



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

B01J 31/16 (2006.01)
B01J 31/00 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/16 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0004963
(43) 공개일자 2007년01월09일

(21) 출원번호 10-2006-7023569

(22) 출원일자 2006년11월10일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년11월10일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/051732

(87) 국제공개번호 WO 2005/105303

국제출원일자 2005년04월20일

국제공개일자 2005년11월10일

(30) 우선권주장 04101821.9 2004년04월29일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자 비프레흐트 토르스텐
독일 79650 쇼프하임 레마커 52
뉘스 마리 조제
프랑스 에프-68130 비터스도르프 튀 제안-재크 헤너 49
쉬링글로프 군터
스위스 체하-4125 리헨 튀터링 23

(74) 대리인 백덕열

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 경질 표면 상의 착색 얼룩을 표백하기 위한 퍼옥시화합물과의 반응에 대한 촉매로서 비스피리딜피리미딘 또는비스피리딜트리아진 리간드를 갖는 금속 착물의 용도

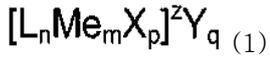
(57) 요약

본 발명은 경질 표면, 특히 자동 식기세척기 중의 접시 상의 착색 얼룩을 표백하기 위한 퍼옥시 화합물과의 반응에 대한 촉매로서 비스피리딜피리미딘 또는 비스피리딜트리아진 리간드를 갖는 금속 착물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 촉매를 포함하는 경질 표면에 대한 세정 배합물에도 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

경질 표면에 대한 세정 배합물에서 표백 반응에 대한 촉매로서 하기 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물의 용도:



식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

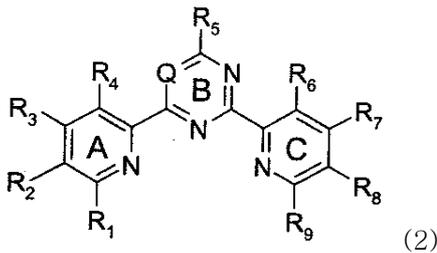
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이므로,

Y는 대이온이며,

q = z/(Y의 전하) 이고, 또

L은 하기 화학식(2)



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며,

이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또

R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는

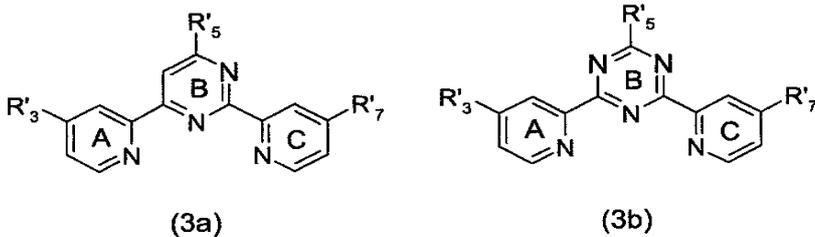
R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함.

청구항 2.

제 1항에 있어서, Me가 Mn(II) 및/또는 Fe(II)인 용도.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, L이 하기 화학식(3a) 및/또는 (3b)의 리간드인 용도:



식중에서,

R₅는 C₁-C₄알콕시; 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며, 이때 R₁₂는 수소; C₁-C₁₂알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기 기재된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 또

R₃ 및 R₇는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₄알콕시; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

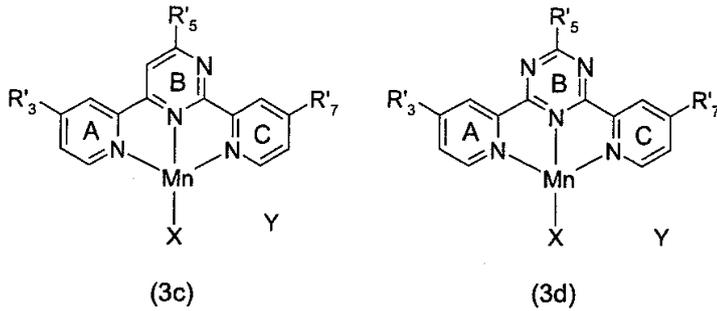
이때 R₁₂는 수소; C₁-C₁₂알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기 기재된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리임.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식(3c) 및/또는 (3d)의 Mn(II)-착물이 사용되는 용도:



식중에서,

R'₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 또

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환되거나 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며,

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

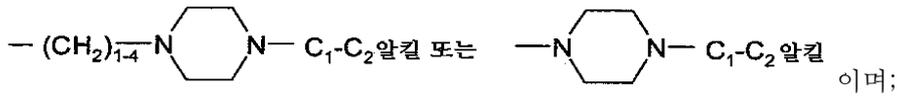
Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

R'₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NH₂ 이고

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; Cl; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노;

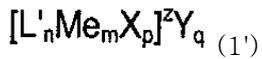


X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 인 용도.

청구항 6.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식(1')의 금속 착물 화합물이 사용되는 용도:



식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

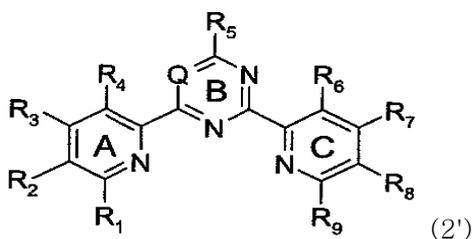
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이므로,

Y는 대이온이며,

q = z/(Y의 전하) 이고, 또

L'은 하기 화학식(2')



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로겐; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며,

이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또

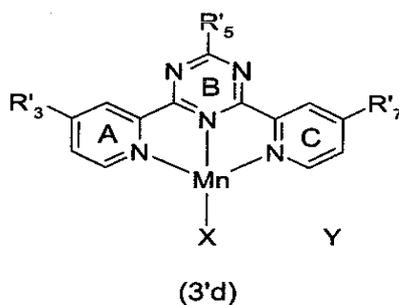
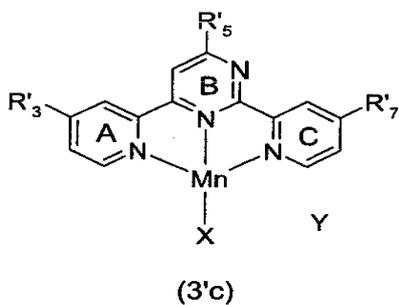
R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하며,

다만 치환기 R₁ 내지 R₁₀의 1 이상은 3개 고리 A, B 및/또는 C의 하나에 직접적으로 결합되지 않은 4급화된 질소원자를 함유한다.

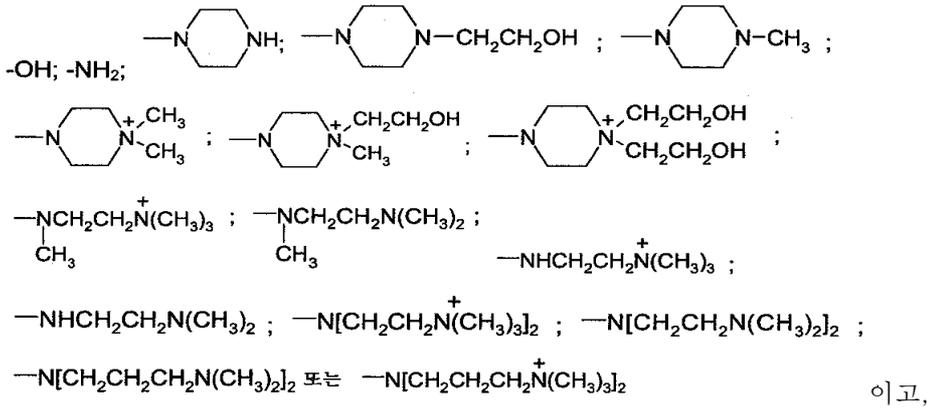
청구항 7.

제 6항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 Mn(II)-착물이 사용되는 용도:

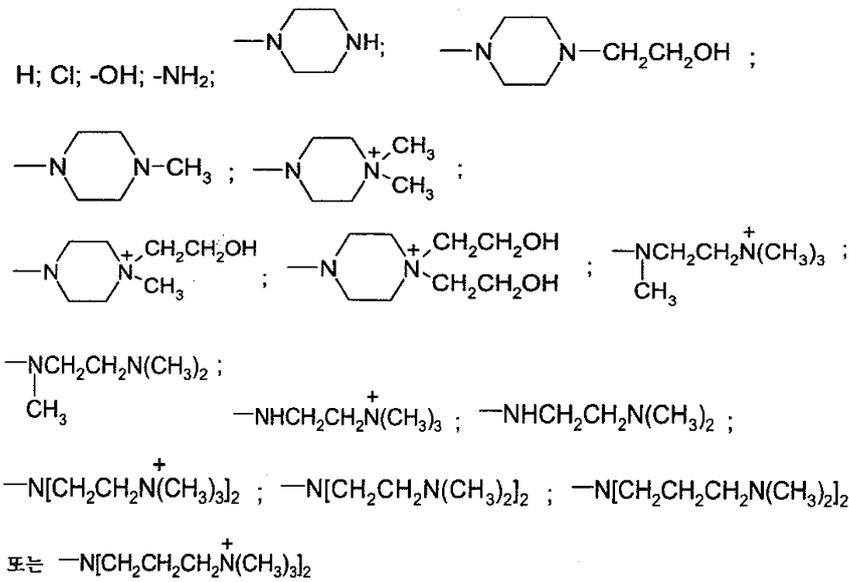


식중에서,

R'₅는

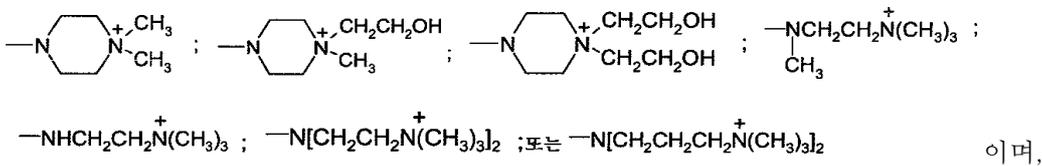


R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로



이며,

다만 치환기 R'₃, R'₅ 및 R'₇의 1 이상은

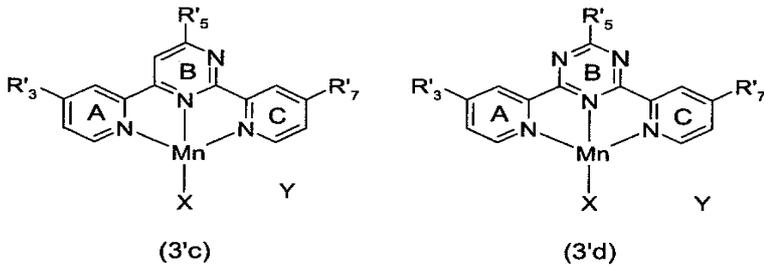


X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

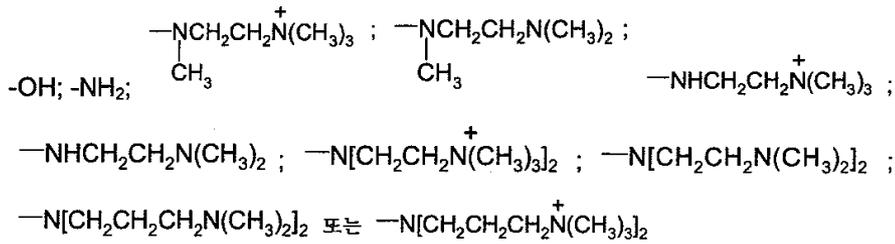
청구항 8.

