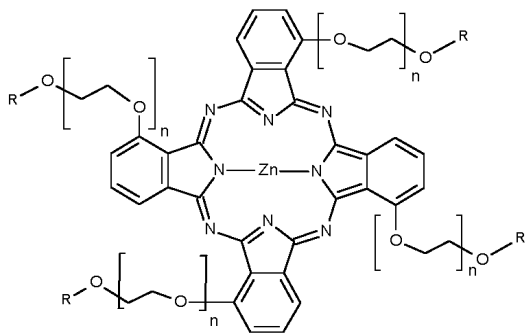
R은 H 또는 C₁-C₈알킬, 바람직하게는 CH₃이고,

n은 1 내지 80의 수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 광표백제가 하기 화학식 Ia를 갖는 것인 용도.

<화학식 Ia>



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, n이 7 내지 70, 바람직하게는 7 내지 40의 수인 용도.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물이 수성 세정, 세탁 또는 표백 과정의 맥락에서 사용되는 것인 용도.

청구항 5

- I) 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 A) 적어도 1종의 음이온성 계면활성제 및/또는 B) 비이온성 계면활성제,
- II) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 70 중량%의 C) 적어도 1종의 빌더 물질,
- III) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 99 중량%의 D) 적어도 1종의 퍼옥시드 및/또는 1종의 퍼옥시드-형성 물질,
- IV) 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 이상 내지 10 중량%의 E) 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물,
- V) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 적어도 1종의 추가의 첨가제, 및
- VI) 조성물의 총 중량을 기준으로 100 중량%가 되도록 하는 양의 물을 포함하는 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물.

청구항 6

- a) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물,
 - b) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 적어도 1종의 결합제,
 - c) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 적어도 1종의 캡슐화 물질,
 - d) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 적어도 1종의 추가의 첨가제, 및
 - e) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 물을 포함하며,
- 성분들은 합계가 총 100 중량%가 되는 것인 과립.

청구항 7

(a) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 95 중량%, 바람직하게는 1 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 70 중량%의 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 프탈로시아닌 화합

물,

(b) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 5 내지 99.99 중량%, 바람직하게는 20 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 95 중량%의 적어도 1종의 용매,

(c) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 30 중량%의 음이온성 또는 비이온성 계면활성제, 및

(d) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 2 중량%의 적어도 1종의 추가의 첨가제

를 포함하며,

성분들은 합계가 총 100 중량%가 되는 것인, 액체 형태의 조성물.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 텍스타일 물질의 처리를 위해 사용되는 것인 조성물 또는 과립.

청구항 9

a) 텍스타일 물질을 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물을 포함하는 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물로 처리하는 단계;

b) 처리된 텍스타일 물질을 화학 방사선에 노출시키는 단계;

c) 텍스타일 물질을 헹구거나 세탁하는 단계

를 포함하는 텍스타일 물질로부터 얼룩 및 오염을 제거하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물이 제5항에 기재된 바와 같은 조성물인 방법.

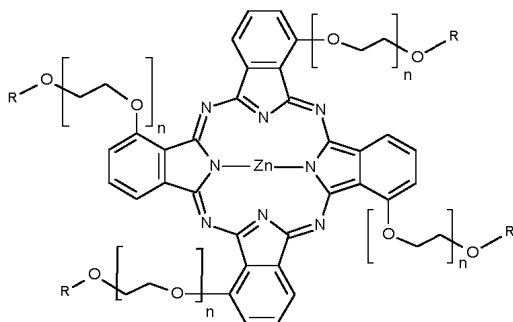
청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 화학 방사선이 670 nm 내지 750 nm의 파장을 갖는 UV 방사선을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

하기 화학식 IIa의 오르토 치환된 화합물 및 그의 위치 이성질체.

<화학식 IIa>



상기 식에서,

R은 H 또는 CH₃이고,

n은 7 내지 70, 바람직하게는 7 내지 40, 보다 바람직하게는 7 내지 25의 수이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특히 세탁용 세제 중의, 텍스타일 물질 상의 얼룩 및 오염의 제거를 위한 광표백제로서의 오르토-치환된 에톡실화 Al 또는 Zn-프탈로시아닌 화합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 추가 측면은 특히 세탁 과정에서 Al 또는 Zn-프탈로시아닌 화합물을 사용하여 텍스타일 물질로부터 얼룩 및 오염을 제거하고 세탁된 텍스타일 물질을 화학 방사선에 노출시키는 방법이다. 또 추가 측면은 오르토-치환된 에톡실화 Al 또는 Zn-프탈로시아닌 화합물을 함유한 세제 및 과립 세제 및 신규한 오르토치환된 에톡실화 Zn-프탈로시아닌 화합물 그 자체이다.

배경 기술

[0002] 특정 수용성 프탈로시아닌, 나프토시아닌 및 메탈로시아닌 화합물을 광표백제로서 사용할 수 있다는 것은 널리 공지되어 있다. 이는, 예를 들어 WO 98/32826에 기재되어 있고 여기서 광표백제로서의 용도, 그의 합성 및 제제화에 관한 특허 문서 및 다른 참고문헌의 개요가 3 내지 4 페이지에 요약되어 있다.

[0003] 프탈로시아닌 및 나프탈로시아닌 또는 그의 금속 착체는 얼룩과 반응하여 이들을 무색 및 통상 수용성 상태로 표백할 수 있는 산화성 종인 "일중항 산소"를 형성할 수 있다.

[0004] 프탈로시아닌 및 나프탈로시아닌 광표백제의 많은 예가 있고, 가장 통상적인 것은 아연 및 알루미늄 프탈로시아닌이다. 문헌에서 용어 "감광제"는 "광활성화제" 대신에 흔히 사용되며 두 용어 모두 본 명세서 전반에 걸쳐 사용된 광표백제에 대한 동의어로서 사용될 수 있다.

[0005] 선행 기술분야 프탈로시아닌 광표백제와 관련된 주요 문제는 이들 분자가 600 내지 700 nm 범위에서 흡수대를 갖는, 강하게 착색되는 물질이라는 사실이다. 흰색 직물 상에 사용될 경우 화합물은 매우 낮은 농도에서만 사용될 수 있고 이것은 그의 표백 효율을 제한한다. 더욱이 이들은 여러 세탁 사이클 후 축적될 수 있고 그 다음에는 직물의 원하지 않은 변색을 유발할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 프탈로시아닌 광표백제를 제공하는 것이었고, 이것은 여러 세탁/표백 사이클 후 색을 직물에 부여함 없이 흰색 직물의 표백을 위해 용이하게 사용될 수 있다. 프탈로시아닌 광표백제는 이들이 세탁 및 세제 용액에서 사용될 수 있을 그러한 정도로 수용성이어야 한다. 이들은 또한 액체 세제에서도 유용해야 한다. 이들의 직접성은 면직물 및 또한 합성 직물 뿐만 아니라 그의 혼합물을 위해 조절 가능해야 한다.

[0007] 가정 세탁 과정에서 광표백제의 고 용해를 달성하는 것이 바람직하다. 그러나, 광표백제 분자는, 국소 (미세 스폿(spot)에서 소진되어서는 안 된다. 농도는 직물 전반에 걸쳐 동일하게 분포되어야 한다. 이 특징은 흔히 레벨링 특성이라 부른다. 양호한 레벨링 특성은 스폿과 주위/백그라운드 간에 분광학적 차가 거의 없거나 전혀 없다는 것을 의미한다. 레벨링의 정도는 전처리의 방식 뿐만 아니라 세제 제제, 세탁 조건, 농도 수준, 친화력/직접성 및 프탈로시아닌 광표백제의 종류에 좌우된다. 양호한 레벨링 특성은 직물 상의 스폿팅(spottting) 또는 얼룩짐을 피하기 위한 전제조건이고, 이것은 그렇지 않으면 착색된 구성성분, 예컨대 광표백제에 의해 유발될 수 있다.

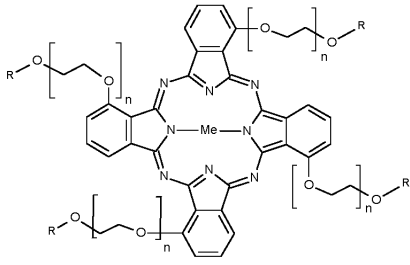
[0008] 매우 통상적으로, 특히 액체 세제는 선행 희석 없이 소비자에 의해 직물 상에 직접 적용된다. 이러한 소비자 습관 때문에 직물 상에 원하지 않은 변색이 일어날 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 특정 오르토-치환된 에톡실화 Zn-프탈로시아닌 화합물은 상기 언급된 문제를 해결하고 여전히 광표백제로서 고 활성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

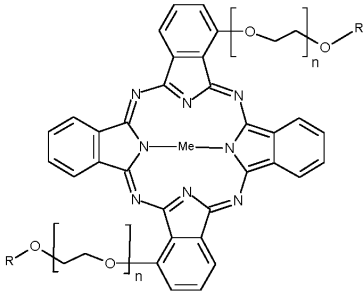
[0010] 본 발명의 한 측면은 텍스타일 물질 상의 얼룩 및 오염을 제거하기 위한 광표백제로서의 하기 화학식 Ia 또는 Ib의 오르토 치환된 화합물 및 그의 위치 이성질체의 용도이다.

[0011] <화학식 Ia>



[0012]

[0013] <화학식 Ib>



[0014]

[0015] 상기 식에서,

[0016] Me는 Zn 또는 Al-X이고,

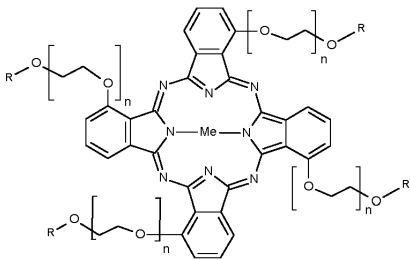
[0017] X는 할로겐, OH 또는 O-CH₂-CH₂-OR이고,

[0018] R은 H 또는 C₁-C₈알킬, 바람직하게는 CH₃이고,

[0019] n은 1 내지 80의 수이다.

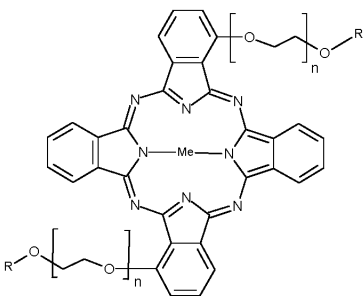
[0020] 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물은 텍스타일 물질 상의 얼룩 및 오염을 제거하기 위한 광표백제로서 유용하다.

[0021] <화학식 Ia>



[0022]

[0023] <화학식 Ib>



[0024]

[0025] 상기 식에서,

[0026] Me는 Zn 또는 Al-X이고,

[0027] X는 할로젠, OH 또는 O-CH₂-CH₂-OR이고,

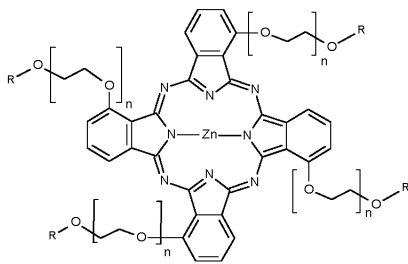
[0028] R은 H 또는 C₁-C₈알킬, 바람직하게는 CH₃이고,

[0029] n은 1 내지 80의 수이다.

[0030] 바람직하게는 화학식 Ia 및 Ib에서 Me는 Zn이다.

[0031] 본 발명의 구체적 실시양태에서 광포백제는 하기 화학식 Ia를 갖고 R 및 n은 상기 정의된 바와 같은 의미를 갖는다.

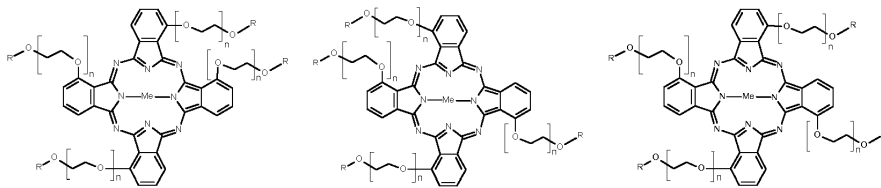
[0032] <화학식 Ia>



[0033]

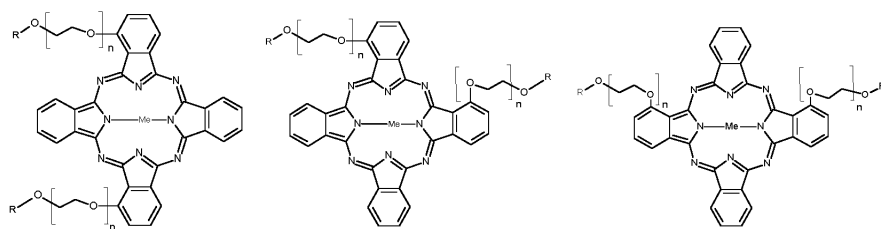
[0034] 화학식 Ia 및 Ib의 화합물은 바람직하게는 오르토-치환된 에톡실화 Zn-프탈로시아닌이다. 용어 오르토는 벤젠 고리에서의 에톡실레이트 잔기의 치환이 융합된 피롤 고리에 인접한 것을 나타낸다. 다양한 위치 이성질체 및 그의 혼합물이 존재하고, 이것은 이상적인 화학식 (Ia) 및 (Ib)에 의해 포함된다.

[0035] 화학식 Ia 및 Ib의 화합물에 대한 이러한 위치 이성질체의 예는 하기에 주어진다.



[0036]

[0037] 화학식 Ia의 위치 이성질체



[0038]

[0039] 화학식 Ib의 위치 이성질체

[0040] 본 발명의 구체적 실시양태에서 n은 7 내지 70, 바람직하게는 7 내지 40, 보다 바람직하게는 7 내지 25의 수이다.

[0041] 바람직하게는 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물은 수성 세정, 세탁 또는 표백 과정의 맥락에서 사용된다.

[0042] 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물의 합성은 표준 절차에 따라 수행된다.

[0043] 아연 프탈로시아닌의 합성은, 예를 들어, 문헌

[0044] (P. Erk and H.Hengelsberg, in The Porphyrin Handbook, Vol. 19, 105 (2003)),

[0045] (C.C. Leznoff, in Phthalocyanines (Ed: C.C. Leznoff) VCH Publishers, New York, 1989, Chapter 1, 1-54)에 기재되어 있다.