제 6항에 있어서, 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 1 이상의 Mn(II)-착물이 사용되는 용도:



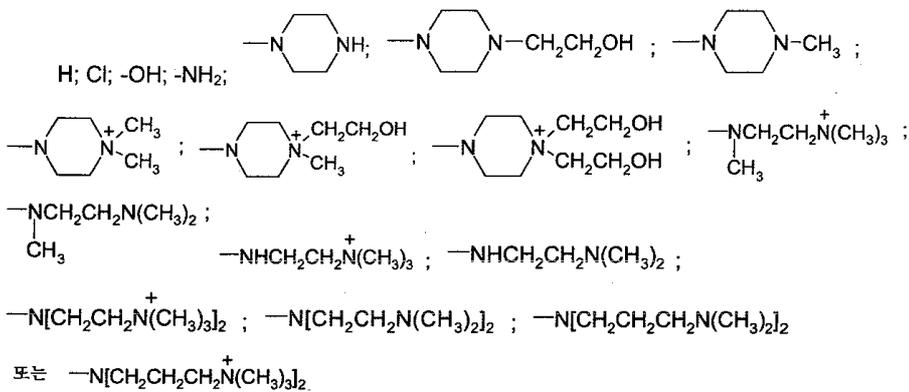
식중에서,

R'₅는



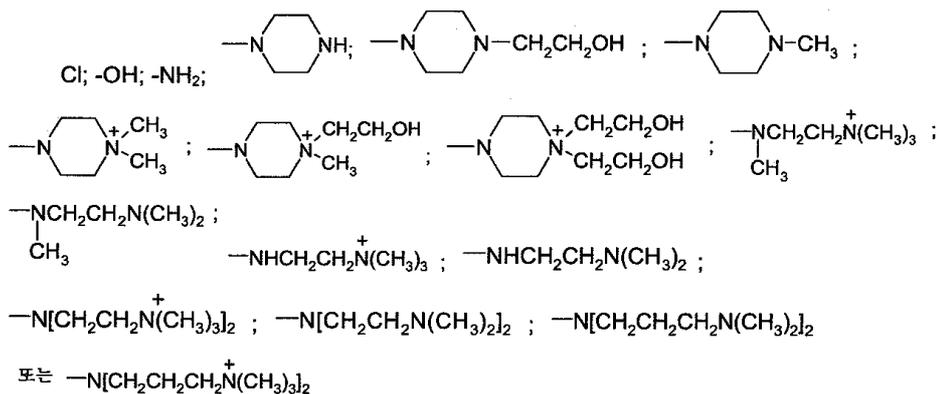
이고,

R'₃는

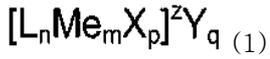


이며,

R'₇은



1 이상의 하기 화학식(1)의 화합물을 포함하는 경질 표면 세정 조성물:



식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

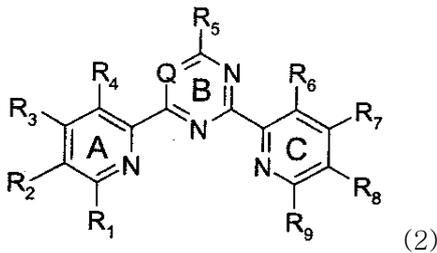
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이므로,

Y는 대이온이며,

q = z/(Y의 전하) 이고, 또

L은 하기 화학식(2)



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며,

이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또

R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는

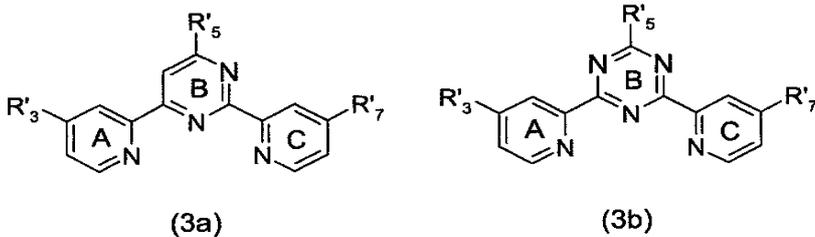
R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함.

청구항 15.

제 14항에 있어서, Me가 Mn(II) 및/또는 Fe(II)인 경질 표면 세정 조성물.

청구항 16.

제 14항 또는 제 15항에 있어서, L이 하기 화학식(3a) 및/또는 (3b)의 리간드인 경질 표면 세정 조성물:



식중에서,

R₅는 C₁-C₄알콕시; 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며, 이때 R₁₂는 수소; C₁-C₁₂알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기 기재된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 또

R₃ 및 R₇는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₄알콕시; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

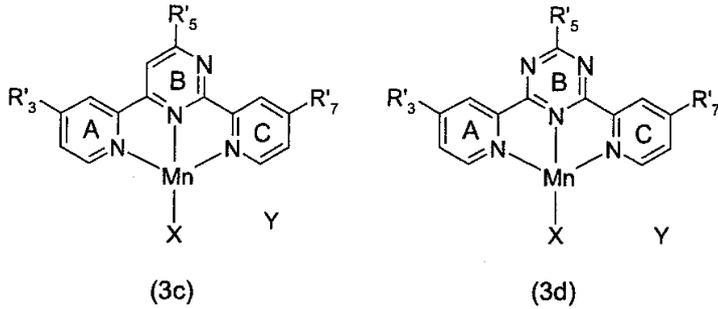
이때 R₁₂는 수소; C₁-C₁₂알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기 기재된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리임.

청구항 17.

제 14항, 제15항 또는 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식(3c) 및/또는 (3d)의 Mn(II)-착물이 사용되는 경질 표면 세정 조성물:



식중에서,

R'₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 또

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환되거나 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며,

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

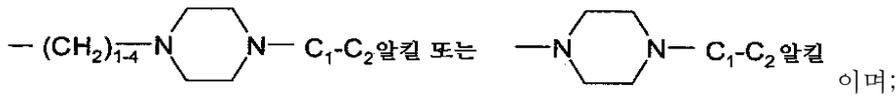
Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

청구항 18.

제 14항, 제 15항, 제 16항 또는 제 17항 중 어느 한 항에 있어서,

R'₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NH₂ 이고

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; Cl; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노;

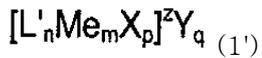


X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 인 경질 표면 세정 조성물.

청구항 19.

제 14항 또는 제 15항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식(1')의 금속 착물 화합물이 사용되는 경질 표면 세정 조성물:



식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

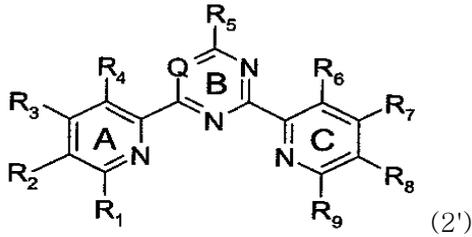
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이고,

Y는 대이온이며,

q = z/(Y의 전하) 이고, 또

L'은 하기 화학식(2')



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며,

이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또

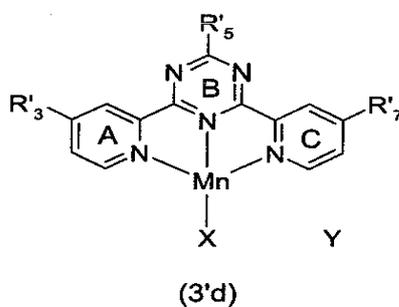
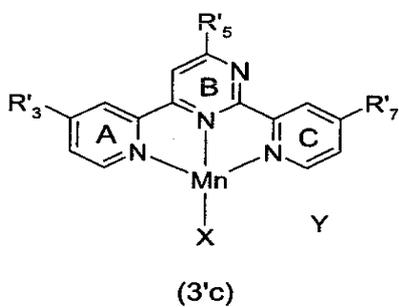
R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하며,

다만 치환기 R₁ 내지 R₁₀의 1 이상은 3개 고리 A, B 및/또는 C의 하나에 직접적으로 결합되지 않은 4급화된 질소원자를 함유한다.

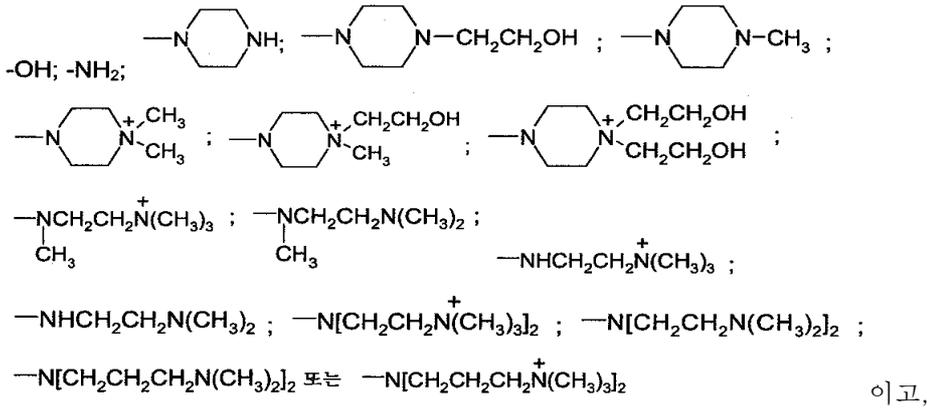
청구항 20.

제 19항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 Mn(II)-착물이 사용되는 경질 표면 세정 조성물:

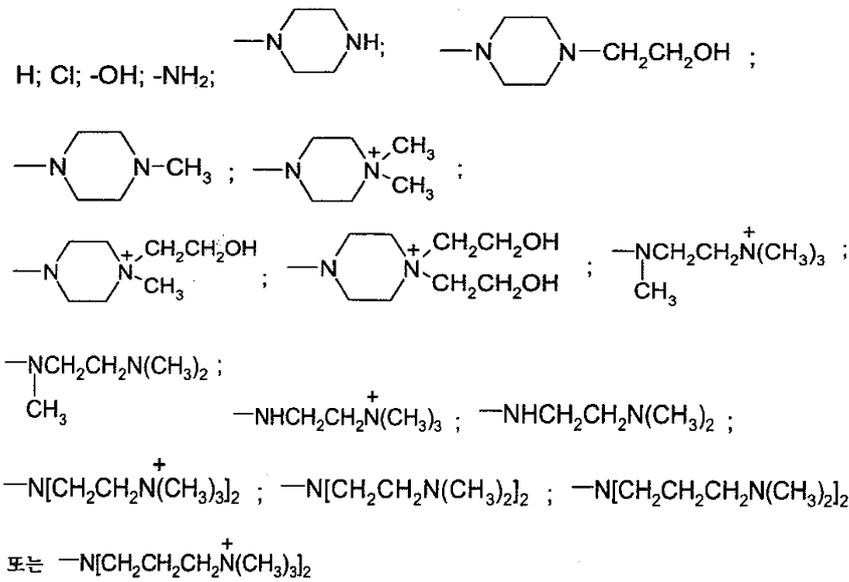


식중에서,

R'₅는

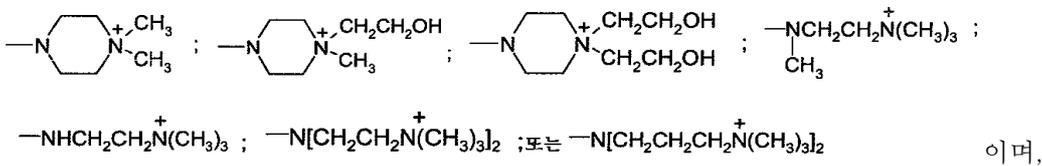


R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로



이 며,

다만 치환기 R'₃, R'₅ 및 R'₇의 1 이상은

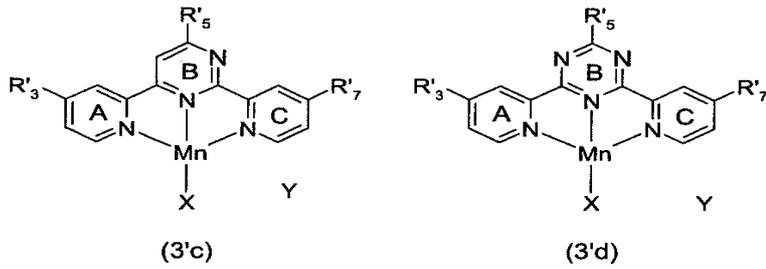


X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

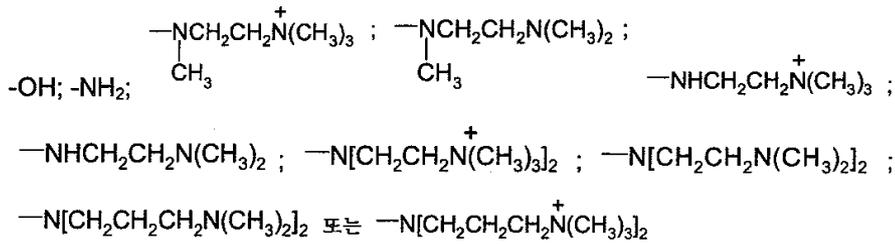
청구항 21.

제 19항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 Mn(II)-착물이 사용되는 경질 표면 세정 조성물:



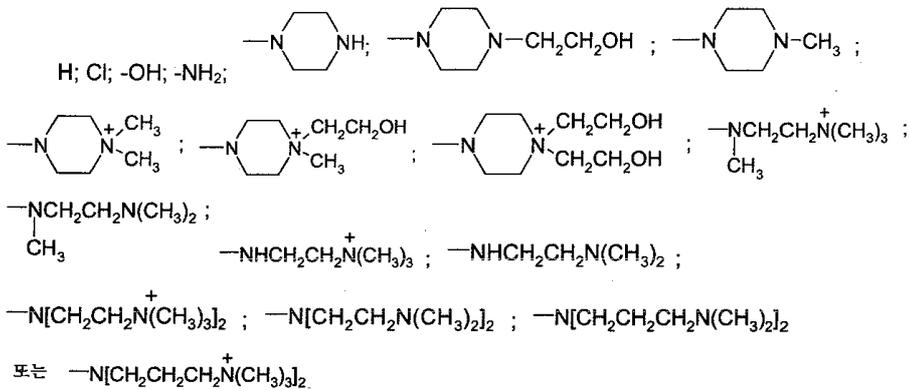
식중에서,

R'₅는



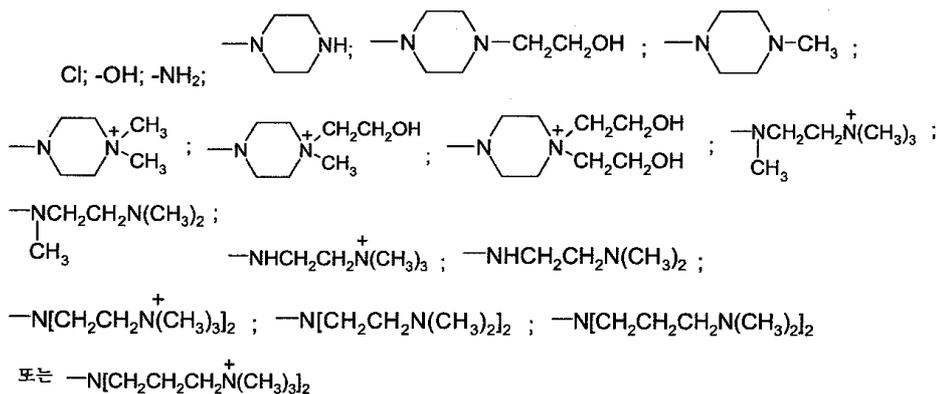
이고,

R'₃는



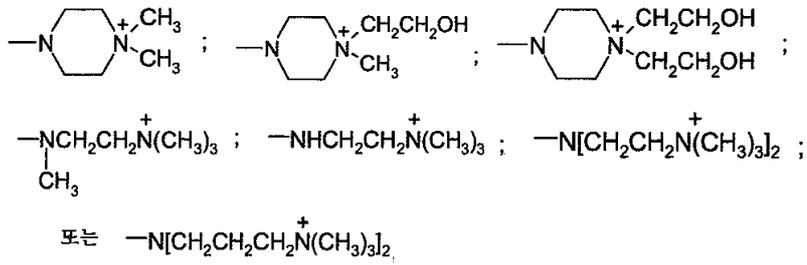
이며,

R'₇은



이고,

다만 치환기 R'₃ 및 R'₇의 1 이상은



이며,

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

청구항 22.

제 19항, 제20항 또는 제 21항 중 어느 한 항에 있어서, 1개의 4급화된 질소원자가 존재하는 화학식(2'), (3'c) 및 (3'd)의 화합물이 사용되는 경질 표면 세정 조성물.

청구항 23.

제 19항, 제20항 또는 제 21항 중 어느 한 항에 있어서, 2 또는 3개의 4급화된 질소원자가 존재하는 화학식(2'), (3'c) 및 (3'd)의 화합물이 사용되는 경질 표면 세정 조성물.

청구항 24.

제 19항, 제20항, 제 21항, 제22항 또는 제 23항 중 어느 한 항에 있어서, 4급화된 질소원자가 3개 고리 A, B 및/또는 C중의 하나에 직접적으로 결합되지 않은 화학식(2'), (3'c) 및 (3'd)의 화합물이 사용되는 경질 표면 세정 조성물.

청구항 25.

제 14항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 따른 식기세척 조성물.

청구항 26.

제 14항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 따른 자동 식기세척기 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 경질 표면, 특히 자동 식기세척기 중의 접시 상의 착색 얼룩을 표백하기 위한 퍼옥시 화합물과의 반응에 대한 촉매로서 비스피리딜피리미딘 또는 비스피리딜트리아진 리간드 또는 이러한 리간드의 혼합물을 갖는 특정 망간 착물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 촉매를 포함하는 경질 표면에 대한 세정 배합물에도 관한 것이다.

배경기술

무기 퍼옥시 화합물, 특히 과산화수소 및 과붕산나트륨 및 탄산나트륨 과산화물과 같이 과산화수소를 방출하면서 물에 용해되는 고체 퍼옥시 화합물은 소독 및 표백 목적의 산화제로 오랫동안 사용되어 왔다. 이러한 물질의 희석 용액에서 산화작용은 온도에 따라 아주 다르다. 예컨대, 알칼리성 표백액에서 H₂O₂ 또는 과붕산염을 사용하는 경우 오염된 경질 표면을 충분히 신속하게 표백하는 것은 오직 약 80°C 이상의 온도에서이다. 더 낮은 온도에서는 무기 퍼옥시 화합물의 산화작용은 소위 표백 활성화제의 부가에 의해 개선될 수 있으며, 이를 위하여 다수의 방법이 문헌에 기재되어 있다. 이들은 특히 N- 및 O-아실 화합물류 물질로부터 선택한 화합물, 예컨대 폴리아실화된 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민, 아실화된 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸글리콜우릴, N-아실화된 히단토인, 히드라지드, 트리아졸, 히드로트리아진, 우라졸, 디케토포페라진, 술폰릴아미드 및 시아누레이트 뿐만 아니라 카르복시산 무수물, 특히 프탈산 무수물, 카르복시산 에스테르, 특히 나트륨 노나노일옥시벤젠술포네이트, 나트륨 이소노나노일옥시벤젠술포네이트 및 아실화된 당 유도체, 예컨대 펜타아세틸글루코오스이다. 이러한 물질을 부가함으로써 수성 과산화물 액체의 표백 작용은 약 60°C 주변의 온도에서도 이들이 작용이 95°C의 과산화물 액체의 표백작용과 거의 동일한 정도로 향상될 수 있다.

이러한 온도는 경질 표면, 예컨대 식기 및 조리용구와 같은 경질표면을 손으로 세척하기에는 여전히 아주 높으며 기계 식기세척 방법에서도 언제나 달성될 수는 있는 것은 아니다. 최근 60°C 미만, 특히 50°C 미만의 온도에서 식기 및 조리용구를 세척하는 에너지 절감형 방법의 연구가 중요하게 되고 있다.

그와 같은 저온에서는 특히 도자기 또는 유리 위의 차 잔류물과 같이 표백하기 어려운 오염의 경우 앞서 공지된 활성화제 화합물의 작용이 현저히 감소된다. 따라서 상기 온도 범위에서 더욱 효과적인 활성화제를 개발하기 위한 노력이 경주되었으나 지금까지 확실한 성공에는 도달하지 못한 실정이다.

출발점은 전이 금속 염 및 착물을 소위 표백 촉매로 사용하는 점이다. WO 97/07191호는 퍼옥시 화합물용 활성화제로서 염 형태의 전이금속 착물을 포함하는 식기 및 조리용구의 세정 배합물로서 이미 개시하고 있지만, 이들 화합물은 여전히 모든 요건을 충족하지는 못하고 있다.

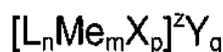
발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 상술한 요건을 만족하고 특히 상당한 손상을 유발함없이 자동 식기세척기에서 과산화물 화합물의 작용을 향상시키는 산화 공정에 대한 개선된 금속 착물 촉매를 제공하는 것이다.

퍼옥시 화합물 및 경우에 따라 TAED (N,N,N',N'-테트라아세틸에틸렌디아민) 또는 기타 표백 활성화제를 포함하는 식기세척 배합물에 본 발명의 착물을 촉매량 부가하면 식기세척기 중의 도자기로부터 차 얼룩을 실질적으로 제거할 수 있다. 이 경우 경수가 사용된 경우, 연수에서보다 경수에서 차 침착물을 제거하기가 더 어려운 것으로 알려져 있다.

따라서 본 발명은 경질 표면에 대한 세정 배합물에서 표백 반응에 대한 촉매로서 하기 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물의 용도에 관한 것이다:

화학식 1



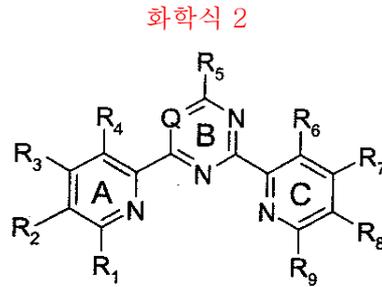
식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

p는 0 내지 32의 정수이며,
 z는 금속 착물의 전하이고,
 Y는 대이온이며,
 $q = z/(Y의 전하)$ 이고, 또
 L은 하기 화학식(2)



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로겐; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며, 이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또 R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는 R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함.

바람직하게는 화학식(1)의 화합물은 식기세척 배합물에서 표백반응 촉매로서 사용된다. 이러한 식기세척 배합물은 바람직하게는 자동 식기세척기에 사용된다.

알킬기, 아릴기, 알킬렌 기 또는 5-, 6- 또는 7-원 고리에 대한 적합한 치환기는 특히 C₁-C₄알킬; C₁-C₄알콕시; 히드록시; 술포; 술페이트; 할로겐; 시아노; 니트로; 카르복시; 아미노; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; N-페닐아미노; N-나프틸아미노; 페닐; 페녹시 또는 나프틸옥시이다.

화학식(2)의 화합물에서 언급된 C₁-C₁₈알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이차부틸, 이소부틸, 삼차부틸 또는 직쇄 또는 측쇄 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸이다. C₁-C₁₂알킬 라디칼, 특히 C₁-C₈알킬 라디칼, 바람직하게는 C₁-C₄알킬 라디칼이 바람직하다. 상술한 알킬 라디칼은 비치환 또는 예컨대 히드록시, C₁-C₄알콕시, 술포 또는 술페이트, 특히 히드록시에 의해 치환될 수 있다. 상응하는 비치환 알킬 라디칼이 바람직하다. 특히 메틸 및 에틸, 특히 메틸이 바람직하다.

화학식(2)의 화합물에서 고려될 수 있는 아릴 라디칼의 예는 비치환 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 술폰, 히드록시, 아미노, 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노 (아미노 기는 4급화될 수 있음), 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이다. 바람직한 치환기는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 및 히드록시이다. 특히 바람직한 것은 상응하는 페닐 라디칼이다.

화학식(2)의 화합물에서 언급된 C₁-C₆알킬렌 기는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 라디칼, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌 또는 n-부틸렌이다. C₁-C₄알킬렌 기가 바람직하다. 상술한 알킬렌 라디칼은 비치환되거나 또는 예컨대 히드록시 또는 C₁-C₄알콕시에 의해 치환될 수 있다.