[0046] 수용성 아연 프탈로시아닌은, 예를 들어 DE2613936A, DE2813198 및 EP81462에 기재되어 있다.

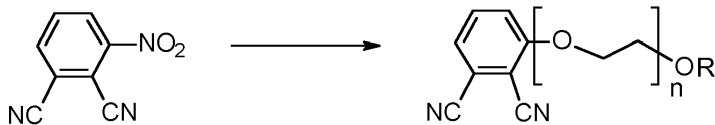
[0047] 아젠(Ahsen) 등은 또한 위치 이성질체의 존재를 언급한다 (s. structure 2 on page 4068 of the cited article).

[0048] 수용성 알루미늄 프탈로시아닌 및 그의 제조는 EP26744, EP35470 또는 문헌(Kobayashi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 1263 (1999)), (Ahsen et al. Dalton Trans. 40 (2011), 4067) 및 (Yang et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 207 (2009), 58)에 기재되어 있다.

[0049] o-에톡실화 아연 프탈로시아닌의 합성은 반응성 오르토치환된 프탈로디니트릴과 상응하는 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 또는 폴리알킬렌글리콜 유도체 (상품명 플루리올(Pluriol)®, 바스프(BASF))와의 반응 및 아연 염을 사용한 후속적 시클로사량체화에 의해 가능하다.

[0050] 후속적으로 o-에톡실화 아연 프탈로시아닌의 합성을 약술한다.

[0051] 1) o-에톡실화 프탈로니트릴의 합성에 대한 일반 절차



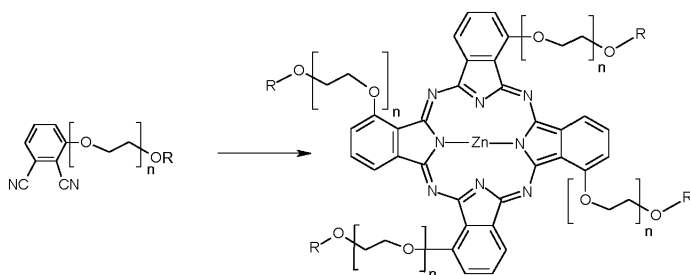
[0052]

[0053] 6 mmol 3-니트로프탈로니트릴 및 60 mmol의 상응하는 에틸렌 글리콜 또는 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 유도체를 20 ml의 무수 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 중에 용해시킨다. 교반 및 N₂-분위기 하에, 약 30 mmol의 탄산칼륨을 용액에 첨가한다. 반응 용액을 20°C에서 적어도 10시간 동안 교반한다. 그 후, 반응을 TLC (용매 에틸아세테이트/헵탄 4:1)에 의해 모니터한다. 3-니트로프탈로니트릴이 더 이상 검출되지 않을 경우, 생성물 혼합물을 후처리한다. 그렇지 않으면, 반응이 완료될 때까지 실온에서의 교반을 계속한다.

[0054] 후처리: 얻어진 현탁액을 여과한다. 100 ml의 디클로로메탄을 투명 반응 혼합물에 첨가한다. 수득된 유기 용액을 100 ml의 물로 세 번 세척한다. 유기 층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하고 증발시킨다. 조 생성물을 35°C에서 4시간 동안 진공 속에서 건조시키고 프탈로시아닌 합성을 위해 바로 사용한다.

[0055] 정제: 필요한 경우, o-에톡실화 프탈로니트릴을 다음의 시스템에 갖는 제조용 HPLC (콤비플래시(Combiflash))에 의해 정제한다: 용매로서 에틸아세테이트, 메탄올 및 헵탄을 사용하고, 유속 40 ml/min을 갖는 레디셉(RediSep) 실리카 칼럼. 생성물의 UV-검출은 280 nm에서 실시된다.

[0056] 2) o-에톡실화 아연 프탈로시아닌의 합성에 대한 일반 절차



[0057]

[0058] 5.0 mmol의 상응하는 o-에톡실화 프탈로니트릴, 1.2 mmol 무수 염화아연 및 5 mmol 1.8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU)을 20 ml 1-헵탄올 중에 현탁시킨다. 교반 및 N₂-분위기 하에, 현탁액을 135°C로 가열하고 이 온도에서 12시간 동안 유지한다.

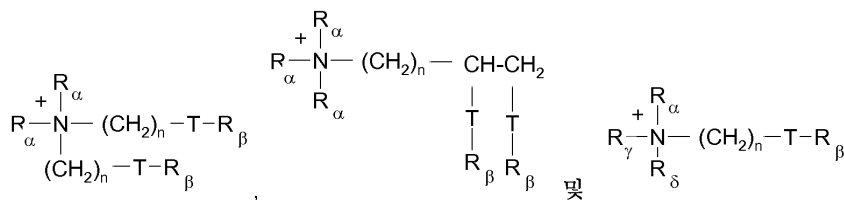
[0059] 후처리: 녹색 반응 용액을 20°C로 냉각하고 이어서 과잉 헵탄 (약 100 ml)에 붓는다. 암색 오일 층이 형성되고, 이것을 따라 붓고 50 ml 디클로로메탄 중에 용해시킨다. 유기 상을 진공 속에서 증발시켜 조 생성물을 암녹색 고체 또는 오일로서 제공한다.

[0060] 정제: 필요한 경우, o-에톡실화 아연 프탈로시아닌을 상기 기재된 바와 같은 동일한 콤비플래시를 포함한 제조용 HPLC에 의해 정제한다. 용매로서, 디클로로메탄 및 메탄올의 혼합물을 사용한다.

- [0061] 본 발명의 또 다른 측면은
- [0062] I) 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 A) 적어도 1종의 음이온성 계면활성제 및/또는 B) 비이온성 계면활성제,
- [0063] II) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 70 중량%의 C) 적어도 1종의 빌더 물질,
- [0064] III) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 99 중량%의 D) 적어도 1종의 퍼옥시드 및/또는 1종의 퍼옥시드-형성 물질,
- [0065] IV) 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 이상 내지 10 중량%의 E) 상기 정의된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물,
- [0066] V) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 적어도 1종의 추가의 첨가제, 및
- [0067] VI) 조성물의 총 중량을 기준으로 100 중량%가 되도록 하는 양의 물
- [0068] 을 포함하는 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물이다.
- [0069] 바람직하게는 조성물은 텍스타일 물질의 처리를 위해 사용된다.
- [0070] 모든 중량%는 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0071] 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물은 임의의 종류의 공업용 또는 가정용 세정, 세탁 또는 표백 제제일 수 있다.
- [0072] 조성물은 바람직하게는 0.005 내지 2 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%의 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물을 함유한다.
- [0073] 따라서 본 발명의 구체적 실시양태에서 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물은
- [0074] I) 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 A) 적어도 1종의 음이온성 계면활성제 및/또는 B) 비이온성 계면활성제,
- [0075] II) 0 내지 70 중량%, 바람직하게는 0 내지 50 중량%의 C) 적어도 1종의 빌더 물질,
- [0076] III) 0 내지 99 중량%, 바람직하게는 0 내지 50 중량%의 D) 적어도 1종의 퍼옥시드 및/또는 적어도 1종의 퍼옥시드-형성 물질,
- [0077] IV) 0.005 내지 2 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%의 E) 상기 정의된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물,
- [0078] V) 0 내지 20 중량%의 적어도 1종의 추가의 첨가제, 및
- [0079] VI) 100 중량%가 되도록 하는 양의 물
- [0080] 을 포함한다.
- [0081] 본 발명에 따른 조성물이 성분 C)를 포함할 경우, 그의 양은 바람직하게는 1 내지 70 중량%, 특히 1 내지 50 중량%이다. 5 내지 50 중량%의 양 및 특히 10 내지 50 중량%의 양이 특히 바람직하다.
- [0082] 상응하는 세탁, 세정 또는 표백 과정은 통상 리큐어(liquor) 1리터당 0.1 내지 200 mg의 화학식 Ia 또는 Ib의 1 종 이상의 화합물을 함유한 수성 리큐어를 사용함으로써 수행된다. 리큐어는 바람직하게는 리큐어 1리터 당 1 내지 50 mg의 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물을 함유한다.
- [0083] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 직접 적용될 수 있는 퍼옥시드-함유 헤비-듀티(heavy-duty) 세제 또는 별도의 표백 첨가제, 또는 얼룩 제거제일 수 있다. 표백 첨가제는 옷을 표백제-비함유 세제로 세탁하기 전에 텍스타일 상의 착색된 얼룩을 별도의 리큐어 중에서 제거하기 위해 사용된다. 표백 첨가제는 또한 표백제-비함유 세제와 함께 리큐어 중에서 사용될 수 있다.
- [0084] 얼룩 제거제는 문체의 텍스타일에 직접 적용될 수 있고 심하게 국소적으로 더럽혀진 경우에는 특히 전처리를 위해 사용된다.
- [0085] 얼룩 제거제는 분무 방법에 의해 액체 형태로 또는 고체 물질의 형태로, 예컨대 분말, 특히 과립으로서 적용될

수 있다.

- [0086] 과립은, 예를 들어 먼저 성분 E)를 제외한 상기 열거된 모든 성분을 포함하는 수성 현탁액을 분무-건조시킴으로써 초기 분말을 제조하고, 이어서 건조 성분 E)를 첨가하고 모든 것을 함께 혼합함으로써 제조될 수 있다. 또한 성분 E)를 성분 A), B), C) 및 D)를 함유한 수성 현탁액에 첨가하고 이어서 분무-건조를 수행하는 것이 가능하다.
- [0087] 또한 성분 A) 및 C)를 함유하나, 성분 B)의 일부만 함유하거나 전혀 함유하지 않은 수성 현탁액에서 출발하는 것이 가능하다. 현탁액을 분무-건조시키고, 이어서 성분 E)를 성분 B)와 혼합하고 첨가하고, 이어서 성분 D)를 건조 상태에서 혼합한다. 또한 모든 성분을 함께 건조 상태에서 혼합하는 것이 가능하다.
- [0088] 음이온성 계면활성제 A)는, 예를 들어 술페이트, 술포네이트 또는 카르복실레이트 계면활성제 또는 그의 혼합물일 수 있다. 알킬벤젠술포네이트, 알킬 술페이트, 알킬 에테르 술페이트, 올레핀 술포네이트, 지방산 염, 알킬 및 알케닐 에테르 카르복실레이트 또는 α-술포산 지방산 염 또는 그의 에스테르가 바람직하다.
- [0089] 바람직한 술포네이트는, 예를 들어 알킬 라디칼 내에 10 내지 20개 탄소 원자를 갖는 알킬벤젠술포네이트, 알킬 라디칼 내에 8 내지 18개 탄소 원자를 갖는 알킬 술페이트, 알킬 라디칼 내에 8 내지 18개 탄소 원자를 갖는 알킬 에테르 술페이트, 및 팜 오일 또는 우지로부터 유도되고 알킬 모이어티 내에 8 내지 18개 탄소 원자를 갖는 지방산 염이다. 알킬 에테르 술페이트에 부가된 에틸렌 옥시드 단위의 평균 몰 수는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10이다. 음이온성 계면활성제의 양이온은 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨 또는 칼륨, 보다 특히 나트륨이다. 바람직한 카르복실레이트는 화학식 R₁₉-CON(R₂₀)CH₂COOM₁의 알칼리 금속 사르코시네이트이며, 여기서 R₁₉는 C₉-C₁₇알킬 또는 C₉-C₁₇알케닐이고, R₂₀은 C₁-C₄알킬이고, M₁은 알칼리 금속, 특히 나트륨이다.
- [0090] 비이온성 계면활성제 B)는, 예를 들어 1급 또는 2급 알콜 에톡실레이트, 특히 알콜 기당 평균 1 내지 20 몰의 에틸렌 옥시드로 에톡실화된 C₈-C₂₀ 지방족 알콜일 수 있다. 알콜 기당 평균 1 내지 10 몰의 에틸렌 옥시드로 에톡실화된 1급 및 2급 C₁₀-C₁₅ 지방족 알콜이 바람직하다. 비-에톡실화 비이온성 계면활성제, 예를 들어 알킬폴리글리코시드, 글리세롤 모노에테르 및 폴리히드록시아미드 (글루카미드)를 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0091] 음이온성 및 비이온성 계면활성제의 총량은 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 특히 5 내지 40 중량%, 보다 특히 5 내지 30 중량%이다. 그러한 계면활성제의 훨씬 더 바람직한 하한은 10 중량%이다.
- [0092] 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제 이외에, 조성물은 양이온성 계면활성제를 함유할 수 있다. 가능한 양이온성 계면활성제는 모든 통상의 양이온성 표면-활성 화합물, 특히 텍스타일 유연화 효과를 갖는 계면활성제를 포함한다.
- [0093] 양이온성 계면활성제의 비제한적 예는 하기 화학식으로 제공된다:



- [0094]
- [0095] 상기 식에서,
- [0096] 각 라디칼 R_α는 서로 독립적으로 C₁₋₆-알킬-, -알케닐- 또는 -히드록시알킬이고; 각 라디칼 R_β는 서로 독립적으로 C₈₋₂₈-알킬- 또는 알케닐이고;
- [0097] R_γ는 R_α 또는 (CH₂)_n-T- R_β이고;
- [0098] R_δ는 R_α 또는 R_β 또는 (CH₂)_n-T- R_β이고; T = -CH₂-, -O-CO- 또는 -CO-O-이고;
- [0099] n은 0 내지 5이다.
- [0100] 본 발명에 따른 조성물 중에 존재하는 바람직한 양이온성 계면활성제는 히드록시알킬-트리알킬-암모늄-화합물, 특히 C₁₂₋₁₈-알킬(히드록시에틸)디메틸암모늄 화합물, 특히 바람직하게는 상응하는 클로라이드 염을 포함한다.

본 발명의 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 15 중량%의 양이온성 계면활성제를 함유할 수 있다.

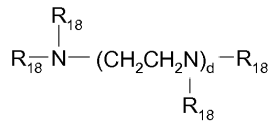
[0101] 빌더 물질 C)로서, 예를 들어 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트, 카르보네이트 및 히드로겐 카르보네이트, 특히 그의 나트륨 염, 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 폴리카르복실레이트, 폴리카르복실산, 유기 포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트) 및 이러한 화합물의 혼합물이 고려된다.

[0102] 특히 적합한 실리케이트는 화학식 $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 의 결정질 층상 실리케이트의 나트륨 염이며, 여기서 t는 1.9 내지 4의 수이고 p는 0 내지 20의 수이다.