화학식(1) 및 (2)의 화합물에서, 할로젠은 바람직하게는 염소, 브롬 또는 플루오르이고, 특히 바람직하게는 염소이다.

화학식(1) 및 (2)의 화합물에서 고려할 수 있는 양이온의 예는 리튬, 칼륨 및 특히 나트륨과 같은 알칼리 금속 양이온, 특히 마그네슘 및 칼슘과 같은 알칼리 토금속 양이온 및 암모늄 양이온이다. 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨이 바람직하다.

화학식(1)의 화합물에서 Me에 대한 적합한 금속 이온은 예컨대 산화상태 II-V의 망간, 산화상태 III 및 IV의 티탄, 산화상태 I 내지 IV의 철, 산화상태 I 내지 III의 코발트, 산화상태 I 내지 III의 니켈 및 산화상태 I 내지 III의 구리이고, 특히 바람직하게는 망간, 특히 산화상태 II 내지 IV의 망간, 바람직하게는 산화상태 II의 망간이다. 티탄 IV, 철 II-IV, 코발트 II-III, 니켈 II-III 및 구리 II-III, 특히 철 II-IV 이다.

화학식(1)의 화합물에서 라디칼 X로서는 CH₃CN, H₂O, F⁻, Cl⁻, Br⁻, HOO⁻, O₂²⁻, O²⁻, R₁₆COO⁻, R₁₆O⁻, LMeO⁻ 및 LMeOO⁻를 고려할 수 있으며, 이때 R₁₆은 수소, -SO₃C₁-C₄알킬 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고 또 C₁-C₁₈알킬, 아릴, L 및 Me은 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 정의 및 바람직한 의미를 갖는다. R₁₆은 특히 바람직하게는 수소, C₁-C₄알킬 또는 페닐, 특히 수소이다.

화학식(1)의 화합물에서 대이온 Y로서는 R₁₇COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, R₁₇SO₃⁻, R₁₇SO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻를 고려할 수 있으며, 이때 R₁₇은 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다. C₁-C₁₈알킬 또는 아릴로서 R₁₇은 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 정의 및 바람직한 의미를 갖는다. R₁₇은 특히 바람직하게는 수소; C₁-C₄알킬; 페닐 또는 술폰페닐, 특히 수소 또는 4-술폰페닐이다. 대이온 Y의 전하는 1- 또는 2-, 특히 1- 이다. Y는 통상적인 유기 대이온일 수 있으며, 예컨대 시트레이트, 옥살레이트 또는 타르트레이트이다. 화학식(1)의 화합물에서, n은 바람직하게는 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 1인 정수이다.

화학식(1)의 화합물에서 m은 1 또는 2의 정수, 특히 1 이다.

화학식(1)의 화합물에서 p는 0 내지 4의 정수, 특히 2 이다.

화학식(1)의 화합물에서 z는 8- 내지 8+의 정수, 특히 4- 내지 4+이고, 특히 바람직하게는 0 내지 4+ 이다. z는 보다 특히 0 이다.

화학식(1)의 화합물에서 q는 바람직하게는 0 내지 8의 정수, 특히 0 내지 4, 특히 바람직하게는 0 이다.

화학식(2)의 화합물에서 R₁₁은 바람직하게는 수소, 양이온, C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기 기재한 바와 같이 치환된 페닐이다. R₁₂는 특히 바람직하게는 수소, 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온 또는 암모늄 양이온, C₁-C₄알킬 또는 페닐, 보다 특히 수소 또는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온 또는 암모늄 양이온이다.

화학식(2)의 화합물에서 R₁₂는 바람직하게는 수소, C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기 기재한 바와 같이 치환된 페닐이다. R₁₂는 특히 바람직하게는 수소, C₁-C₄알킬 또는 페닐, 보다 특히 수소 또는 C₁-C₄알킬, 바람직하게는 수소이다. 언급될 수 있는 식 -OR₁₂ 라디칼의 예는 히드록시 및 C₁-C₄알콕시, 예컨대 메톡시 및 특히 에톡시이다.

화학식(2)의 화합물에서 R₁₃ 및 R₁₄가 이들을 연결하는 질소원자와 함께 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 때, 상기 고리는 비치환 또는 C₁-C₄알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 3개의 피리딘 고리 A, B 또는 C중의 하나에 직접적으로 결합되지 않는 질소원자가 4급화되는 경우, 상기 아미노기는 4급화될 수 있다.

피페라진 고리는 예컨대 1 또는 2개의 비치환된 C₁-C₄알킬 및/또는 질소원자에서 피리딘 고리에 결합되지 않은 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환될 수 있다. 또한, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 바람직하게는 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬, 비치환된 페닐 또는 상기 지시한 바와 같이 치환된 페닐이다. 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬 또는 비치환 또는 히드록시 치환된 페닐, 특히 수소 또는 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 바람직하게는 수소인 것이 특히 바람직하다.

R₅가 수소가 아닌 화학식(2)의 리간드 L이 바람직하다.

화학식(2)의 L 중의 R₅는 바람직하게는 C₁-C₁₂알킬; 비치환 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 술폰, 히드록시, 아미노, 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬 아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐; 시아노; 할로젠; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온, C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기 지시한 바와 같이 치환된 페닐임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 비치환 또는 상기 지시한 바와 같이 치환된 페닐; -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며, 이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또 R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는 R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환되거나 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 이때 질소원자는 4급화될 수 있다.

화학식(2)의 L중의 R₅는 특히 바람직하게는 비치환 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로젠, 페닐 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 시아노; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온, C₁-C₄알킬 또는 페닐임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소, C₁-C₄알킬 또는 페닐임); -N(CH₃)-NH₂ 또는 -NH-NH₂; 아미노; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 비치환 또는 C₁-C₄알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이다.

화학식(2)의 L중의 R₅는 가장 특히 C₁-C₄알콕시; 히드록시; 비치환 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 히드라진; 아미노; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 비치환 또는 C₁-C₄알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이다.

화학식(2)의 L중의 라디칼 R₅는 특히 C₁-C₄알콕시; 히드록시; 히드라진; 아미노; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 비치환 또는 C₁-C₄알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리가 특히 중요하다.

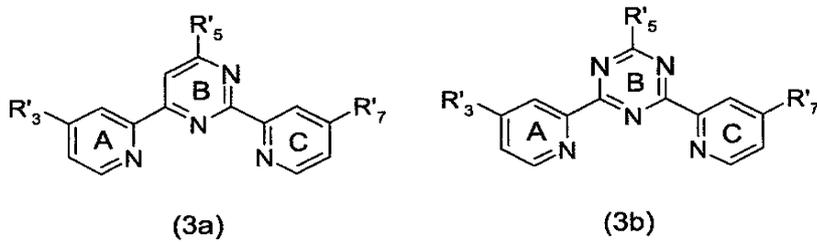
L중의 라디칼 R₅는 특히 중요하게는 C₁-C₄알콕시; 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; 또는 비치환 또는 C₁-C₄알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이다. 이들 중에서, 히드록시가 특히 중요하다.

R₅에 대해 상기 나타낸 바람직한 의미는 화학식(2)의 L중의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀ 에도 적용되지만, 이들 라디칼은 부가적으로 수소일 수 있다.

본 발명의 일개 구체예에 따르면, 화학식(2)의 L중의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 수소이고 또 화학식(2)의 L중의 R₅는 상기 지시된 정의 및 바람직한 의미를 갖는 수소 이외의 라디칼이다.

본 발명의 다른 구체예에 따르면, 화학식(2)의 L중의 R₁, R₂, R₄, R₆, R₈, R₉ 및 R₁₀은 수소이고 또 화학식(2)의 L중의 R₃, R₅ 및 R₇은 수소 이외의 라디칼이고, 각 경우 R₅에 대해 상기 지시된 정의 및 바람직한 의미가 적용된다.

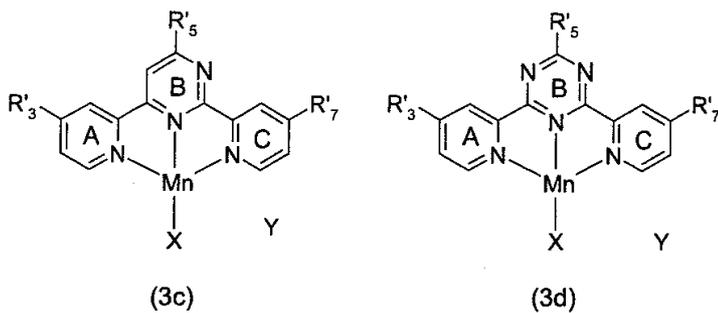
바람직한 리간드 L은 하기 화학식(3a) 및/또는 (3b)의 리간드이다:



식중에서,

R₃ 및 R₇는 R₃ 및 R₇에서 상기 지시된 정의와 바람직한 의미를 가지며 또 R₅는 R₅에서 상기 지시된 정의 및 바람직한 의미를 갖는다.

본 발명의 바람직한 구체예는 하기 화학식(3c) 및/또는 (3d)의 1 이상의 Mn(II)-착물의 용도에 관한 것이다:



식중에서,

R₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환되거나 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며,

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

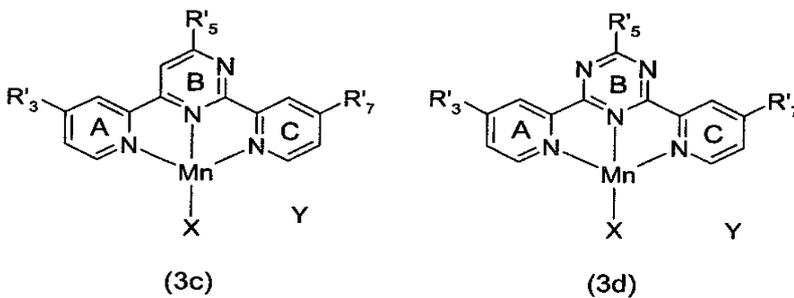
R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환되거나 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며,

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

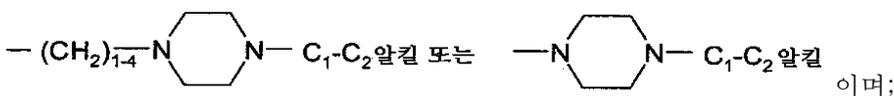
본 발명의 더욱 바람직한 구체에는 하기 화학식(3c) 및/또는 (3d)의 1 이상의 Mn(II)-착물의 용도에 관한 것이다:



식중에서,

R'₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NH₂ 이고

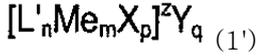
R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; Cl; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노;



X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

본 발명의 구체에는 경질 표면에 대한 세정 배합물에서 표백 반응에 대한 촉매로서 하기 화학식(1')의 1 이상의 금속 착물 화합물의 용도에 관한 것이다:



식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

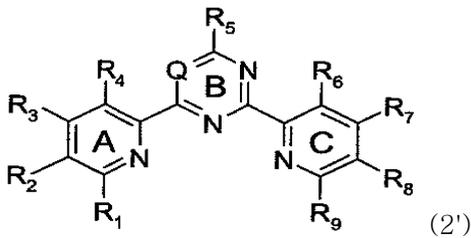
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이므로,

Y는 대이온이며,

q = z/(Y의 전하) 이고, 또

L'은 하기 화학식(2')



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며,

이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또 R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는

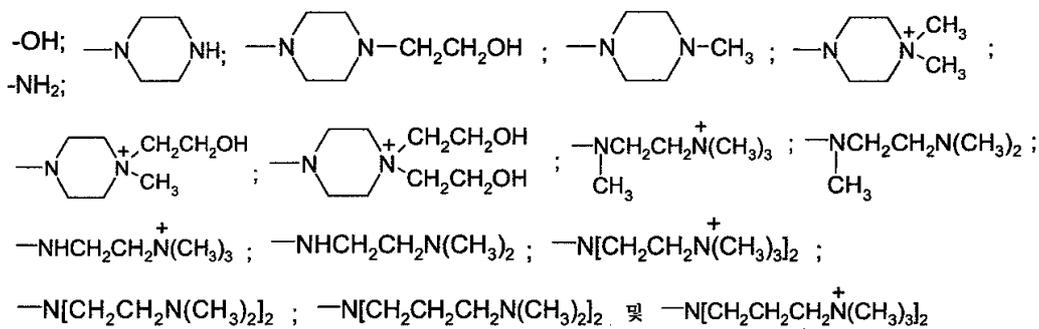
R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하며,

다만 치환기 R₁ 내지 R₁₀의 1 이상은 3개 고리 A, B 및/또는 C의 하나에 직접적으로 결합되지 않은 4급화된 질소원자를 함유한다.