[0103] 알루미늄 실리케이트 중에서, 명칭 제올라이트 A, B, X 및 HS 하에 상업적으로 입수가능한 것들, 및 또한 2종 이상의 이러한 성분들을 포함하는 혼합물이 바람직하다. 제올라이트 A가 특히 바람직하다.

[0104] 폴리카르복실레이트 중에서, 폴리히드록시카르복실레이트, 특히 시트레이트, 및 아크릴레이트, 및 또한 그와 말레산 무수물과의 공중합체가 바람직하다. 바람직한 폴리카르복실산은 라세미체 형태 또는 거울상이성질체 순수(S,S) 형태의 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 에틸렌디아민 디숙시네이트이다.

[0105] 특히 적합한 포스포네이트 또는 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트)는 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산, 니트릴로트리스(메틸렌포스포산), 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산 및 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산의 알칼리 금속 염, 및 또한 그의 염이다. 또한 바람직한 폴리포스포네이트는 하기 화학식을 갖는다:



[0106]

[0107] 상기 식에서,

[0108] R_{18} 은 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 또는 그의 수용성 염이고,

[0109] d는 값 0, 1, 2 또는 3의 정수이다.

[0110] 특히 바람직한 것은 b가 값 1의 정수인 폴리포스포네이트이다.

[0111] 퍼옥시드 또는 퍼옥시드-형성 물질 D)의 양은 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 15 중량%이다.

[0112] 가능한 퍼옥시드 성분 D)로서 수용액 중에서 과산화수소를 생성할 수 있는 모든 화합물, 예를 들어 통상의 세탁 온도, 예를 들어 10 내지 95°C에서 텍스타일 물질을 표백하는, 문헌에 공지되어 있고 상업적으로 입수가능한 유기 및 무기 퍼옥시드가 고려된다.

[0113] 그러나, 바람직하게는 무기 퍼옥시드, 예를 들어 퍼술페이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트 및/또는 퍼실리케이트가 사용된다.

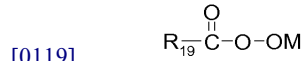
[0114] 적합한 무기 퍼옥시드의 예는 나트륨 퍼보레이트 사수화물 또는 나트륨 퍼보레이트 일수화물, 나트륨 퍼카르보네이트, 무기 퍼옥시산 화합물, 예컨대 예를 들어 칼륨 모노퍼술페이트 (MPS)이다. 유기 또는 무기 퍼옥시산이 과산화 화합물로서 사용된 경우, 그의 양은 통상 약 2-80 중량%, 바람직하게는 4-30 중량%의 범위 내에 있을 것이다.

[0115] 유기 퍼옥시드는, 예를 들어 모노- 또는 폴리-퍼옥시드, 우레아 퍼옥시드, C₁-C₄알칸올 옥시다제와 C₁-C₄알칸올(예컨대 W095/07972에 기재된 바와 같은 메탄올 옥시다제와 에탄올)의 조합, 알킬히드록시 퍼옥시드, 예컨대 쿠멘 히드로퍼옥시드 및 t-부틸 히드로퍼옥시드이다.

[0116] 퍼옥시드는 다양한 결정질 형태로 존재할 수 있고 상이한 수 함량을 가질 수 있으며, 이들은 또한 그의 저장 안정성을 개선하기 위해 다른 무기 또는 유기 화합물과 함께 사용될 수 있다.

[0117] 모든 이러한 퍼옥시 화합물은 단독으로 또는 전이 금속을 함유하지 않는 퍼옥시산 표백제 전구체 및/또는 유기 표백제 촉매와 함께 이용될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 표백 조성물은 2 내지 80 중량%, 바람직하게는 4 내지 30 중량%의 퍼옥시 표백제를 함유하도록 적합하게 제제화될 수 있다.

[0118] 산화제로서, 퍼옥소산을 또한 사용할 수 있다. 한 예는 하기 화학식의 유기 모노 과산이다:

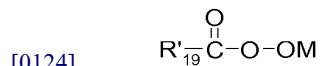


[0120] 상기 식에서,

[0121] M은 수소 또는 양이온을 나타내고,

[0122] R₁₉는 비치환된 C₁-C₁₈알킬; 치환된 C₁-C₁₈알킬; 비치환된 아릴; 치환된 아릴; -(C₁-C₆알킬렌)-아릴 (여기서 알킬렌 및/또는 알킬 기는 치환될 수 있음); 및 프탈이미도C₁-C₈알킬렌 (여기서 프탈이미도 및/또는 알킬렌 기는 치환될 수 있음)을 나타낸다.

[0123] 바람직한 모노 유기 퍼옥시산 및 그의 염은 하기 화학식의 것이다:



[0125] 상기 식에서,

[0126] M은 수소 또는 알칼리 금속을 나타내고,

[0127] R'₁₉는 비치환된 C₁-C₄알킬; 페닐; -C₁-C₂알킬렌-페닐 또는 프탈이미도C₁-C₈알킬렌을 나타낸다.

[0128] CH₃COOH 및 그의 알칼리 염이 특히 바람직하다.

[0129] 또한, ε-프탈이미도 퍼옥시 헥산산 및 그의 알칼리 염이 특히 바람직하다.

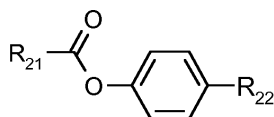
[0130] 또한, 디퍼옥시산, 예를 들어 1,12-디퍼옥시도데칸디오산 (DPDA), 1,9-디퍼옥시아젤라산, 디퍼옥시브라실산, 디퍼옥시세바스산, 디퍼옥시이소프탈산, 2-테실디퍼옥시부탄-1,4-디오토산 및 4,4'-술폰닐비스퍼옥시벤조산이 적합하다.

[0131] 퍼옥시산 대신에 또한 유기 퍼옥시산 전구체 및 H₂O₂를 사용할 수 있다. 이러한 전구체는 상응하는 카르복시산 또는 상응하는 카르복시-무수물 또는 상응하는 카르보닐클로리드, 또는 아마이드, 또는 에스테르이고, 이것은 과가수분해시 퍼옥시산을 형성할 수 있다. 이러한 반응은 통상적으로 공지되어 있다.

[0132] 퍼옥시산 표백제 전구체는 공지되어 있으며, 문헌, 예컨대 영국 특허 836988; 864,798; 907,356; 1,003,310 및 1,519,351; 독일 특허 3,337,921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; 및 미국 특허 번호 1,246,339; 3,332,882; 4,128,494; 4,412,934 및 4,675,393에 상세히 기재되어 있다.

[0133] 퍼옥시산 전구체는 종종 표백제 활성화제로서 지칭된다. 적합한 표백제 활성화제는 O- 및/또는 N-아실 기 및/또는 비치환 또는 치환된 벤조일 기를 보유하는 표백제 활성화제를 포함한다. 바람직한 것은 폴리아실화 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민 (TAED); 아실화 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸 글리콜 우레아 (TAGU), N,N-디아세틸-N,N-디메틸우레아 (DDU); 나트륨-4-벤조일옥시 벤젠 술포네이트 (SBOBS); 나트륨-1-메틸-2-벤조일옥시 벤젠-4-술포네이트; 나트륨-4-메틸-3-벤조일옥시 벤조에이트; 트리메틸 암모늄 톨루일옥시-벤젠 술포네이트; 아실화 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진 (DADHT); 하기 화학식 6의 화합물:

[0134] <화학식 6>



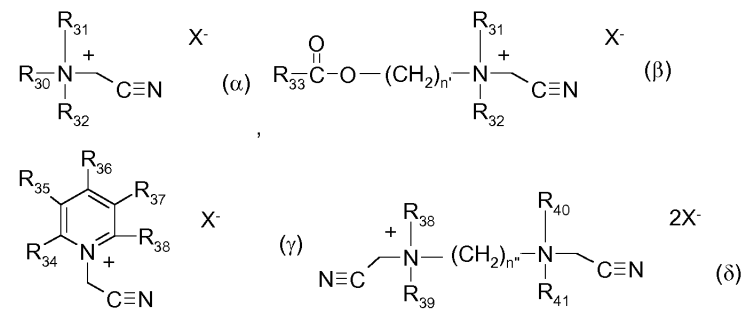
[0135]

[0136] (상기 식에서, R₂₂는 술포네이트 기, 카르복실산 기 또는 카르복실레이트 기이고, R₂₁은 선형 또는 분지형 (C₇-C₁₅)알킬임), 특히 명칭 SNOBS, SLOBS 및 DOBA 하에 공지된 활성화제; 아실화 다가 알콜, 특히 트리아세틴, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 2,5-디아세톡시-2,5-디히드로푸란; 및 또한 아세틸화 소르비톨 및 만니톨 및 아실화 슈가 유도체, 특히 펜타아세틸글루코스 (PAG), 수크로스 폴리아세테이트 (SUPA), 펜타아세틸프룩토스, 테트

라아세틸크실로스 및 옥타아세틸락토스 뿐만 아니라 아세틸화, 임의로는 N-알킬화 글루카민 및 글루코노락톤이다. 또한 독일 특허 출원 DE-A-44 43 177에 공지된 통상의 표백제 활성화제의 조합을 사용하는 것이 가능하다. 퍼옥시드와 함께 퍼이민산을 형성하는 니트릴 화합물이 또한 표백제 활성화제로서 고려된다.

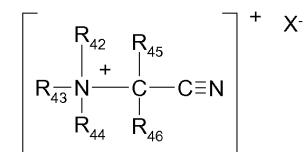
[0137] 퍼옥시산 표백제 전구체의 또 다른 유용한 부류는 미국 특허 번호 4,751,015 및 4,397,757, EP-A0284292 및 EP-A-331,229에 개시된 바와 같은 양이온성, 즉 4급 암모늄 치환된 퍼옥시산 전구체의 부류이다. 이러한 부류의 퍼옥시산 표백제 전구체의 예는: 2-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 에틸 나트륨-4-술포페닐 카르보네이트 클로라이드 - (SPCC), N-옥틸-N,N-디메틸-N10-카르보페녹시 데실 암모늄 클로라이드 - (ODC), 3-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 프로필 나트륨-4-술포페닐 카르복실레이트 및 N,N,N-트리메틸 암모늄 툴루일옥시 벤젠 술포네이트이다.

[0138] 표백제 전구체의 추가 특별한 부류는 EP-A-303,520, WO 96/40661 및 유럽 특허 명세서 번호 458,396, 790244 및 464,880에 개시된 바와 같은 양이온성 니트릴에 의해 형성된다. 또한 니트릴 퀴트로서 공지된 이러한 양이온성 니트릴은 하기 화학식을 갖는다:



- [0139]
- [0140] 상기 식에서,
- [0141] R₃₀은 C₁-C₂₄알킬; C₁-C₂₄알케닐; C₁-C₂₄알킬을 갖는 알크아릴; 치환된 C₁-C₂₄알킬; 치환된 C₁-C₂₄알케닐; 치환된 아릴이고,
- [0142] R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 C₁-C₃알킬; 1 내지 3개 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬, -(C₂H₄O)_nH (n은 1 내지 6 임); -CH₂-CN이고,
- [0143] R₃₃은 C₁-C₂₀알킬; C₁-C₂₀알케닐; 치환된 C₁-C₂₀알킬; 치환된 C₁-C₂₀알케닐; C₁-C₂₄알킬 및 적어도 1개의 다른 치환기를 갖는 알크아릴이고,
- [0144] R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇ 및 R₃₈은 각각 독립적으로 수소, C₁-C₁₀알킬, C₁-C₁₀알케닐, 치환된 C₁-C₁₀알킬, 치환된 C₁-C₁₀알케닐, 카르복실, 술포닐 또는 시아노이고,
- [0145] R₃₈, R₃₉, R₄₀ 및 R₄₁은 각각 독립적으로 C₁-C₆알킬이고,
- [0146] n'은 1 내지 3의 정수이고,
- [0147] n''은 1 내지 16의 정수이고,
- [0148] X는 음이온이다.
- [0149] 다른 니트릴 퀴트는 하기 화학식 ε을 갖는다.

[0150] <화학식 ε>



- [0151]
- [0152] 상기 식에서,
- [0153] R₄₂ 및 R₄₃은 이들이 결합된 질소 원자와 함께, 4 내지 6개 탄소 원자를 포함하는 고리를 형성하고, 이 고리는

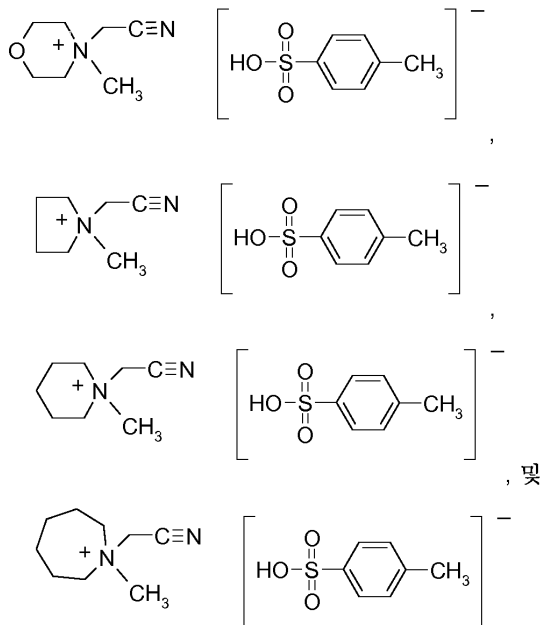
또한 C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시, C₁-C₅-알카노일, 페닐, 아미노, 암모늄, 시아노, 시안아미노 또는 클로로에 의해 치환될 수 있고, 이 고리의 1 또는 2개의 탄소 원자(들)는 또한 질소 원자, 산소 원자, N-R₄₇-기 및/또는 R₄₄-N-R₄₇-기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 R₄₇은 수소, C₁-C₅-알킬, C₂-C₅-알케닐, C₂-C₅-알키닐, 페닐, C₇-C₉-아르알킬, C₅-C₇-시클로알킬, C₁-C₅-알카노일, 시아노메틸 또는 시아노이코,

[0154] R₄₄는 C₁-C₂₄-, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬; C₂-C₂₄-알케닐, 바람직하게는 C₂-C₄-알케닐, 시아노메틸 또는 C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬이고,

[0155] R₄₅ 및 R₄₆은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₄-알킬; C₁-C₄-알케닐; C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬; 페닐 또는 C₁-C₃-알킬페닐, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 페닐이고, 여기서 바람직하게는 R₄₆이 수소가 아닌 경우, 모이어티 R₄₅는 수소를 나타내고,

[0156] X⁻는 음이온이다.