바람직하게는 화학식(1')의 화합물은 식기세척 배합물에서 표백 반응에 대한 촉매로서 사용된다. 이러한 식기세척 배합물은 바람직하게는 자동 식기세척기에 사용된다.

화학식(1')의 모든 치환기에 대한 바람직한 내용은 영문 2-8페이지(본 명세서 3-12페이지 참조)에 기재된 화학식(1)의 화합물에서와 동일하다.

화학식(2')의 L' 중의 라디칼 R₅의 예는 다음을 들 수 있다:

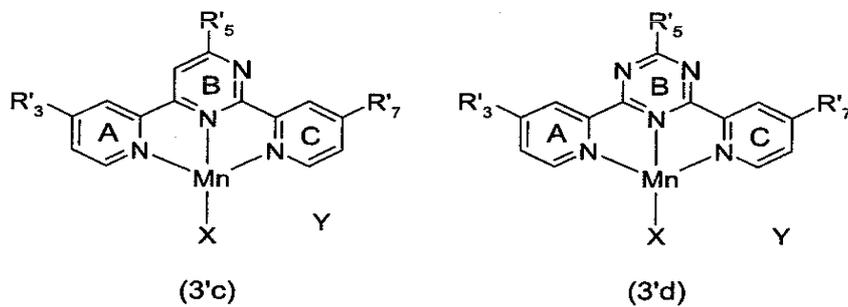


이들 중에서, 히드록시가 특히 중요하다.

상기 정의된 바와 같은 화학식(2')의 L' 중의 R₅에 대한 바람직한 의미는 화학식(2')의 L' 중의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀에 대해서도 동일하게 적용되지만, 이들 라디칼은 부가적으로 수소일 수 있다.

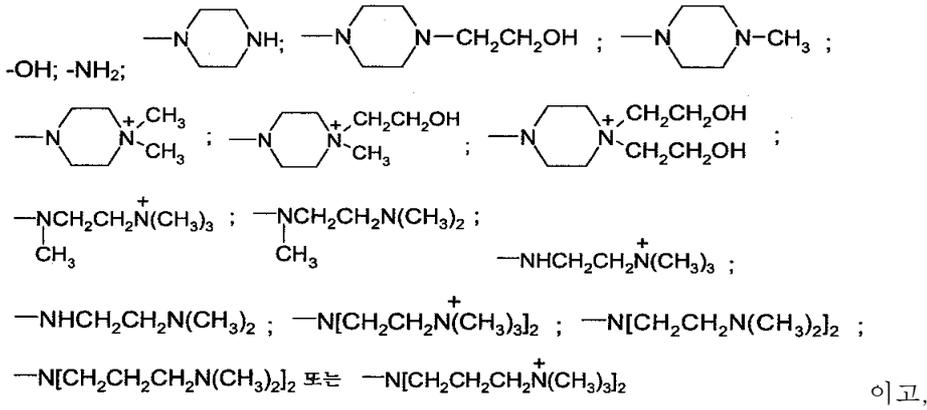
본 발명의 일개 구체예에 따르면, 화학식(2')의 L' 중의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 수소이고 또 화학식(2')의 L' 중의 R₅는 상기 정의 및 바람직한 정의를 갖는 수소 이외의 라디칼이다.

본 발명의 바람직한 구체예는 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 1 이상의 Mn(II)-착물의 용도에 관한 것이다:

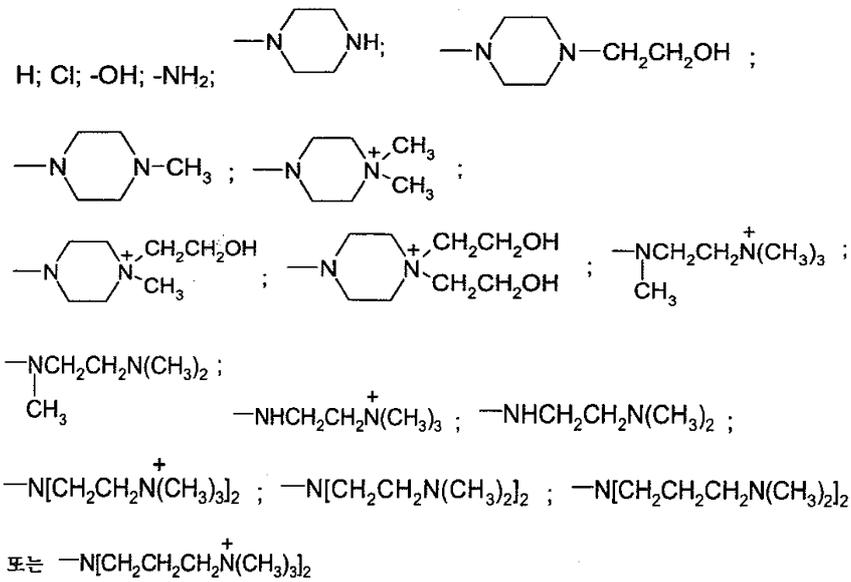


식중에서,

R'₅는

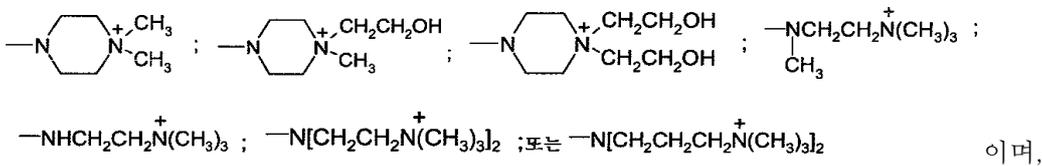


R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로



이 며,

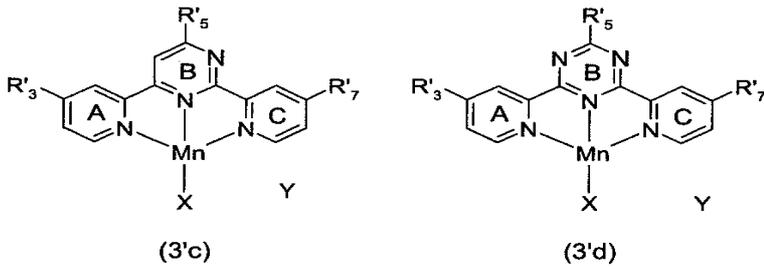
다만 치환기 R'₃, R'₅ 및 R'₇의 1 이상은



X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

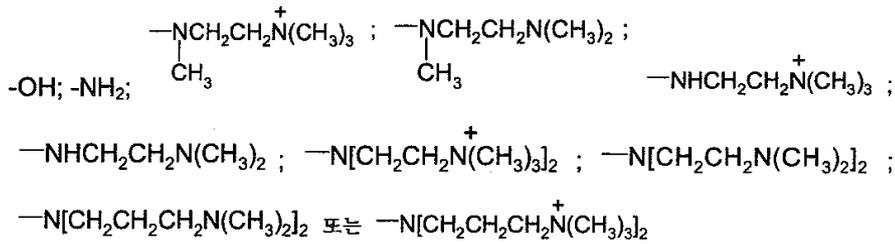
Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

본 발명의 바람직한 구체예는 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 1 이상의 Mn(II)-착물의 용도에 관한 것이다:



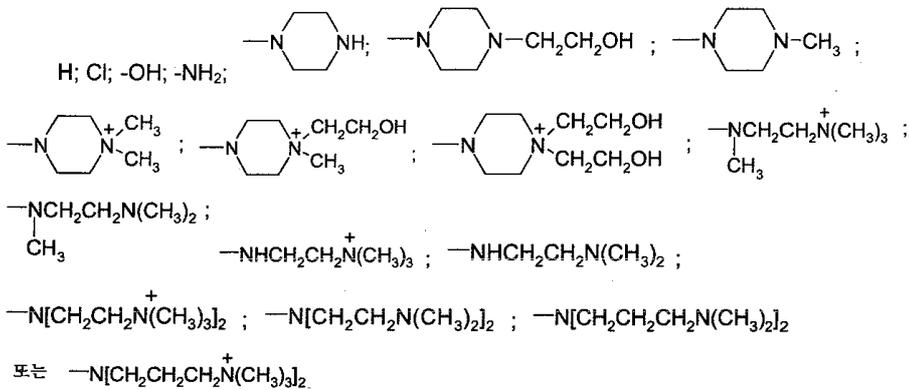
식중에서,

R'₅는



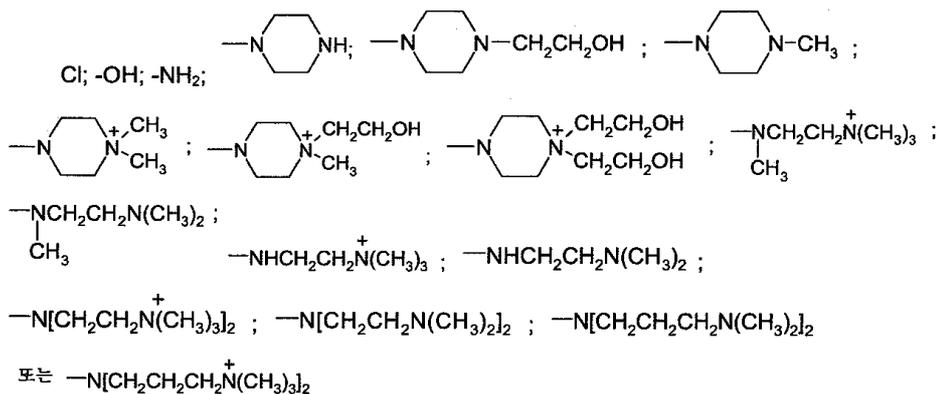
이고,

R'₃는



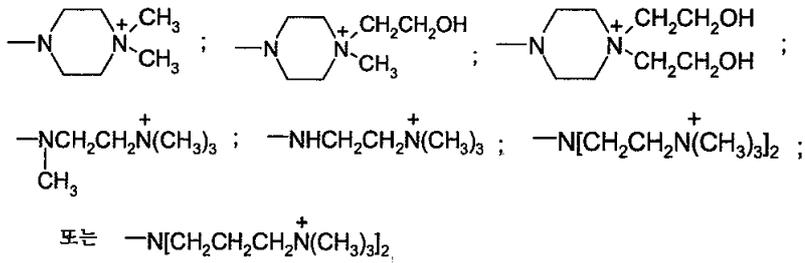
이며,

R'₇은



이고,

다만 치환기 R'₃ 및 R'₇ 의 1 이상은



이며,

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

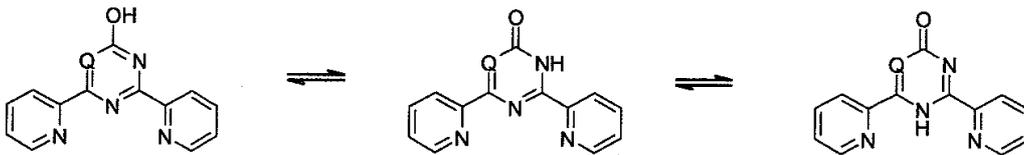
1개의 4급화된 질소원자가 존재하는 화학식(2'), (3'c) 및 (3'd)의 화합물이 L'로서 바람직하다.

또한 2 또는 3개의 4급화된 질소원자가 존재하는 화학식(2'), (3'c) 및 (3'd)의 화합물이 L'로서 바람직하다.

4급화된 질소원자가 3개 고리 A, B 및/또는 C중의 하나에 직접적으로 결합되지 않은 화학식(2'), (3'c) 및 (3'd)의 화합물이 L'로서 특히 바람직하다.

화학식(1) 및 (1')의 금속 착물 화합물은 공지 방법과 유사하게 얻을 수 있다. 이들은 소망하는 몰비의 1 이상의 리간드 L 및/또는 L'를 금속 화합물, 특히 금속 염, 예컨대 염화물과 반응시켜 상응하는 금속 착물을 형성하는 공지 방식으로 얻는다. 상기 반응은 예컨대 물 또는 저급 알코올, 예컨대 에탄올과 같은 용매 중, 예컨대 10 내지 60°C의 온도, 특히 실온에서 실시된다.

히드록시에 의해 치환된 리간드 L 및 L'는 다음 도식에 따라 1 이상의 토오토머 형태로 예시될 수 있다:



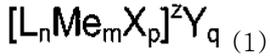
비스피리딜-피리미딘 유형의 화합물은 원래 공지된 방식으로 제조할 수 있다 [F.H. Case et al., J. Am. Chem. Soc. 1967, 32(5), 1591-1596]. 이를 위하여, 예컨대 1부의 피리딘-2-카르복실레이트 및 1부의 에틸 아세테이트를 수소화나트륨과 반응시키고 수성 작업 후 얻은 중간체인 β-케토 에스테르를 2-아미디노피리딘과 반응시켜 상응하는 피리미딘 유도체를 생성하며, 이것은 염소화제, 예컨대 PCl₅/POCl₃ 와의 반응에 의해 염소 화합물로 전환될 수 있다. 필요한 경우 치환을 촉진시키기 위하여 망간, 철 또는 루테튬과 같은 전이 금속의 과량의 레독스-활성 염 존재하에서 상기 화합물과 아민을 반응시켜 아민-치환된 비스피리딜-피리미딘을 생성한다. 후자 2개 금속 이온을 사용한 제조 과정은 예컨대 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1405-1409 (E.C. Constable 등) 및 New. J. Chem. 1992, 16, 855-867에 기재되어 있다.

비스피리딜-피리미딘 구조 상에서 아민에 의한 할라이드의 치환을 촉진시키기 위하여, 예컨대 아연(II) 염과 같은 비-전이 금속 염 촉매량을 사용할 수 있으며, 이는 반응 과정 및 처리를 실질적으로 단순화시킨다.

비스피리딜-트리아진 유형의 화합물은 2부의 2-시아노피리딘을 우레아 또는 구아니딘 및 염기와 반응시키는 것에 의해 공지 방법과 유사하게 제조할 수 있다(예컨대 특허출원 EP 555 180호 및 EP 556 156호 또는 F.H.Case 등, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906).

본 발명은 상술한 1 이상의 화학식(1a) 또는 (1'a)의 화합물을 표백 촉매로 포함하는 경질 표면에 사용하기 위한 세정 배합물, 특히 식기 및 조리용구에 사용하기 위한 세정 배합물, 특히 기계로 실시되는 세척 공정에 사용하기 위한 배합물, 및 그러한 표백 촉매를 사용하여 경질 표면, 특히 식기 및 조리용구를 세척하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 하기 화학식(1)의 화합물 1 이상을 포함하는 경질표면 세척 조성물(C1), 바람직하게는 식기세척 조성물에 관한 것이다:



식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

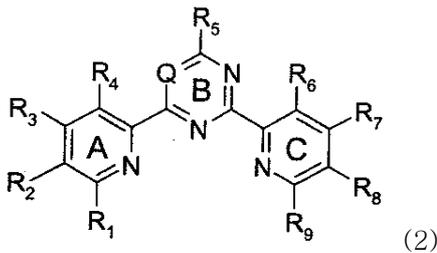
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이므로,

Y는 대이온이며,

q = z/(Y의 전하) 이고, 또

L은 하기 화학식(2)



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며,

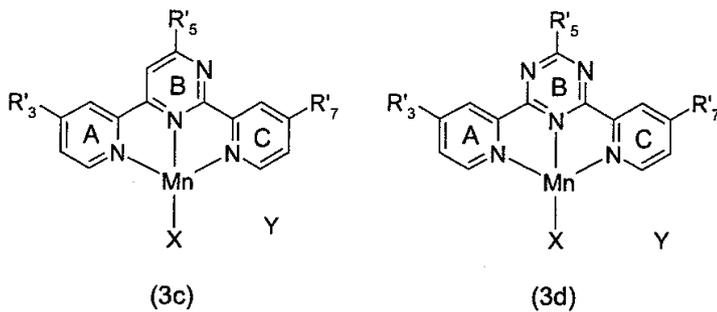
이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또 R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함.

상술한 표면 세척 조성물(C1)은 바람직하게는 식기세척 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 조성물이다.

화학식(1)의 모든 치환기에 대한 바람직한 정의는 영문 명세서 2-8쪽(본 명세서 3-12쪽)에 기재된 것과 동일하다.

바람직한 구체예는 하기 화학식(3c) 및/또는 (3d)의 1 이상의 Mn(II)-착물을 포함하는 경질표면 세정 조성물(C2), 바람직하게는 식기세척 조성물에 관한 것이다:



식중에서,

R'₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환되거나 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며,

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₂알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; 또는 -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 이며,

이때 R₁₂는 수소; C₁-C₄알킬 또는 비치환 페닐 또는 (알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N-디-C₁-C₂알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R₁₃ 및 R₁₄는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬, 비치환 페닐 또는 상술한 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

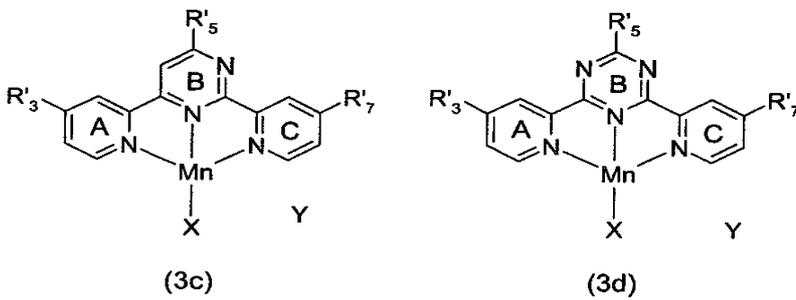
R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 비치환되거나 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며,

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

상술한 표면 세정 조성물(C2)은 바람직하게는 식기세척 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 조성물이다.

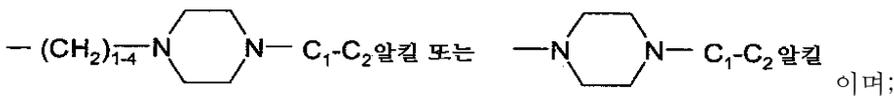
보다 바람직한 구체예는 하기 화학식(3c) 및/또는 (3d)의 1 이상의 Mn(II)-착물을 포함하는 경질 표면 세정 조성물(C3), 바람직하게는 식기세척 조성물에 관한 것이다:



식중에서,

R'₅는 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노; 또는 -NH₂ 이고

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; Cl; 히드록시; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₂알킬아미노;

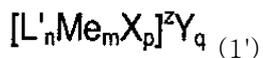


X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

상술한 표면 세정 조성물(C3)은 바람직하게는 식기세척 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 조성물이다.

본 발명은 하기 화학식(1')의 금속 착물 화합물 1 이상을 포함하는 경질 표면 세정 조성물(C4), 바람직하게는 식기세척 조성물에 관한 것이다:



식중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

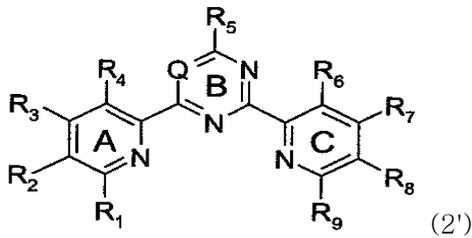
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이므로,

Y는 대이온이며,

q = z/(Y의 전하) 이고, 또

L'은 하기 화학식(2')



의 리간드이고, 이때

Q는 N 또는 CR₁₀ 이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; -COOR₁₁ 또는 -SO₃R₁₁ (이때, R₁₁은 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -SR₁₂, -SO₂R₁₂ 또는 -OR₁₂ (이때 R₁₂는 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); -NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₃R₁₄]₂; -N(R₁₂)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 또는 -N(R₁₂)-N⁺R₁₃R₁₄R₁₅이며,

이때 R₁₂는 상기 정의한 바와 같고 또 R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는

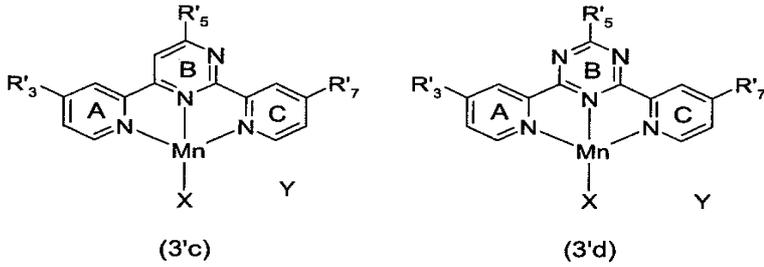
R₁₃ 및 R₁₄는 이들을 연결하는 질소원자와 합쳐져서 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 비치환 또는 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하며,

다만 치환기 R₁ 내지 R₁₀의 1 이상은 3개 고리 A, B 및/또는 C의 하나에 직접적으로 결합되지 않은 4급화된 질소원자를 함유한다.

상술한 표면 세정 조성물(C4)은 바람직하게는 식기세척 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 조성물이다.

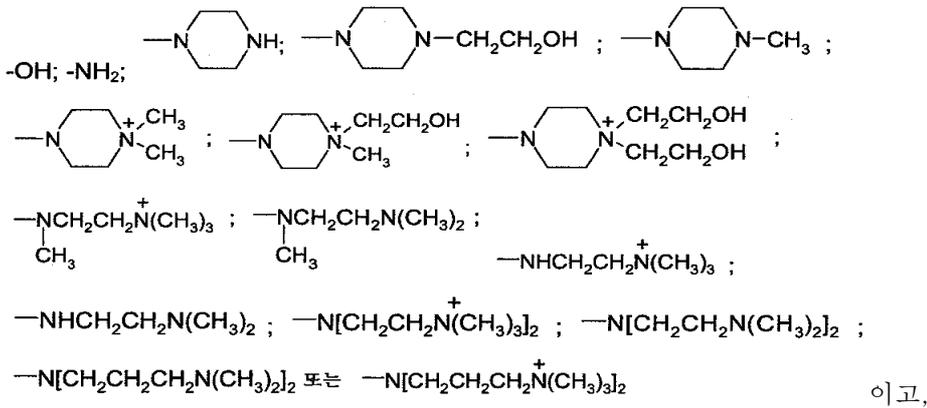
화학식(1')의 모든 치환기에 대한 바람직한 정의는 영문 명세서 2-8쪽(본 명세서 3-12쪽)에 기재된 것과 동일하다.