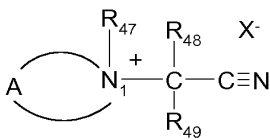
[0157] 화학식 ε의 니트릴 퀴트의 적합한 예는 다음과 같다:



[0158]

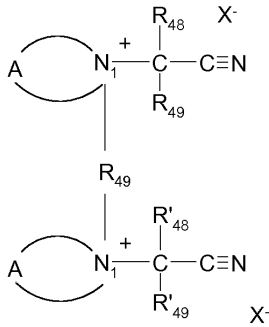
[0159] 다른 니트릴 퀴트는 하기 화학식을 갖는다.

[0160] <화학식 φ>



[0161]

[0162] <화학식 n>



[0163]

[0164] 상기 식에서,

[0165] A는 N₁ 원자 이외에 복수의 원자에 의해 형성된 포화 고리이고, 포화 고리 원자는 N₁ 원자 이외에 적어도 1개의 탄소 원자 및 적어도 1개의 헤테로원자를 포함하고, 상기 1개의 헤테로원자는 O, S 및 N 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 화학식 φ 구조의 N₁ 원자에 결합된 치환기 R₄₇은 (a) C₁-C₈-알킬 또는 알콕실화 알킬 (여기서 알콕시는 C₂₋₄임), (b) C₄-C₂₄시클로알킬, (c) C₇-C₂₄알크아릴, (d) 반복 또는 비반복 알콕시 또는 알콕실화 알콜 (여기서 알콕시 단위는 C₂₋₄임), 또는 (e) -CR₅₀R₅₁-C≡N (여기서 R₅₀ 및 R₅₁은 각각 H, C₁-C₂₄알킬, 시클로알킬, 또는 알크아릴임), 또는 반복 또는 비반복 알콕실 또는 알콕실화 알콜 (여기서 알콕시 단위는 C₂₋₄임)이고, 화학식 φ에서 R₄₈ 및 R₄₉ 치환기 중 적어도 하나는 H이고, R₄₈ 및 R₄₉ 중 다른 하나는 H, C₁-C₂₄알킬, 시클로알킬, 또는 알크아릴, 또는 반복 또는 비반복 알콕실 또는 알콕실화 알콜 (여기서 알콕시 단위는 C₂₋₄임)이고, Y는 적어도 1개의 반대이온이다.

[0166] 전구체는 조성물의 총 중량을 기준으로 12 중량% 이하, 바람직하게는 2-10 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0167] 또한, 통상적으로 공지된 추가 표백제 촉매, 예를 들어 EP 1194514, EP 1383857 또는 W004/007657에 개시된 바와 같은 전이 금속 착체를 사용할 수 있다.

[0168] 조성물은, 예를 들어 비스-트리아지닐아미노-스틸벤디술폰산, 비스-트리아졸릴-스틸벤디술폰산, 비스-스티릴-비페닐 또는 비스-벤조푸라닐비페닐, α 비스-벤즈옥살릴 유도체, 비스-벤즈이미다졸릴 유도체 또는 쿠마린 유도체 또는 피라졸린 유도체 부류로부터의 1종 이상의 광학 증백제를 부가적으로 포함할 수 있다.

[0169] 조성물은 또한 1종 이상의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는, 예를 들어 오염물(dirt)-현탁화제, 예를 들어 나트륨 카르복시메틸셀룰로스; pH 조절제, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트; 거품 조절제, 예를 들어 비누; 분무 건조 및 과립화 특성을 조절하기 위한 염, 예를 들어 황산나트륨; 향료; 및 또한, 적절한 경우, 정전기방지제 및 유연제, 예컨대, 예를 들어 스펙타이트; 표백제; 안료; 및/또는 토닝제이다. 이들 구성성분은 특히 사용된 임의의 표백제에 대해 안정적이어야 한다.

[0170] 또한, 세제는 또한 효소를 임의로 포함할 수 있다. 얼룩 제거의 목적을 위해 효소를 첨가할 수 있다. 효소는 통상적으로, 예를 들어 혈액, 우유, 풀 또는 과즙과 같은 단백질 또는 전분에 의해 유발된 얼룩에 대한 작용을 개선한다. 바람직한 효소는 셀룰라제 및 프로테아제, 특히 프로테아제이다. 셀룰라제는 셀룰로스 및 그의 유도체와 반응하여 이들을 가수분해시켜 글루코스, 셀로비오스 및 셀로올리고사카라이드를 형성하는 효소이다. 셀룰라제는 오염물을 제거하고, 추가로 직물의 유연한 촉감을 향상시키는 효과를 갖는다.

[0171] 통상적인 효소의 예는 다음의 것들을 포함하나, 결코 이들로 제한되지는 않는다:

[0172] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 21 내지 32에 기재된 바와 같은 프로테아제;

[0173] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 33 내지 46에 기재된 바와 같은 리파제;

[0174] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 47 내지 56에 기재된 바와 같은 아밀라제; 및

[0175] US-B-6 242 405, 칼럼 14, 라인 57 내지 64에 기재된 바와 같은 셀룰라제.

[0176] 상업적으로 입수가 가능한 세제 프로테아제, 예컨대 알칼라제(Alcalase)[®], 에스페라제(Esperase)[®], 에버라제

(Everlase)[®], 사비나제(Savinase)[®], 칸나제(Kannase)[®] 및 듀라짐(Durazym)[®]은, 예를 들어 노보자임스 에이/에스(NOVOZYMES A/S)에 의해 판매된다.

- [0177] 상업적으로 입수가 가능한 세제 아밀라제, 예컨대 테르마밀(Termamyl)[®], 듀라밀(Duramyl)[®], 스테인자임(Stainzyme)[®], 나탈라제(Natalase)[®], 반(Ban)[®] 및 펀가밀(Fungamyl)[®]은, 예를 들어 노보자임스 에이/에스에 의해 판매된다.
- [0178] 상업적으로 입수가 가능한 세제 셀룰라제, 예컨대 셀루자임(Celluzyme)[®], 케어자임(Carezyme)[®] 및 엔돌라제(Endolase)[®]는, 예를 들어 노보자임스 에이/에스에 의해 판매된다.
- [0179] 상업적으로 입수가 가능한 세제 리파제, 예컨대 리포라제(Lipolase)[®], 리포라제 울트라(Lipolase Ultra)[®] 및 리포프라임(Lipoprim)[®]은, 예를 들어 노보자임스 에이/에스에 의해 판매된다.
- [0180] 적합한 만난아제, 예컨대 만난어웨이(Mannanaway)[®]는, 노보자임스 에이/에스에 의해 판매된다.
- [0181] 존재할 경우, 리파제는 본 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 0.01 중량%를 차지하고 임의로는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 석회비누-분산 특성을 갖는 계면활성제, 예컨대 알킬디메틸아민 N-옥시드 또는 술포베타인과 조합된다. 본원에서 사용하기 적합한 리파제는, 화학적 또는 유전적 변형 돌연변이체로부터의 리파제를 비롯한, 세균, 동물 및 진균 기원의 리파제를 포함한다.
- [0182] 리파제를 본 조성물에 혼입할 경우, 이들의 안정성 및 유효성은 특정 경우에 이들을 오일성이나 비가수분해성인 물질 소량 (예를 들어, 조성물의 0.5 중량% 미만)과 조합함으로써 향상될 수 있다.
- [0183] 효소는, 사용될 경우에, 세제 제제의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 4 중량%의 총량으로 존재할 수 있다.
- [0184] 본 발명에 따른 조성물에 바람직한 추가의 첨가제는 텍스타일의 세탁 동안, 세탁 조건 하에 텍스타일로부터 방출된 세탁액 중의 염료에 의해 유발된 얼룩짐을 방지하는 염료-고정제 및/또는 중합체이다. 이러한 중합체는 바람직하게는 음이온성 또는 양이온성 치환기의 도입에 의해 개질된 것일 수도 있는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸 또는 폴리비닐피리딘-N-옥시드, 특히 5000 내지 60,000, 보다 특히 10,000 내지 50,000 범위의 분자량을 갖는 것들이다. 이러한 중합체는 세제 제제의 총 중량을 기준으로 통상적으로 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 2 중량%의 총량으로 사용된다. 바람직한 중합체는 WO-A-02/02865 (특히 1 페이지, 마지막 단락 및 2 페이지, 첫 번째 단락 참조)에 언급된 것들 및 WO-A-04/05688에 언급된 것들이다.
- [0185] 본 발명의 구체적 실시양태에서 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물은 과립의 일부분이다.
- [0186] 과립은
- [0187] a) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 상기 정의된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물,
- [0188] b) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 적어도 1종의 결합제,
- [0189] c) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 적어도 1종의 캡슐화 물질,
- [0190] d) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 적어도 1종의 추가의 첨가제, 및
- [0191] e) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 물
- [0192] 을 포함하며,
- [0193] 성분들은 합계가 총 100 중량%가 된다.
- [0194] 결합제 (b)로서 수용성, 분산성 또는 수유화성 음이온성 분산제, 비이온성 분산제, 중합체 및 왁스가 고려된다.
- [0195] 사용되는 음이온성 분산제는, 예를 들어 염료, 안료 등을 위한 상업적으로 입수가 가능한 수용성 음이온성 분산제이다.

- [0196] 특히, 다음의 생성물: 방향족 술폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 방향족 술폰산과 비치환 또는 염소화된 디페닐 또는 디페닐 옥시드 및 임의로는 포름알데히드의 축합 생성물, (모노-/디-)알킬나프탈렌술폰네이트, 중합된 유기 술폰산의 나트륨 염, 중합된 알킬나프탈렌술폰산의 나트륨 염, 중합된 알킬벤젠술폰산의 나트륨 염, 알킬아릴술폰네이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 술폰네이트의 나트륨 염, 폴리알킬화 다핵성 아릴술폰네이트, 아릴술폰산과 히드록시아릴술폰산의 메틸렌-결합 축합 생성물, 디알킬술폰소신산의 나트륨 염, 알킬 디글리콜 에테르 술폰네이트의 나트륨 염, 폴리나프탈렌메탄술폰네이트의 나트륨 염, 리그노술폰네이트 또는 옥시리그노술폰네이트 및 헤테로시클릭 폴리술폰산이 고려된다.
- [0197] 특히 적합한 음이온성 분산제는 나프탈렌술폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 술폰산의 나트륨 염, (모노-/디-) 알킬나프탈렌술폰네이트, 폴리알킬화 다핵성 아릴술폰네이트, 중합된 알킬벤젠술폰산의 나트륨 염, 리그노술폰네이트, 옥시리그노술폰네이트 및 나프탈렌술폰산과 폴리클로로메틸디페닐의 축합 생성물이다.
- [0198] 고려되는 수용성 중합체는, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 공중합체, 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피리딘-N-옥시드, 비닐피롤리돈과 장쇄 α-올레핀의 공중합체, 비닐피롤리돈과 비닐이미다졸의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4급화 공중합체, 비닐카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼원공중합체, 비닐피롤리돈 및 메타크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼원공중합체, 스티렌 및 아크릴산의 공중합체, 폴리카르복실산, 폴리아크릴아미드, 카르복시메틸 셀룰로스, 히드록시메틸 셀룰로스, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세테이트, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 말레산과 불포화 탄화수소의 공중합체, 및 또한 언급된 중합체의 혼합 중합 생성물이다.
- [0199] 그러한 유기 중합체 중에서, 특히 바람직한 것은 폴리에틸렌 글리콜, 카르복시메틸 셀룰로스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 또한 폴리아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트이다.
- [0200] 적합한 수유화성 또는 수분산성 결합제는 또한 파라핀 왁스를 포함한다.
- [0201] 캡슐화 물질 (c)은 특히 수용성 및 수분산성 중합체 및 왁스를 포함한다. 그러한 물질 중에서, 바람직한 것은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 또한 폴리아크릴레이트, 파라핀, 지방산, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트이다.
- [0202] 고려되는 추가의 첨가제 (d)는, 예를 들어 습윤제, 분진 제거제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 및 또한 용해 촉진제, 광학 증백제 및 격리제이다.
- [0203] 본 발명에 따른 과립의 제조는, 예를 들어,
- [0204] a) 후속적 건조/성형 단계를 갖는 용액 또는 현탁액, 또는
- [0205] b) 후속적 성형 및 고형화를 갖는 용융물 중 활성 구성성분의 현탁액
- [0206] 에서 출발하여 수행된다.
- [0207] 이러한 방법은 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다.
- [0208] 또 다른 실시양태에서, 상기 조성물은 액체 또는 겔-형이다. 본 발명에 따른 액체는 실온에서 500 mPas 미만의 점도를 나타내고 본 발명에 따른 겔-형은 점성이나 여전히 유동성인 것, 즉 실온에서 10,000 mPas 미만의 점도, 바람직하게는 실온에서 500 내지 10,000 mPas의 점도를 나타낸다. 점도는 DIN ISO 2555:2000-01 (LVT 스피들, RT)에 따라 브룩필드(Brookfield)로 측정될 수 있다.
- [0209] 본 발명의 또 다른 측면은
- [0210] (a) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 95 중량%, 바람직하게는 1 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 70 중량%의 상기 본원에 정의된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 프탈로시아닌 화합물,

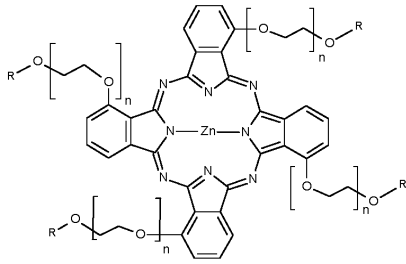
- [0211] (b) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 5 내지 99.99 중량%, 바람직하게는 20 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 95 중량%의 적어도 1종의 용매,
- [0212] (c) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 30 중량%의 음이온성 또는 비이온성 계면활성제, 및
- [0213] (d) 액체 제제의 총 중량을 기준으로 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 2 중량%의 적어도 1종의 추가의 첨가제
- [0214] 를 포함하고,
- [0215] 성분들은 합계가 총 100 중량%가 되는 것인 액체 형태의 조성물이다.
- [0216] 용매로서, 극성 용매가 바람직하다. C₁-C₄-알콜 또는 물 또는 그의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0217] 그의 양호한 수 용해도로 인해 화학식 Ia 및 Ib의 화합물의 혼입은 쉽게 가능하다.
- [0218] 화학식 Ia 및 Ib의 화합물의 탁월한 레벨링 특성은 많은 경우에 직접 직물 상에서 액체 제제를 사용하여 (전)처리하는 것을 허용한다. 대체로 스폿팅은 관찰되지 않는다.
- [0219] 음이온성 및 비이온성 계면활성제에 대한 예는 이미 제공하였다.
- [0220] 적절한 경우, 본 발명에 따른 액체 제제는 임의적 첨가제를 추가로 포함할 수 있고; 예는 보존제 또는 보존제의 혼합물, 예컨대 클로로아세트아미드, 트리아진 유도체, 벤조이소티아졸린, 2-메틸-2H-이소티아졸-3온, 2-옥틸-2H-이소티아졸-3온, 2-브롬-2-니트로프로판-1,3-디올 또는 포름알데히드 수용액; Mg/Al 실리케이트 또는 Mg/Al 실리케이트의 혼합물, 예컨대 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 제올라이트 또는 고 분산 규산; 냄새 개선제 및 향료제 또는 그의 혼합물; 소포제 또는 그의 혼합물; 빌더 또는 그의 혼합물; 보호 콜로이드 또는 그의 혼합물; 안정화제 또는 그의 혼합물; 격리제 및 부동제 또는 그의 혼합물, 예컨대 프로필렌 글리콜이다.
- [0221] 하기에 화학식 Ia 및 Ib의 화합물이 첨가될 수 있는 액체 조성물에 대한 예가 제공되어 있다.

선형 알킬 벤젠 술폰산,	5%
비이온성 계면활성제	5.5%
1,2 프로필렌글리콜	6%
에탄올	2%
비누	2.5%
에테르 술페이트	5%
물	100% 까지

- [0222]
- [0223] 모든 퍼센트는 중량%이다.
- [0224] 상기 기재된 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물, 과립 또는 액체 조성물은 바람직하게는 텍스타일 물질의 처리를 위해 사용된다.
- [0225] 세탁 또는 세정 조성물은 통상 세탁액이 전 세탁 절차 동안에 약 6.5 내지 11, 바람직하게는 7.5 내지 11의 pH 값을 갖도록 제제화된다.
- [0226] 세탁 과정에서 세탁액 비율은 통상 1:4 내지 1:40, 바람직하게는 1:4 내지 1:30이다.
- [0227] 세탁 절차는 통상 세탁기에서 실시된다.
- [0228] 다양한 유형의 세탁기가 있고, 예를 들어 다음과 같다:
- [0229] - 수직 회전축을 갖는 탑-로더(top-loader)-세탁기; 통상 약 45 내지 83리터의 용량을 갖는 이 세탁기는 10 내지 50°C의 온도 및 약 10 내지 60분의 세탁 사이클에서의 세탁 과정에 사용된다. 이러한 유형의 세탁기는 미국에서 흔히 사용된다;
- [0230] - 수평 회전축을 갖는 프론트-로더(front-loader)-세탁기; 통상 약 8 내지 15리터의 용량을 갖는 이 세탁기는 30 내지 95°C의 온도 및 약 10 내지 60분의 세탁 사이클에서의 세탁 과정에 사용된다. 이러한 유형의 세탁기는 유럽에서 흔히 사용된다;

- [0231] - 수직 회전축을 갖는 탑-로더-세탁기; 통상 약 26 내지 52리터의 용량을 갖는 이 세탁기는 5 내지 25℃의 온도 및 약 8 내지 15분의 세탁 사이클에서의 세탁 과정에 사용된다. 이러한 유형의 세탁기는 일본에서 흔히 사용된다.
- [0232] 본 발명에 따른 조성물은 또한 담금 과정에 사용될 수 있고, 여기서 얼룩진 텍스타일을 세제 및/또는 표백 세탁물 첨가제의 용액 또는 현탁액 중에 회저음 없이 0.1 내지 24시간 동안 그대로 둔다. 담금은 예를 들어 양동이 또는 세탁기에서 수행할 수 있다. 통상 텍스타일은 담금 과정 후에 세탁되고/되거나 행구어진다.
- [0233] 상기 기재된 바와 같이, 세제 제제는 다양한 물리적 형태, 예컨대, 예를 들어 분말 과립, 정제 (탭), 겔 및 액체를 취할 수 있다. 그의 예는 특히, 통상의 고성능 세제 분말, 슈퍼컴팩트 고성능 세제 분말 및 탭을 포함한다. 한 가지 중요한 물리적 형태는 소위 농축 과립 형태이고, 이것을 세탁기에 첨가한다.
- [0234] 본 발명의 추가 측면은:
- [0235] a) 텍스타일 물질을 상기 기재된 바와 같은 화학식 Ia 또는 Ib의 적어도 1종의 화합물을 포함하는 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물로 처리하는 단계;
- [0236] b) 처리된 텍스타일 물질을 화학 방사선에 노출시키는 단계;
- [0237] c) 텍스타일 물질을 행구거나 세탁하는 단계
- [0238] 를 포함하는 텍스타일 물질로부터 얼룩 및 오염을 제거하는 방법이다.
- [0239] 텍스타일 물질을 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물로 처리하는 것은, 예를 들어 손세탁 과정 또는 기기 세탁 과정의 통상의 세탁 과정에서 수행될 수 있다.
- [0240] 그러나, 처리는 또한 개별 과정으로, 예컨대 분무, 담금, 패딩 또는 행굼 단계 이후에 텍스타일 물질을 화학 방사선에 노출시키는 것으로 수행될 수 있다.
- [0241] 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물에 대한 예는 상기에 제공하였다. 구체적 실시양태에서 세제, 세정, 세탁 또는 표백 조성물은 청구항 5에 기재된 바와 같은 조성물이다.
- [0242] 화학 방사선 하의 본 발명의 맥락에서 천연 공급원, 예컨대 태양광으로부터의 또는 인공 공급원, 예컨대 램프로부터의 전자기 방사선은, 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물을 조사할 때 활성 표백 중을 생성하는데 효율적인 것으로 이해된다.
- [0243] 임의의 광원 - 파장 범위 [650-800nm]의 광을 방출함 -은 방사선원으로서 이용될 수 있고, 예컨대, 텅스텐 또는 할로겐 램프, 적색 또는 적외선 LED, 적색 또는 적외선 레이저 (다이오드), 적색광 방출 OLED 및 플래시 광이 있다.
- [0244] 언급된 광원은 또한 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.
- [0245] 멀티-스펙트럼 램프가 또한 사용될 수 있다.
- [0246] 유리하게, 광원은 바람직하게는 β -에톡실화 아연 및 알루미늄 프탈로시아닌의 최대 흡수 범위 [670-750nm]에서 화학 방사선을 방출해야 한다.
- [0247] 대안적으로는 처리된 텍스타일 물질을 천연 태양광에 노출시킨다.
- [0248] 바람직하게는 화학 방사선은 670 nm 내지 750 nm의 파장을 갖는 방사선을 포함한다.
- [0249] 광표백 단계 b) 후 행굼 또는 세탁 단계를 적용하여 표백된 잔여물을 오염 또는 얼룩으로부터 제거한다.
- [0250] 본 발명의 추가 측면은 하기 화학식 IIa의 오르토 치환된 화합물 및 그의 위치 이성질체이다.

[0251] <화학식 IIa>



[0252]

[0253] 상기 식에서,

[0254] R은 H 또는 CH₃이고,

[0255] n은 7 내지 70, 바람직하게는 7 내지 40, 보다 바람직하게는 7 내지 25의 수이다.

[0256] R이 H 또는 CH₃이고 n이 7 초과인 수인 화합물은 신규하고, 따라서, 또한 본 발명의 대상이다.

[0257] 상기에 제공된 정의 및 바람직한 것은 본 발명의 모든 측면에 동일하게 적용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

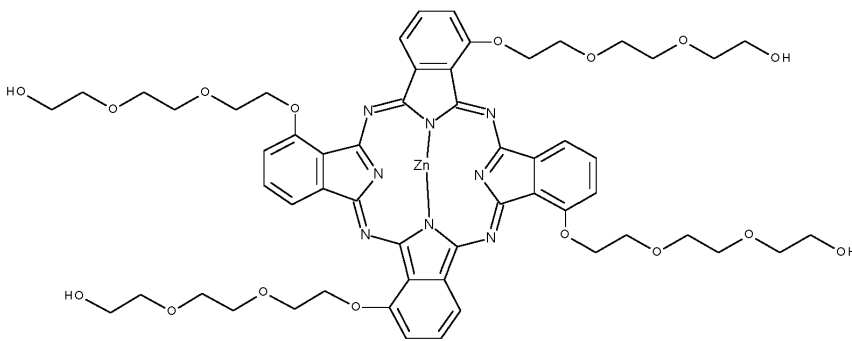
[0258] 하기 실시예는 본 발명을 상세히 예시한다.

A) 제조 실시예

[0260] 사용된 폴리알킬렌글리콜 (n > 6)은 평균 분자량 분포를 갖는 기술 혼합물이다. 주요 성분만 화학식으로 나타나 있다.

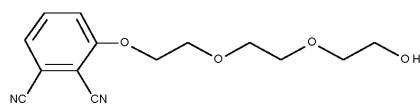
[0261] 모든 금속화 프탈로시아닌 화합물은 위치 이성질체를 나타내고, 단 하나의 가능한 이성질체만 제공된다.

실시예 1



[0263]

[0264] 중간체 1a의 합성



[0265]

[0266] 20 ml의 무수 DMF 중 1 g (6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 8.67 g (58 mmol) 트리에틸렌 글리콜 및 4.8 g (34 mmol) 탄산칼륨의 용액을 반응시키고 (반응 온도: 20°C, 반응 시간 24시간, 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 1.39 g, 적색 고체.

[0267] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.6 - 3.85 (m; 8 H, OCH₂), 4.0 및 4.35 (m; 각각 2 H, OCH₂), 7.3 - 7.4 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

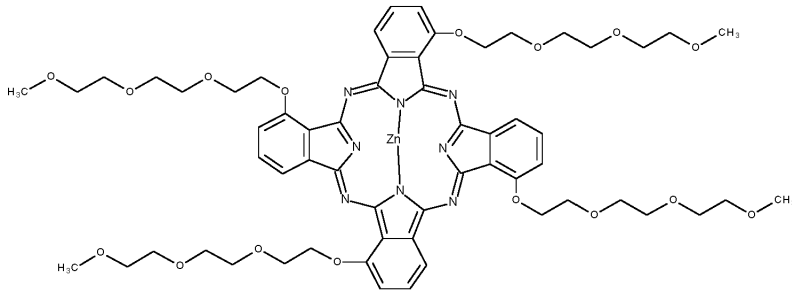
[0268] 아연 프탈로시아닌 유도체 1의 합성:

[0269] 1.39 g (5 mmol) 중간체 1a, 0.17 g (1.2 mmol) 무수 염화아연 및 0.77 g (5.05 mmol) DBU를 반응시키고 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 1.53 g, 녹색 고체.

[0270] UV_{vis} : λ_{max} = 703 nm.

[0271] MS: $C_{56}H_{64}N_8O_{16}Zn^{2+}$ (1170.56), $m/z_{실측치} = 1170 (M^+, z=1)$, $586 (M^+ + H^+, z=2)$.

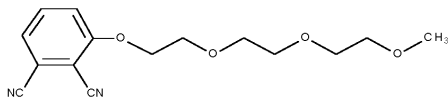
[0272] **실시예 2**



[0273]

[0274] 이 화합물은 공지되어 있다 [Kobayashi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 1263 (1999)].

[0275] 중간체 2a의 합성



[0276]

[0277] 10 ml의 무수 DMF 중 4.37 g (25 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 6.35 g (38 mmol) 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 6.98 g (50 mmol) 탄산칼륨의 용액을 반응시키고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 5.6 g, 회색 고체.

[0278] 1H NMR ($CDCl_3$): δ = 3.4 (s; 3H, OMe), 3.56 (m; 2H, OCH_2), 3.67 (m; 4H, OCH_2), 3.75 (m; 2H, OCH_2), 3.95 (m; 2H, OCH_2), 4.32 (m; 2H, OCH_2), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 1H, 아릴-H) ppm.

[0279] MS: $m/z = 291 (M-H)^+$

[0280] 아연 프탈로시아닌 유도체 2의 합성:

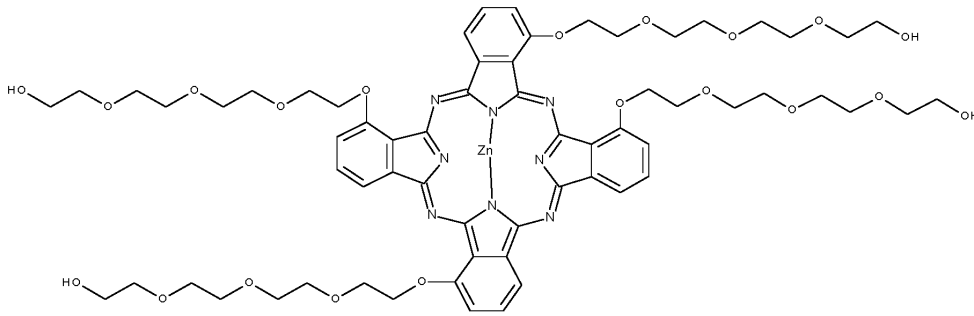
[0281] 교반 하에, 3.48 g (12 mmol)의 중간체 2a 및 1.1 g (6.0 mmol) 아연(II)아세테이트를 50 ml의 N,N-디메틸아미노에탄올 중에 현탁시켰다. 반응 동안, 질소를 반응 용기에 통과시켰다. 반응 용액을 135°C로 가열하고 이 온도에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 경우 (TLC 대조 디클로로메탄/메탄올 10:1), 제조 혼합물을 후처리하였다.

[0282] 반응 혼합물을 20°C로 냉각하고 진공 속에서 건조 상태로 증발시켰다. 얻어진 암녹색을 띤 고체를 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/메탄올 95:5)에 의해 두 번 정제하였다. 수율: 1.1 g, 녹색 고체.

[0283] UV_{vis} : λ_{max} = 702 nm.

[0284] MS: $C_{60}H_{72}N_8O_{16}Zn$ (1226.7), $m/z_{실측치} = 1225 (M^+ - H, z=1)$, $1247 (M^+ + Na)$.