바람직한 구체예는 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 1 이상의 Mn(II)-착물을 포함하는 경질 표면 세정 조성물(C5), 바람직하게는 식기세척 조성물에 관한 것이다:

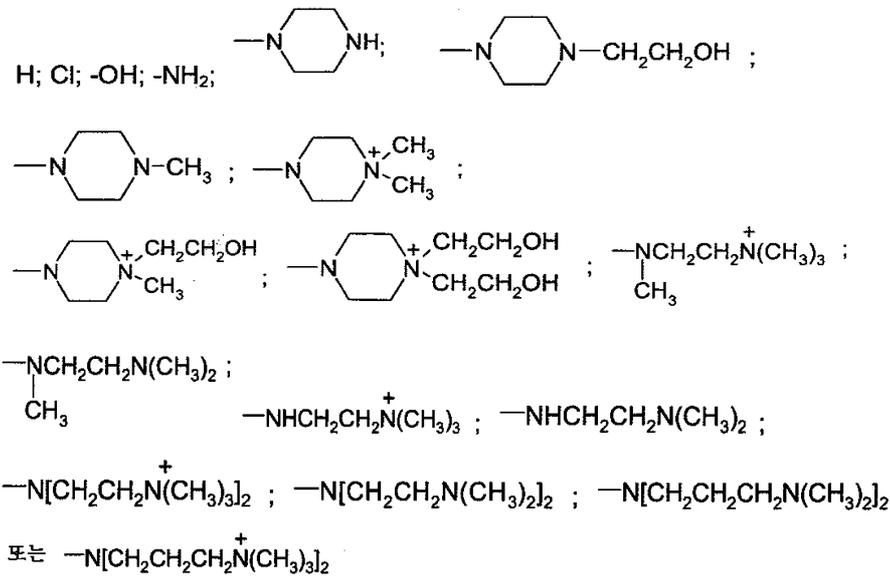


식중에서,

R'₅는

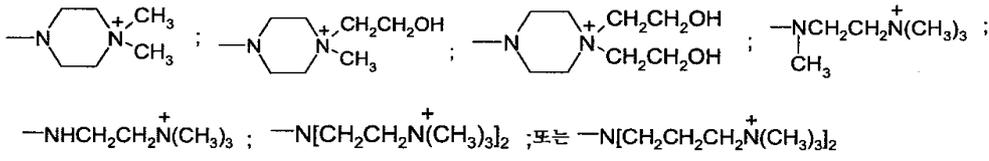


R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로



이며,

다만 치환기 R'₃, R'₅ 및 R'₇의 1 이상은



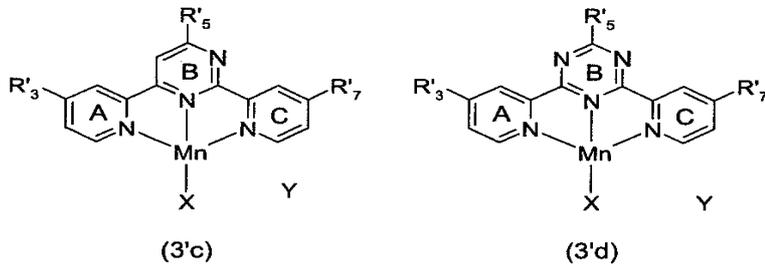
이며,

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

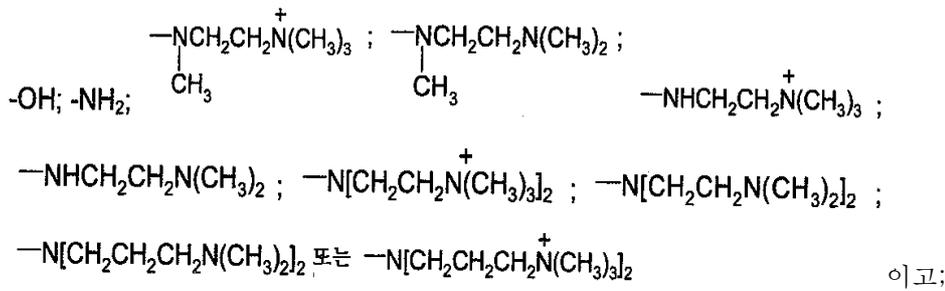
상술한 표면 세정 조성물(C5)은 바람직하게는 식기세척 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 조성물이다.

더욱 바람직한 구체예는 하기 화학식(3'c) 및/또는 (3'd)의 1 이상의 Mn(II)-착물을 포함하는 경질 표면 세정 조성물(C6), 바람직하게는 식기세척 조성물에 관한 것이다:



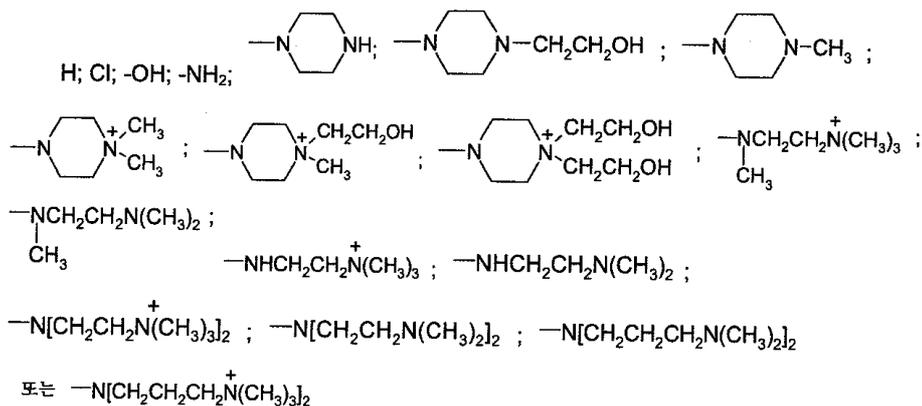
식중에서,

R'₅는



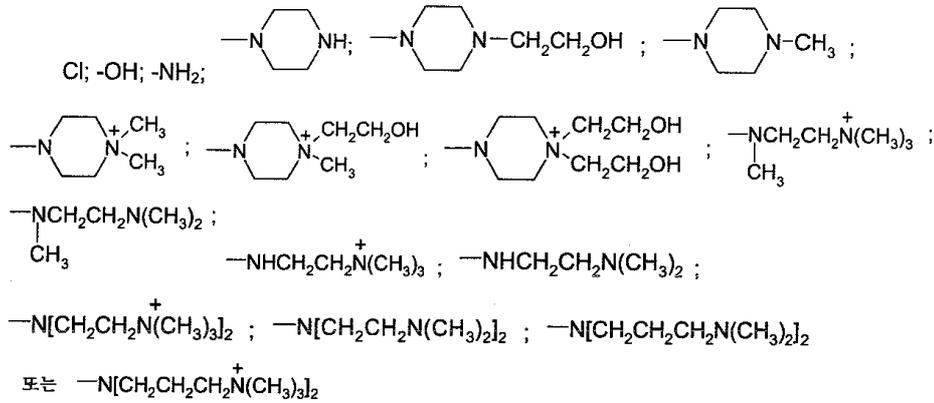
이고;

R'₃는



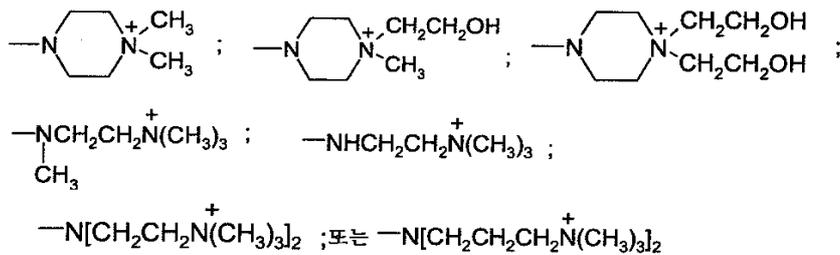
이며;

R'₇은



이고;

다만, 치환기 R'₃ 및 R'₇ 의 1 이상은



이며;

X는 F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; CH₃COO⁻; HCOO⁻; 또는 HO⁻ 이고; 또

Y는 CH₃COO⁻; HCOO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; HSO₃⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ 또는 I⁻ 임.

상술한 표면 세정 조성물(C6)은 바람직하게는 식기세척 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 조성물이다.

경질 표면 세정 조성물(C4), (C5) 및 (C6) 중의 Mn(II)-착물은 1개의 4급화된 질소원자를 갖는 것이 바람직하다. .

또한 경질 표면 세정 조성물(C4), (C5) 및 (C6) 중의 Mn(II)-착물은 2 또는 3개의 4급화된 질소원자를 갖는 것이 또한 바람직하다.

경질 표면 세정 조성물(C4), (C5) 및 (C6) 중의 Mn(II)-착물은 4급화된 질소원자가 고리 A, B 또는 C의 하나에 직접적으로 결합되지 않은 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 용도는 착색 얼룩으로 오염된 경질 표면 존재하에서 과산화물-함유 산화제 및 화학식(1) 및/또는 (1')에 따른 표백 촉매가 서로 반응할 수 있어서 보다 강한 산화작용을 갖는 생성물을 얻는 조건을 제공하는 것에 있다. 이것은 경우에 따라 세정 배합물을 함유할 수 있는 배합물에 퍼옥시 화합물 및 표백 촉매를 별도로 부가하는 것에 의해 생길 수 있다. 그러나 본 발명에 따른 방법은 표백 촉매 및 퍼옥시-함유 산화제를 포함하는 본 발명에 따른 경질표면용 세정 배합물을 사용하여 유리하게 실시될 수 있다. 퍼옥시 화합물은, 과산화물을 갖지 않는 세정 배합물을 사용하는 경우, 그대로 또는 바람직하게는 수성 배합물 또는 현탁액 형태로 상기 배합물에 별도로 부가될 수 있다. 사용목적에 따라서 상기 조건을 다양하

게 변경될 수 있다. 예컨대, 순수한 수용액 이외에, 물 및 적합한 유기 용매의 혼합물을 반응 매질로서 고려할 수 있다. 퍼옥시 화합물의 사용량은 일반적으로 10 ppm (ppm은 백만 중량부당 부를 의미함) 내지 10 % 활성 산소, 바람직하게는 50 ppm 내지 5000 ppm 활성 산소가 용액에 존재하도록 선택한다. 표백 촉매의 사용량은 사용 목적에 따라 다르다. 소망하는 활성화도에 따라서, 퍼옥시 화합물 몰당 0.00001 몰 내지 0.025 몰, 바람직하게는 0.0001 몰 내지 0.1 몰의 촉매가 사용되지만, 특수한 경우 상기 한정 보다 더 많거나 적은 양이 사용될 수 있다.

본 명세서에서 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 조성물은 소망하는 물리적 형태를 가질 수 있다; 과립 형태의 경우, 가장 좋은 저장 안정성을 위하여 물 함량을 예컨대 약 10% 미만, 바람직하게는 약 7% 미만으로 제한하는 것이 전형적이다.

특별히 언급하지 않는 한, 본 발명의 경질 표면 세정 조성물은 예컨대 범용 과립 또는 분말 형태; 액체, 젤 또는 페이스트 형태; 손으로하는 식기세척제 또는 경질(light duty) 식기세척제, 특히 고기포형 세척제; 가정용 및 영업소용의 다양한 정제, 과립, 액체 및 린스-에이드 형태를 비롯한 기계 식기세척제; 항균성 손 세척제 유형, 화장실용 클리너를 비롯한 액체 세척제 및 소독제; 뿐만 아니라 표백 첨가제 및 "얼룩용 스틱" 또는 전처리 유형과 같은 세정 조제로 배합될 수 있다.

본 발명은 또한 표백 촉매와 상용성인 통상의 성분 이외에 0.001 중량% 내지 1 중량%, 특히 0.005 중량% 내지 0.1 중량%의 화학식(1) 및/또는 (1')에 따른 표백 촉매를 포함하는 경질표면용 세정 배합물, 바람직하게는 식기세척 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 배합물(특히 식기 및 조리용구용)에 관한 것이다. 상기 중량 %는 세정 배합물의 전체 중량을 기본으로 한다. 표백 촉매는 원칙적으로 공지된 방식으로 담체 상에 흡착되거나 및/또는 캡슐화된 물질에 매립될 수 있다.