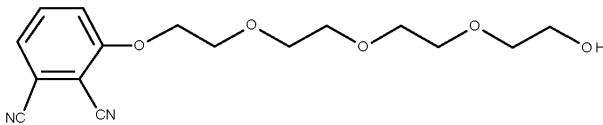
[0285] 실시예 3



[0286]

[0287] 이 화합물은 공지되어 있고 [Ahsen et al. Dalton Trans. 40 (2011), 4067)], 기록된 절차를 약간 변경시켰다.

[0288] 중간체 3a의 합성



[0289]

[0290] 40 ml의 무수 DMF 중 1 g (5.8 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 3.9 g (20 mmol) 테트라에틸렌 글리콜 및 4.8 g (34 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 24시간 동안 반응시키고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 1.3 g, 백색의 약간 황색을 띤 고체.

[0291] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.6 - 3.8 (m; 10H, OCH₂), 3.9 및 4.3 (m; 각각 2 H, OCH₂), 7.3 - 7.4 (m; 2H, 아릴-H); 7.63 (m; 아릴-H) ppm.

[0292] MS: m/z = 321 (M-H)⁺

[0293] 아연 프탈로시아닌 유도체 3의 합성:

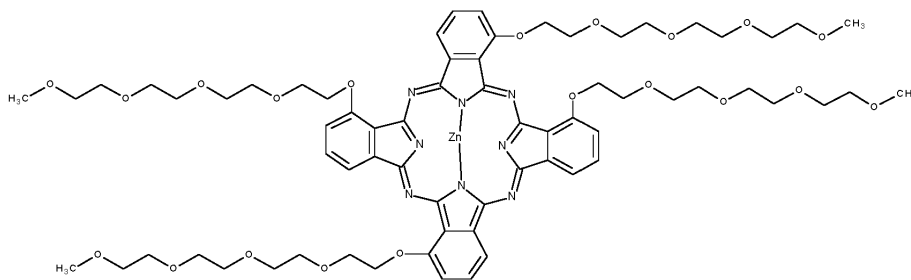
[0294] 1.28 g (4.0 mmol) 중간체 3a, 0.14 g (1.0 mmol) 염화아연 및 0.63 g (4.1 mmol) DBU를 10 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 반응시키고 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 후처리하였다.

[0295] 수율: 2.4 g, 암녹색 고체. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피 (용매 혼합물: 디클로로메탄/메탄올 10:2)에 의해 정제하여 1.6 g의 녹색 고체를 얻었다.

[0296] UV_{vis}: λ_{max} = 703 nm.

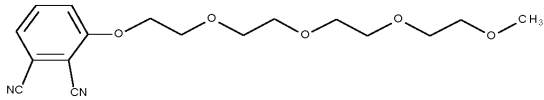
[0297] MS: C₆₄H₈₀N₈O₂₀Zn (1346.), m/z_{실측치} = 1344.4(M⁺ - 2H, z = 1).

[0298] 실시예 4



[0299]

[0300] 중간체 4a의 합성



[0301]

[0302] 5 ml의 무수 DMF 중 2.0 g (11.6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 3.7 g (17.8 mmol) 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 및 3.1g (23 mmol) 탄산칼륨의 용액을 반응시키고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 2.8 g, 백색의 약간 갈색을 띤 고체.

[0303] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.4 (s, 3H, OMe), 3.5 - 3.7 (m, 12H, OCH_2), 3.9 및 4.35 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.38 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 1H, 아릴-H) ppm.

[0304] 아연 프탈로시아닌 유도체 4의 합성:

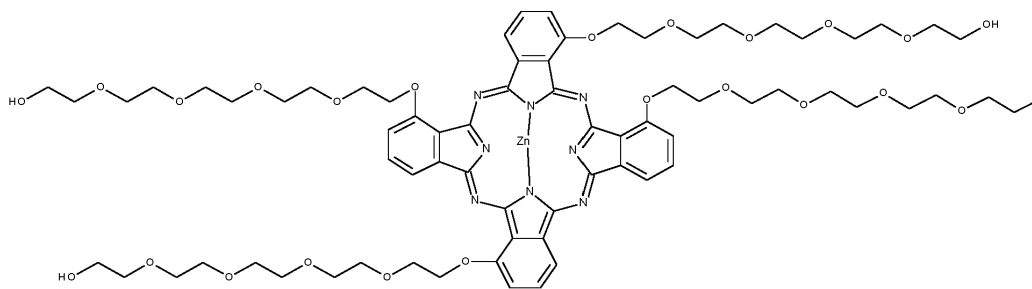
[0305] 2.7 g (8.1 mmol) 중간체 4a, 0.28 g (2.1 mmol) 염화아연 및 1.23 g (8.1 mmol) DBU를 20 ml 1-헥산올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 24시간 동안 130°C로 가열하고 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 후처리하였다.

[0306] 수율: 2.2 g, 녹색 고체.

[0307] UV_{vis} : λ_{max} = 703 nm.

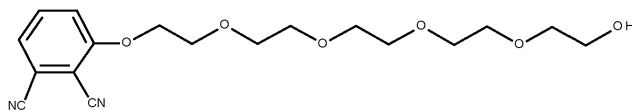
[0308] MS: $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_{20}\text{Zn}$ (1402.88), m/z 실험치 = 1402 (M^+ , $z = 1$), 702 (M^+ , $z = 2$).

[0309] 실시예 5



[0310]

[0311] 중간체 5a의 합성



[0312]

[0313] 45 ml의 무수 DMF 중 2.0 g (11.6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 9.93 g (40 mmol)의 펜타에틸렌 글리콜 및 9.6 g (69 mmol) 탄산칼륨의 용액을 18시간 동안 20°C에서 교반하고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 3.2 g, 백색의 약간 갈색을 띤 고체.

[0314] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.6 - 3.8 (m; 16H, OCH_2), 3.95 및 4.3 (m; 각각 2 H, OCH_2), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.67 (m; 아릴-H) ppm.

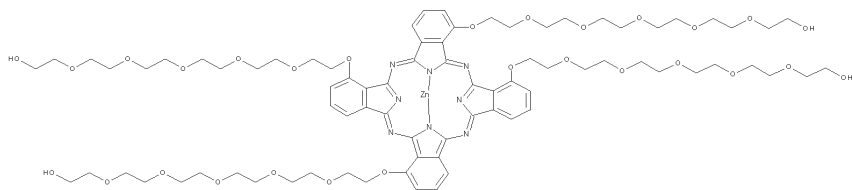
[0315] 아연 프탈로시아닌 유도체 5의 합성:

[0316] 3.2 g (8.8 mmol) 중간체 5a, 0.3 g (2.2 mmol) 염화아연 및 1.34 g (8.8 mmol) DBU를 20 ml 1-헥산올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 130°C로 가열하였다. 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고 여과하였다. 모액을 100 ml의 헥산에 붓고 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 2.5 g, 녹색 고체.

[0317] UV_{vis} : λ_{max} = 704 nm.

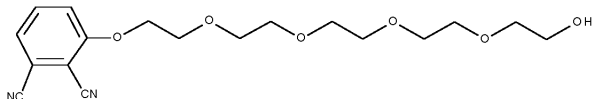
[0318] MS: C₇₂H₉₆N₈O₂₄Zn (1522.98), m/z_{실측치} = 1523 (M⁺, z = 1), 1524 (M⁺ + H).

[0319] 실시예 6



[0320]

[0321] 중간체 6a의 합성



[0322]

[0323] 40 ml의 무수 DMF 중 2.0 g (11.6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 11.8 g (40.4 mmol) 헥사메틸렌 글리콜 및 9.58 g (69 mmol) 탄산칼륨의 용액을 2시간 동안 20°C에서 교반하였다. 반응이 완료되었다 (용매로서 에틸 아세테이트를 사용한 TLC 대조). 침전물을 여과에 의해 제거하고 수득된 모액을 100 ml 디클로로메탄 중에 용해시키고 100 ml의 물로 세 번 추출하였다. 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하고 고 진공 속에서 증발시켰다.

[0324] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.6 (넓은 s; OH), 3.55 - 3.75 (m; 20H, OCH₂), 3.9 및 4.3 (m; 각각 2 H, OCH₂), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.67 (m; 아릴-H) ppm.

[0325] 수율: 4.8 g, 백색의 약간 갈색을 띤 고체.

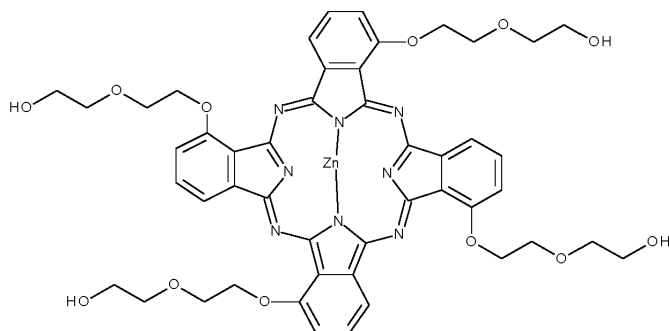
[0326] 아연 프탈로시아닌 유도체 6의 합성:

[0327] 4.7 g (11.51 mmol) 중간체 6a, 0.39 g (2.88 mmol) 염화아연 및 1.75 g (11.51 mmol) DBU를 20 ml 1-헵탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 130°C로 가열하였다. 반응 혼합물을 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 헵탄 및 디클로로메탄으로 후처리하였다. 수율: 5.85 g 조 생성물, 암녹색 오일.

[0328] UV_{vis}: λ_{max} = 704 nm.

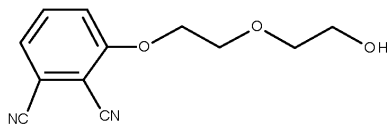
[0329] MS: C₈₀H₁₁₂N₈O₂₈Zn (1699.19), m/z_{실측치} = 1699 (M⁺, z = 1).

[0330] 실시예 7



[0331]

[0332] 중간체 7a의 합성



[0333]

[0334] 45 ml의 무수 DMF 중 2.0 g (11.6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 및 12.6 g (116 mmol) 디에틸렌 글리콜의 용액을 -10℃로 냉각하였다. 이어서, 3.19 g (23.1 mmol)의 탄산칼륨을 첨가하였다. 반응 용액을 4시간 동안 -10℃에서 교반한 후 20℃로 가온시켰다. 수득된 반응 용액을 여과하고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 2.0 g, 백색의 약간 오렌지색 고체.

[0335] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (m; OH), 3.7 - 3.8 (m; 4H, OCH₂), 3.96 및 4.34 (m, 각각 2H, OCH₂), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

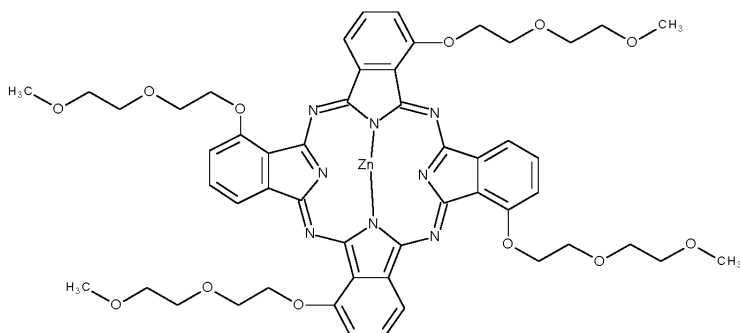
[0336] 아연 프탈로시아닌 유도체 7의 합성:

[0337] 2 g (8.6 mmol) 중간체 7a, 0.29 g (2.15 mmol) 염화아연 및 1.32 g (8.6 mmol) DBU를 20 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 130℃로 가열하고 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 헵탄 및 디클로로메탄으로 후처리하였다. 수율: 1.6 g 녹색 고체.

[0338] UV_{vis}: λ_{max} = 702 nm.

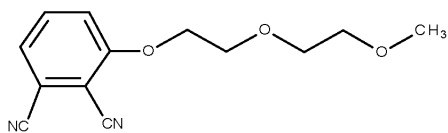
[0339] MS: C₄₈H₄₈N₈O₁₂Zn (994.35), m/z_{실측치} = 994 (M⁺, z= 1), 497 (M⁺, z= 2).

[0340] 실시예 8



[0341]

[0342] 중간체 8a의 합성



[0343]

[0344] 4 ml의 무수 DMF 중 2.0 g (11.6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 2.15 g (17.3 mmol) 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 3.19 g (23.1 mmol) 탄산칼륨의 용액을 반응시키고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 2.7 g, 백색의 약간 갈색을 띤 고체.

[0345] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.4 (s; OCH₃), 3.60, 3.75, 3.95, 4.34 (m; 각각 2H, OCH₂), 7.38 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

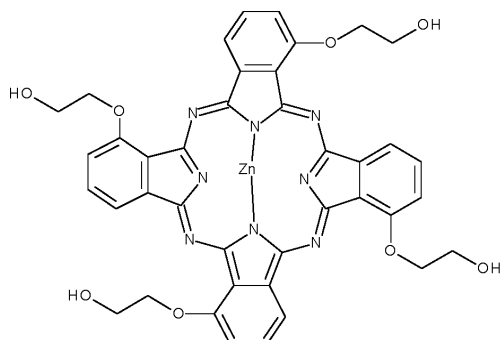
[0346] 아연 프탈로시아닌 유도체 8의 합성:

[0347] 2.6 g (10.55 mmol) 중간체 8a, 0.36 g (2.6 mmol) 염화아연 및 1.61 g (10.6 mmol) DBU를 25 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 헵탄 및 디클로로메탄으로 후처리하였다. 수율: 1.2 g 녹색 고체.

[0348] UV_{vis}: λ_{max} = 703 nm.

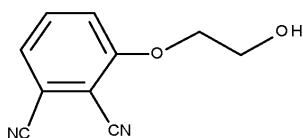
[0349] MS: C₅₂H₅₆N₈O₁₂Zn (1050.46), m/z_{실측치} = 1050, 1051 (M⁺, z = 1), 525 (M⁺, z = 2).

[0350] 실시예 9



[0351]

[0352] 중간체 9a의 합성



[0353]

[0354] 20 ml의 무수 DMF 중 1.0 g (5.8 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 및 3.7 g (58 mmol) 에틸렌 글리콜의 용액을 -10℃로 냉각하였다. 이어서, 1.6 g (11.6 mmol) 탄산칼륨을 첨가하였다. 반응 용액을 4시간 동안 -10℃에서 교반한 후 20℃까지 가온시켰다. 수득된 반응 용액을 여과하고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 0.73 g, 백색의 약간 오렌지색 고체.

[0355] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.66 (넓은 s; 1H, OH), 4.07 및 4.27 (m; 각각 2H, OCH₂), 7.29, 7.42 및 7.68 (m; 각각 1H, 아릴-H) ppm.

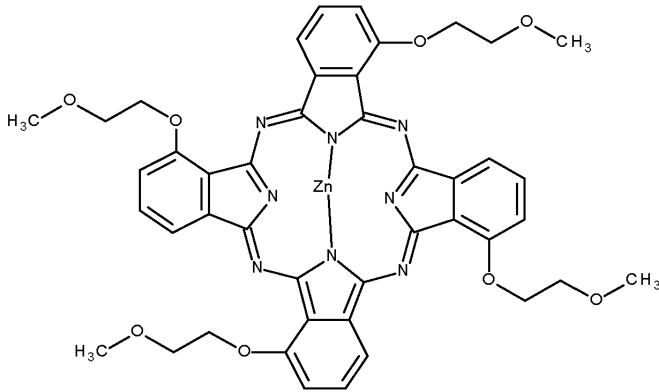
[0356] 아연 프탈로시아닌 유도체 9의 합성:

[0357] 0.7 g (3.7 mmol) 중간체 9a, 0.13 g (0.95 mmol) 염화아연 및 0.57 g (3.7 mmol) DBU를 15 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각하고 일부 침전된 생성물 (0.33 g)을 여과에 의해 분리시켰다. 모액을 일반 절차 2)에 기재된 바와 같이 헵탄 및 디클로로메탄으로 처리하여 더 많은 생성물 (0.6 g)을 얻었다. 수율: 0.99 g, 녹색 고체.

[0358] UV_{vis}: λ_{max} = 705 nm.

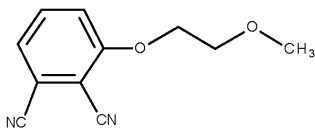
[0359] MS: C₄₀H₃₂N₈O₈Zn (818.14), m/z_{실측치} = 818 (M⁺, z = 1), 409 (M⁺, z = 2)

[0360] 실시예 10



[0361]

[0362] 중간체 10a의 합성



[0363]

[0364] 5 ml의 무수 DMF 중 2.0 g (11.6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 1.36 g (17.8 mmol) 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 및 3.2 g (23.1 mmol) 탄산칼륨의 용액을 반응시키고 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리하였다. 수율: 2.17 g, 백색 고체.

[0365] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.5 (s; OCH₃), 3.85 및 4.34 (m; 각각 2H, OCH₂), 7.34 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

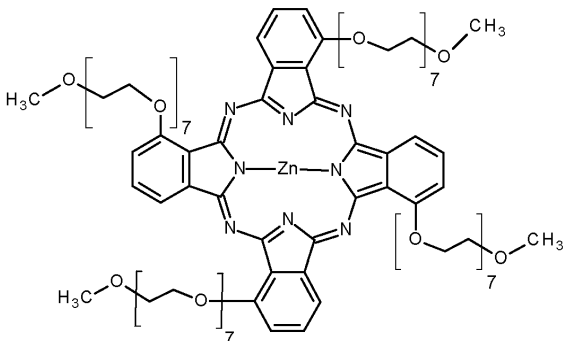
[0366] 아연 프탈로시아닌 유도체 10의 합성:

[0367] 2.17 g (10.73 mmol) 중간체 10a, 0.46 g (2.68 mmol) 염화아연 및 2.06 g (10.72 mmol) DBU를 25 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 130°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 20°C로 냉각하고 생성물을 여과하였다. 수율: 1.7 g, 청록색 고체.

[0368] UV_{vis}: λ_{max} = 702 nm.

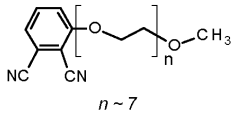
[0369] MS: C₄₄H₄₀N₈O₈Zn (874.25), m/z_{실측치} = 874 (M⁺, z= 1).

[0370] 실시예 11



[0371]

[0372] 중간체 11a의 합성



[0373]

[0374] 47 ml의 무수 DMF 중 2.0 g (11.6 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 14.6 g (40.4 mmol) 플루리올 A 350 E 및 9.58 g (69.3 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 22시간 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 7.33 g 조 생성물, 투명한 황색을 띤 액체.

[0375] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.4$ (s; OCH_3), 3.55 - 3.75 (m; 많은 플루리올 OCH_2), 3.93 및 4.32 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.34 (m; 2H, 아릴-H); 7.64 (m; 아릴-H) ppm.

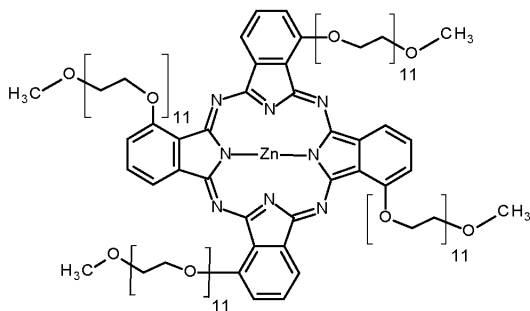
[0376] 아연 프탈로시아닌 유도체 11의 합성:

[0377] 7.3 g (5.3 g (11.57 mmol) 활성 중간체 11a, 0.39 g (2.89 mmol) 염화아연 및 1.75 g (11.5 mmol) DBU를 20 ml 1-헥탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 137°C로 가열하였다. 그 후, 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고 얻은 생성물 혼합물을 200 ml 헥탄에 부었다. 일반 절차 2)에 따라 추가 후처리를 실시하였다.

[0378] 수율: 6.8 g, 암녹색 오일.

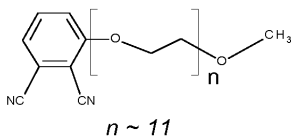
[0379] UV_{vis} : $\lambda_{\text{max}} = 704$ nm.

[0380] 실시예 12



[0381]

[0382] 중간체 12a의 합성



[0383]

[0384] 21 ml의 무수 DMF 중 1.0 g (5.8 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 11.91 g (40.4 mmol) 플루리올 A 500 E 및 4.79 g (35 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 22시간 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 6.55 g 조 생성물, 투명한 황색을 띤 액체.

[0385] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.38$ (s; OCH_3), 3.5 - 3.8 (m; 많은 플루리올 OCH_2), 3.93 및 4.3 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

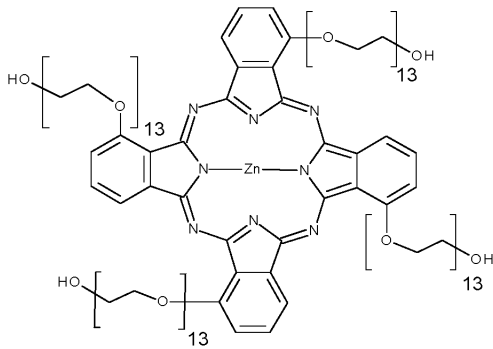
[0386] 아연 프탈로시아닌 유도체 12의 합성:

[0387] 6.55 g 조 중간체 12 a (3.71 g 활성, 5.77 mmol), 0.2 g (1.44 mmol) 염화아연 및 0.88 g (5.77 mmol) DBU를 20 ml 1-헥탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 135°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고 일반 절차 2)에 따라 후처리하였다.

[0388] 수율: 4.13 g, 암녹색 오일.

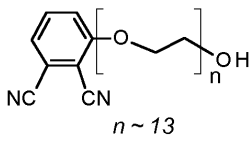
[0389] UV_{vis}: λ_{max} = 704 nm.

[0390] 실시예 13



[0391]

[0392] 중간체 13a의 합성



[0393]

[0394] 21 ml의 무수 DMF 중 1 g (5.77 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 3.93 g (6.3 mmol) 플루리올 E 600 및 4.79 g (34.7 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 22시간 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 3.32 g 조 생성물, 황색을 띤 액체.

[0395] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s; OH), 3.6 - 3.77 (m; 많은 플루리올 OCH₂), 3.94 및 4.3 (m; 각각 2H, OCH₂), 7.33 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

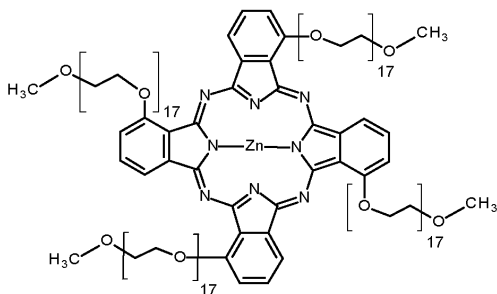
[0396] 아연 프탈로시아닌 유도체 13의 합성

[0397] 3.2 g (4.4 mmol) 중간체 13a, 0.15 g (1.1 mmol) 염화아연 및 0.67 g (4.4 mmol) DBU를 20 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 135°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고 일반 절차 2)에 따라 후처리하였다.

[0398] 수율: 3.9 g, 암녹색 오일.

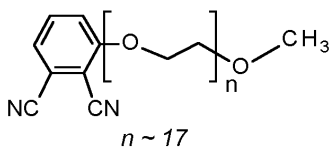
[0399] UV_{vis}: λ_{max} = 704 nm.

[0400] 실시예 14



[0401]

[0402] 중간체 14a의 합성



[0403]

[0404] 21 ml의 무수 DMF 중 1 g (5.77 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 4.98 g (6.35 mmol) 플루리올 A 760 E 및 4.79 g (34.7 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 96시간 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 4.1 g 조 생성물, 황색을 띤 고체.

[0405] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.37 (s; OCH_3), 3.6 - 3.7 (m; 많은 플루리올 OCH_2), 3.6; 3.8; 3.92; 4.32 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

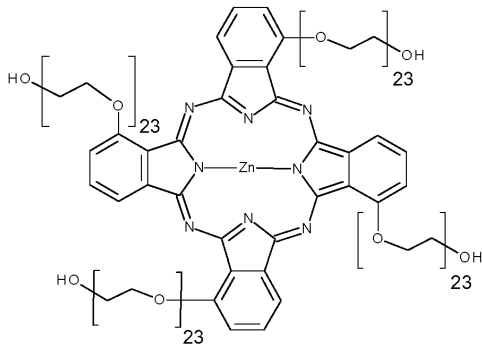
[0406] 아연 프탈로시아닌 유도체 14의 합성:

[0407] 4.19 g (4.7 mmol) 중간체 14a, 0.15 g (1.17 mmol) 염화아연 및 0.67 g (4.4 mmol) DBU를 20 ml 1-헥탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 135°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고 일반 절차 2)에 따라 후처리하였다.

[0408] 수율: 2.21 g, 암녹색 오일.

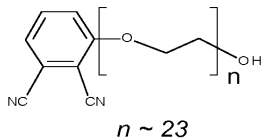
[0409] UV_{vis} : λ_{max} = 704 nm.

[0410] **실시예 15**



[0411]

[0412] 중간체 15a의 합성



[0413]

[0414] 21 ml의 무수 DMF 중 1 g (5.77 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 23.8g (23.1 mmol) 플루리올 E 1000 및 4.79 g (34.7 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 24시간 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 12.5 g 조 생성물, 황색 고체.

[0415] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.25 (s; OCH_3), 3.55 - 3.8 (m; 많은 플루리올 OCH_2), 3.94 및 4.31 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.36 (m; 2H, 아릴-H); 7.66 (m; 아릴-H) ppm.

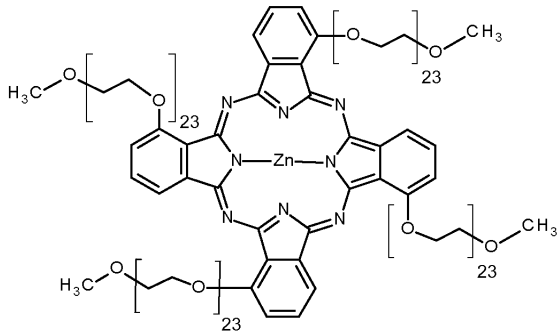
[0416] 아연 프탈로시아닌 유도체 15의 합성:

[0417] 12.5 g 조 (함량 활성 6.5 g, 5.77 mmol) 중간체 15a, 0.2 g (1.4 mmol) 염화아연 및 0.88 g (5.77 mmol) DBU를 20 ml 1-헥탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 135°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고 일반 절차 2)에 따라 후처리하였다.

[0418] 수율: 12.2 g 조 생성물, 암녹색 오일.

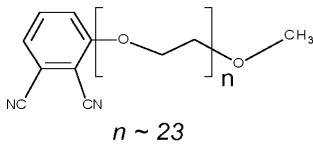
[0419] UV_{vis} : λ_{max} = 704 nm.

[0420] 실시예 16



[0421]

[0422] 중간체 16a의 합성



[0423]

[0424] 21 ml의 무수 DMF 중 1 g (5.77 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 6.68 g (6.35 mmol) 플루리올 A 1020 E 및 4.79 g (34.7 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 3일 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 7.15 g 조 생성물, 황색 고체.

[0425] ^1H NMR (CDCl_3): δ = 3.36 (s; OCH_3), 3.5 - 3.7 (m; 많은 플루리올 OCH_2), 3.52, 3.75, 3.9, 4.3 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.64 (m; 아릴-H) ppm.

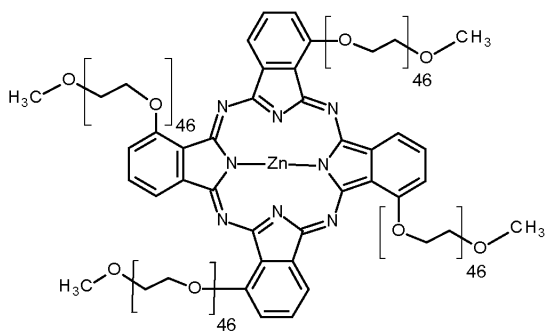
[0426] 아연 프탈로시아닌 유도체 16의 합성:

[0427] 7.15 g 조 (함량 활성 6.73 g, 5.87 mmol) 중간체 16a, 0.2 g (1.47 mmol) 염화아연 및 0.88 g (5.86 mmol) DBU를 20 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 135°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고 일반 절차 2)에 따라 후처리하였다.

[0428] 수율: 6.2 g 조 생성물, 암녹색 오일.

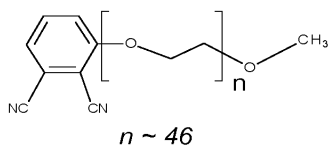
[0429] UV_{vis} : λ_{max} = 703 nm.

[0430] 실시예 17



[0431]

[0432] 중간체 17a의 합성



[0433]

[0434] 21 ml의 무수 DMF 중 1 g (5.77 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 13.17 g (6.35 mmol) 플루리올 A 2010 E 및 4.79 g (34.7 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 6일 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 13.13 g 조 생성물, 황색 고체.

[0435] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.39 (s; OCH_3), 3.5 - 3.85 (m; 많은 플루리올 OCH_2), 3.92 및 4.3 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.37 (m; 2H, 아릴-H); 7.65 (m; 아릴-H) ppm.

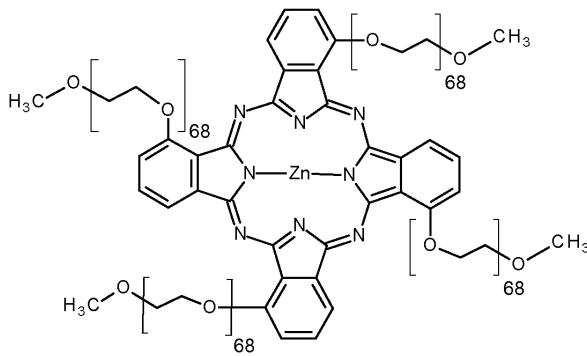
[0436] 아연 프탈로시아닌 유도체 17의 합성

[0437] 13.13 g 조 (함량 활성 12.54 g, 5.87 mmol) 중간체 17a, 0.2 g (1.47 mmol) 염화아연 및 0.89 g (5.87 mmol) DBU를 20 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 135°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 20°C로 냉각하였다. 수득된 고체를 60°C로 가열하고 100 ml 헵탄에 부었다. 조 생성물을 따라 붓고 50 ml 디클로로메탄으로 용해시키고 진공 속에서 증발시켰다.

[0438] 수율: 12.0 g, 암녹색 오일.

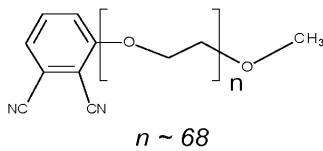
[0439] UV_{vis} : λ_{max} = 704 nm.

[0440] 실시예 18



[0441]

[0442] 중간체 18a의 합성



[0443]

[0444] 42 ml의 무수 DMF 중 1 g (5.77 mmol) 3-니트로프탈로니트릴, 19.72 g (6.5 mmol) 플루리올 A 3010 E 및 4.79 g (34.7 mmol) 탄산칼륨의 용액을 20°C에서 7일 동안 교반하였다. 일반 절차 1)에 기재된 바와 같이 후처리를 실시하였다. 수율: 18.9 g 조 생성물, 백색 고체.

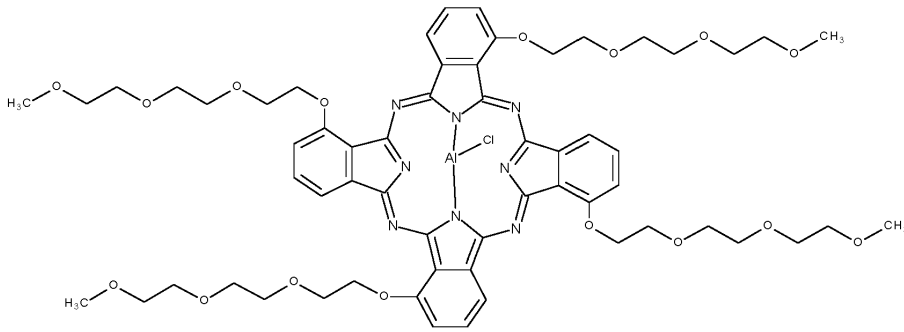
[0445] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.40 (s; OCH_3), 3.4 - 3.8 (m; 많은 플루리올 OCH_2), 3.88 및 4.29 (m; 각각 2H, OCH_2), 7.35 (m; 2H, 아릴-H); 7.61 (m; 아릴-H) ppm.

[0446] 아연 프탈로시아닌 유도체 18의 합성:

[0447] 18.9 g 조 (함량 활성 18.4 g, 5.87 mmol) 중간체 18a, 0.2 g (1.47 mmol) 염화아연 및 0.89 g (5.87 mmol) DBU를 20 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 12시간 동안 135°C로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 20°C로 냉각하였다. 조 고체 반응 혼합물을 실시예 17에 기재된 절차에 따라 후처리하였다.

[0448] 수율: 18 g 조 생성물, 암녹색 오일.

[0449] 실시예 19



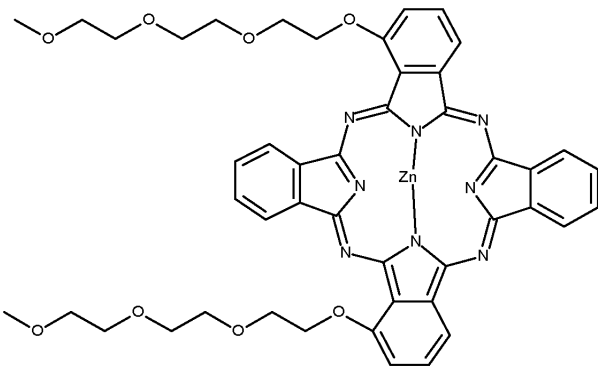
[0450]

[0451] 2.9 g (10 mmol)의 실시예 2로부터의 중간체 프탈로니트릴 유도체 2a를 10 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 교반 하에 그리고 질소 분위기 하에, 1.52 g (1.46 ml, 10 mmol) DBU 및 0.4 g (3 mmol) 무수 삼염화알루미늄을 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물을 24시간 동안 환류시키고, 20°C로 냉각하고 절차 2)에 기재된 바와 같이 후처리하였다.

[0452] 수율: 2 g 조 생성물, 암녹색 고체.

[0453] UV_{vis}: λ_{max} = 670 nm.

[0454] 실시예 20



[0455]

[0456] 0.7 g (2.4 mmol)의 실시예 2로부터의 중간체 2a, 0.31 g (2.4 mmol) 프탈로니트릴, 0.16 g (1.2 mmol) 및 0.73 g (4.8 mmol) DBU를 12 ml 1-펜탄올 중에 현탁시켰다. 교반된 반응 혼합물을 135°C로 가열하고 이 온도에서 12시간 동안 유지시켰다. 반응 혼합물을 20°C로 냉각하였다. 형성된 생성물을 여과하고 고 진공 속에서 건조시켰다.

[0457] 수율: 0.7 g 청색을 띤-녹색 고체.

[0458] UV_{vis}: λ_{max} = 686 nm.

[0459] 적용 실시예

[0460] 광표백 특성을 평가하기 위해 상업적 직물 얼룩 (차 CFT C-BC03, 차 엠파(Empa)167, 커피 WFK 10K, 커피 CFT C-BC02, 레드 와인 엠파114)을 리니테스트(Linitest)에서 광촉매의 존재 및 부재하에 세제로 세탁한 후 광에 후속적으로 노출시켰다. 세탁 조건은: 3번 세탁, 0.2g 세제 ECE77 w/o 광학 증백제, 리큐어 비율 13:1 (100 ml 리큐어), 15 min, 30°C, 10.0g 벨러스트 면직물 렌포스(renforce) 1-3005, 2.5g 얼룩진 직물이었다. 시험 혼합물을 희석된 액체로서 세탁액에 첨가하였다. 각 세탁 사이클 후 직물을 5분간 30°C에서 200mL 물로 행구고, 탈수하고 다림질하였다. 후속적으로, 각 사이클에 있어서 직물을 이어서 자체 접시에 놓고 습윤 상태에서 120 분간 100W 텅스텐 램프 (~17000Lux의 제어된 광 강도를 갖는 인-하우스 제작된 방사선 캐비닛, 직물의 위치에서 볼트크래프트(Voltcraft) MS1300 디지털 럭스 미터로 측정됨)에 노출시켰다. 광촉매의 효과는 각각의 시험 혼합물의 존재 및 부재하에 세탁된 견본 (유사한 조명 조건에 노출된 두 견본)의 시각적 비교에 의해 또는 직물의 각각의 반사 스펙트럼을 참조함으로써 직접 평가될 수 있었다. 얼룩의 강도는 광 노출 시간 및 사이클 수를 증가시킬 때 전형적으로 감소되었다. 직물을 첫 번째 세탁 전 및 각 후속적 사이클 후에 데이터컬러(Datacolor)

반사 분광계 모델 타입 SF500에 의해 기기로 평가하였다. 각 얼룩을 직물의 상이한 스폿 상에서 네 번 측정하였고, 후속적으로 취득된 판독치의 평균을 냈다. 반사 데이터로부터 Y 명도 값 뿐만 아니라 L^* , a^* , b^* 상의 판독치를 유도하였다. 데이터는 $\Delta\Delta Y$ 값으로 나타냈고, 이것은 세탁 전 및 세탁/조명 후 각 얼룩 상의 각각의 Y 판독치를 뺀으로써 취득되었다. 또한, 광축매의 임의의 존재 없이 바로 세탁 및 조명의 얼룩에 미치는 표백제 효과에 대해 판독치를 수집하였다. 따라서, 각 얼룩에 미치는 백그라운드 표백제 효과를 없애기 위해, $\Delta\Delta Y$ 에 대해 수집된 값을 계산하였다. 결과로서, 시리즈 중의 및 상이한 얼룩의 비교가 이제 가능해졌다. 대표적인 시험 결과에 대하여 하기를 참조한다 (값이 높을수록 더 큰 표백 효과가 보여진다. 샘플의 시각적 구별을 위해 $\Delta\Delta Y > 1-2$ 의 값이 요구된다)

[0461] 표 1: 3회 세탁 사이클 후 차 엠파 167에 미치는 광표백 효과

실시에 번호	차 엠파 167 $\Delta\Delta Y$
1	7.5
2	6.8
3	4.8
4	4.8
6	3.6
8	2.7
10	4.1
11	3.4
12	2.5
13	4.7
14	4.1

[0462]

[0463] 표 2: 3회 세탁 사이클 후 커피 wfk 10K에 미치는 광표백 효과

실시에 번호	커피 WFK 10K $\Delta\Delta Y$
2	2.0
8	2.1
20	3.7

[0464]

[0465] 표 3: 3회 세탁 사이클 후 커피 CFT C-BC-02에 미치는 광표백 효과

실시에 번호	커피 CFT C-BC-02 $\Delta\Delta Y$
1	3.7
2	3.6
3	3.0
7	3.1
8	2.7
9	2.3
10	3.9
20	2.2

[0466]

[0467] 표 4: 3회 세탁 사이클 후 레드 와인 엠파 114에 미치는 광표백 효과

실시에 번호	레드 와인 엠파 114 $\Delta\Delta Y$
1	2.7
2	3.1
4	2.4
5	3.5
8	4.0
9	2.7
10	7.0
20	4.1

[0468]

[0469] **직물 얼룩짐**

[0470] 일반적인 시험 방법으로서, 0.5g의 시험한 액체 세탁용 제제를 직접 10g 면직물 렌포스 1-3005 견본 (견본의 중

심에서 등근 형상의 5cm 직경 면적) 상에 놓고 30분 노출 시간 동안 전혀 건드리지 않고 그대로 두었다. 그 후, 견본에 표준 리니테스트 사이클 (조건 상기 참조)을 실시하였다. 견본의 시각적 비교에 의해 얼룩짐 결과를 직접 평가할 수 있었다. 또한, 각 얼룩 및 또한 주위의, 비처리된 직물을 상기 논의된 바와 같이 기기로 평가하였고 두 데이터 점에서의 차를 ΔE 유닛으로 나타냈다. 스폿 및 백그라운드 상의 시각 차는 가능한 적어야 한다. 대표적인 시험 결과에 대하여 하기를 참조한다 (값이 높을수록 더 많은 얼룩짐 결과가 보여진다). 주위의 흰색 직물로부터의 얼룩의 시각적 구별을 위해 $\Delta E > 1$ 의 값이 요구된다. 모든 시험한 화합물에 대하여 $\Delta E < 1$ 의 값이 발견되었고 이와 같이 비-얼룩짐 특성을 나타냈다.

[0471] 표 5: 30분 노출 시간 후 직물 얼룩짐 특성

실시에 번호	세탁 후 흰색 직물에 대한 얼룩 ΔE
2	0.71
3	0.80
4	0.79
5	0.79
6	0.72
11	0.89
12	0.85
13	0.83
14	0.80
15	0.80
16	0.66
17	0.73

[0472]

[0473] 다수의 세탁 사이클 후 축적

[0474] 세탁 조건은 다음과 같았다: 3번 세탁, 0.2g 세제 ECE77 w/o 광학 증백제, 리큐어 비율 13:1 (100 ml 리큐어), 15 min, 30°C, 10.0g 벨러스트 면직물 렌포스 1-3005. 시험 화합물을 희석된 액체로서 세탁액에 첨가하였다. 각 세탁 사이클 후 직물을 5분간 30°C에서 200mL 물로 행구고, 탈수하고 다림질하였다. 직물을 첫 번째 세탁 전 및 각 후속적 사이클 후에 데이터컬러 반사 분광계 모델 타입 SF500에 의해 기기로 평가하였다. 각 직물 샘플을 직물의 상이한 스폿 상에서 네 번 측정하였고, 후속적으로 수득된 판독치의 평균을 냈다. 반사 데이터로부터 L^*, a^*, b^* 상의 판독치를 유도하였고 ΔE 값으로 나타냈다. 대표적인 시험 결과에 대하여 하기를 참조한다 (값이 높을수록 더 많은 얼룩짐 결과가 보여진다. 첨가제 없이 기준 흰색 직물로부터의 시각적 구별을 위해 $\Delta E > 1$ 의 값이 요구된다). 모든 시험한 화합물에 대하여 $\Delta E < 1$ 의 값이 발견되었고 이와 같이 시각적 축적이 관찰되지 않았다.

[0475] 표 6: 10번 세탁 후 축적 데이터

실시에 번호	10번 세탁 제로 첨가제에 대한 ΔE
2	0.44
4	0.90
5	0.82
11	0.35
12	0.74
13	0.63
14	0.55
15	0.41
16	0.47
17	0.42

[0476]