분말 또는 정제-형 고체 형태이거나 또는 균질 용액 또는 현탁액 일 수 있는 본 발명에 따른 세정 배합물은 본 발명에 따라 사용될 수 있는 표백 촉매 이외에 이러한 배합물에 통상적으로 공지된 성분을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 배합물은 특히 빌더(builder) 성분, 표면활성 계면활성제, 퍼옥시 화합물, 수 혼화성 유기 용매, 효소, 격리제(sequestering agent), 전해물질, pH 조절제 및 추가의 보조제, 예컨대 은-부식 억제제, 기포 조절제, 부가적 퍼옥시 활성화제 및 또한 색소 및 향수를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 경질표면용 세정 배합물은 특히 석영 분말, 나무 분말, 분쇄 플라스틱, 초크 및 유리 마이크로비이드 및 그의 혼합물을 포함하는 균으로부터 선택된 마모성분을 포함할 수 있다. 마모 성분은 본 발명에 따른 세정 배합물에서 20중량%를 초과하지 않는 양, 특히 5중량% 내지 15중량%의 양으로 존재한다.

필수 성분의 양은 다양한 범위로 다양할 수 있지만, 바람직한 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척세제 조성물(전형적으로 pH 8 이상, 보다 바람직하게는 9.0 내지 12, 가장 바람직하게는 9.5 내지 10.5의 1% 수용액을 갖는)은 다음을 포함한다:

5 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 5중량% 내지 75 중량%의 1 이상의 빌더;

0.1 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 30 중량%의 1 이상의 산소-계 표백제;

0.1 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.2 중량% 내지 10 중량%의 계면활성제 계;

0.0001 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.05중량%의 상기 제한 바와 같은 1 이상의 금속 함유 표백 촉매 산소-계 표백제; 및

0.1 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 20 중량%의 알칼리성 담체.

모든 중량%는 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 조성물 및 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 조성물의 전체 중량에 대한 것이다.

이러한 충분히 배합된 구체에는 비록 추가의 성분 또는 보조적 성분이 존재할 수 있긴 하지만, 전형적으로 0.1 중량% 내지 15중량%의 중합성 분산제, 0.01 중량% 내지 10 중량%의 킬레이트화제, 및 0.00001 중량% 내지 10 중량%의 세척성 효소를 더 포함한다. 본 명세서에 기재된 과립 형태의 바람직한 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 조성물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 조성물은 전형적으로 가장 훌륭한 저장 안정성을 위하여 물 함량을 예컨대 7 중량% 미만으로 제한한다. 모든 중량%는 표면 세정 조성물의 전체 중량에 관한 것이다.

저알칼리성 세정 배합물에서 고려될 수 있는 수용성 빌더 성분은 원칙적으로 기계 식기세척 배합물에 흔히 사용되는 빌더, 예컨대 알칼리성, 중성 또는 산성 나트륨 또는 칼륨 염 형태일 수 있는 중합성 알칼리 금속 포스페이트를 포함한다. 이들의 예는 테트라나트륨 디포스페이트, 디나트륨 이수소 디포스페이트, 펜타나트륨 트리포스페이트, 나트륨 트리폴리포스페이트, 소위 나트륨 핵사메타포스페이트 및 상응하는 칼륨염 뿐만 아니라 나트륨 및 칼륨염의 혼합물이다. 이들은 전체 배합물을 기준하여 약 35 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 다른 가능한 빌더 성분은 다양한 수용성, 알칼리 금속, 암모늄 또는 치환된 암모늄 붕산염, 히드록시술포네이트 및 폴리아세테이트를 포함한다. 알칼리 금속, 특히 나트륨, 이러한 물질의 염이 바람직하다. 또한 가능한 수용성 빌더 성분은 예컨대 천연 또는 합성 기원의 유기 중합체, 특히 폴리카르복실레이트이며, 이들은 특히 경질 표면에서 코빌더(cobuilder)로서 작용한다. 폴리아크릴산 및 말레산 무수물의 공중합체 및 아크릴산 및 이들 중합체 산의 나트륨염을 고려할 수 있다. 시중에서 구입할 수 있는 제품은 예컨대 Sokalan® CP5 및 PA 30 (BASF 제조)이다. 코빌더로서 사용될 수 있는 천연 기원의 중합체는 예컨대 국제특허출원 WO 94/05762호로부터 공지된 바와 같은 산화된 녹말, 및 폴리아미노산, 예컨대 폴리글루탐산 또는 폴리아스파탐산이다. 다른 가능한 빌더 성분은 천연 산출 히드록시카르복시산, 예컨대 모노- 및 디-히드록시숙신산, α-히드록시프로피온산 및 글루콘산이다. 빌더 성분으로서 시트르산의 염, 특히 시트르산나트륨을 고려할 수 있다. 시트르산 나트륨으로서는 무수 시트르산 삼나트륨 및 특히 시트르산 삼나트륨 이수화물을 고려할 수 있다. 시트르산 삼나트륨 이수화물은 미세결정 분말 또는 거친결정 분말 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 배합물에서 확립된 pH값에 따라서, 상술한 코빌더 염에 상응하는 산이 존재할 수 있다. 다르게는 수용성, 비-인 유기 빌더가 격리제 특성을 위해 사용될 수 있다. 폴리아세탈 및 폴리카르복실레이트 빌더의 예는 에틸렌디아민 테트라아세트산; 니트릴로트리아세트산, 타르트레이트 모노숙신산, 타르트레이트 디숙신산, 옥시디숙신산, 카르복시메틸옥시숙신산, 멜리트산의 나트륨, 칼륨, 리튬, 암모늄 및 치환된 암모늄염, 및 나트륨 벤젠 폴리카르복실레이트 염이다. 고려할 수 있는 산소계 표백제는 일- 또는 사-수화물 형태로 시중에서 구입할 수 있는 알칼리 금속 과붕산염; 우레아 퍼옥시수소화물, 알칼리 금속 과붕산염 및 수산화나트륨을 포함한다. 과산화수소 공급원은 Kirk Othmer의

Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ED (1992, John Wiley & Sons), Vol. 4, pp. 271-300 "Bleaching Gents (Survey)"에 기재되어 있으며, 이 문헌은 본 명세서에 참고문헌으로 포함된다. 특히 바람직한 것은 과붕산 나트륨 4수화물, 과붕산 나트륨 이수화물 및 과탄산 나트륨이다. 붕소와 관련된 환경 문제로 인하여 과탄산염이 특히 바람직하다.

피복되거나 피복된 형태인 과탄산염이 특히 바람직하다. 코팅된 과탄산염의 평균 입자 크기는 약 400 내지 약 1200 미크론, 가장 바람직하게는 약 400 내지 약 600 미크론 범위이다.

과탄산나트륨의 사용은 유리에서 부식 작용에 대한 특히 유리한 효과를 갖기 때문에 식기 및 조리용구용 세정 배합물에 특히 유리하다.

또한 다르게는, 방향족 잔기에서 비치환 또는 치환될 수 있는 도데칸-이과산 또는 프탈이미도퍼옥시카르복시산과 같은 공지된 퍼옥시카르복시산이 존재할 수 있다. 또한 공지된 표백제 안정화제, 예컨대 포스포네이트, 보레이트 또는 메타보레이트 및 메타실리케이트 및 황산마그네슘과 같은 마그네슘염을 소량 부가하는 것이 유리할 수 있다.

계면활성제 계로서, 음이온성, 비이온성, 양이온성, 양쪽성 및 쯔비터이온 계면활성제로부터 선택된 1 이상의 계면활성제가 사용된다. 이러한 계면활성제는 세제 분야에서 잘 공지되어 있으며 슈바르츠, 페리 및 비르키에 의해 인터사이언스 퍼블리셔 인코포레이티드가 1959년 발행한 "Surface Active Agents and Detergents", Vol. 2에 기재되어 있으며, 이것은 본 명세서에 참고문헌으로 포함된다. 저 기포성 계면활성제는 기계 식기세척용으로 가장 적합하다.

바람직한 계면활성제는 하기 한 것 중의 하나 또는 혼합물일 수 있다:

음이온성 계면활성제

음이온성 합성 세제는 1 이상의 음으로 하전된 작용기를 갖는 계면활성 화합물로서 보통 기재될 수 있다. 음이온 화합물의 중요한 종류는 분자구조내에 약 6 내지 24개 탄소원자를 갖는 알킬 라디칼 및 술포산 및 황산 에스테르 라디칼로 구성된 군으로부터 선택된 라디칼을 갖는 유기 황 반응 생성물의 수용성 염, 특히 알칼리 금속 염이다.

일급 알킬 술페이트

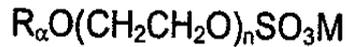


식중에서,

R_a 는 8 내지 18개 탄소원자의 일급 알킬기이고 또 M은 용해화 양이온임.

알킬 기 R_a 는 사슬 길이의 혼합물을 가질 수 있다. 적어도 2/3의 R_a 알킬기는 8 내지 14개 탄소원자의 사슬길이를 갖는 것이 바람직하다. 이것은 R_a 이 코코넛 알킬인 경우이다. 용해화 양이온은 일반적으로 1가이고 수용성을 부여하는 양이온 범위일 수 있다. 알칼리 금속, 특히 나트륨을 고려할 수 있다. 암모늄 및 치환된 암모늄 이온, 예컨대 트리알칸올암모늄 또는 트리알킬암모늄도 가능하다.

알킬 에테르 술페이트



식중에서,

R_a 는 8 내지 18개 탄소원자의 일급 알킬기이고,

n은 1 내지 6 범위의 평균값이며, 또

M은 용해화 양이온임.

알킬 기 R_a 는 사슬 길이의 혼합물을 가질 수 있다. 적어도 2/3의 R_a 알킬기는 8 내지 14개 탄소원자의 사슬길이를 갖는 것이 바람직하다. 이것은 R_a 이 코코넛 알킬인 경우이다. 바람직하게는 n은 2 내지 5 범위의 평균값이다.

지방산 에스테르 술포네이트



식중에서,

R_β 는 6 내지 16개 탄소원자의 알킬기이고,

R_x 는 1 내지 4개 탄소원자의 알킬기이며, 또

M은 용해화 양이온임.

R_β 기는 사슬 길이의 혼합물을 가질 수 있다. 이들 기의 적어도 2/3는 6 내지 12개 탄소원자의 사슬길이를 갖는 것이 바람직하다. 이것은 잔기 $R_\beta CH(-)CO_2(-)$ 가 코코넛 공급원으로부터 유도된 경우이다. R_x 는 직쇄 알킬, 특히 메틸 또는 에틸이다.

알킬 벤젠 술포네이트



식중에서,

R_g 는 8 내지 18개 탄소원자의 알킬기이고,

Ar은 벤젠 고리(C_6H_4) 이고, 또

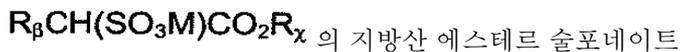
M은 용해화 양이온임.

R_g 기는 사슬 길이의 혼합물을 가질 수 있다. 11 내지 14개 탄소원자의 직쇄가 바람직하다. 파라핀 술포네이트는 알킬 잔기에 8 내지 22개, 바람직하게는 12 내지 16개 탄소원자를 갖는다. 이들 계면활성제는 Hostapur[®] SAS (Clariant 제조)로부터 입수할 수 있다.

8 내지 22개 탄소원자, 바람직하게는 12 내지 16개 탄소원자를 갖는 올레핀 술포네이트, 미국특허 3,332,880호는 적합한 올레핀 술포네이트의 기재를 함유한다.

유기 포스페이트 계 음이온성 계면활성제는 히드록실-말단 알콕사이드 축합물의 복합체 모노- 또는 디에스테르 포스페이트와 같은 유기 포스페이트 에스테르, 또는 그의 염을 포함한다. 유기포스페이트 에스테르에 속하는 것은 폴리옥시알킬화 알킬아릴 포스페이트 에스테르, 에톡시화된 선형 알코올의 포스페이트 에스테르 유도체 및 페놀의 에톡실레이트이다. 에스테르 결합을 통하여 비이온성의 말단 히드록실 기에 결합된 나트륨 알킬렌카르복실레이트 잔기를 갖는 비이온성 알콕실레이트도 또한 포함한다. 상술한 것의 염에 대한 대이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄, 알칸올암모늄 및 알킬암모늄 유형이다.

특히 바람직한 음이온성 계면활성제는 다음 화학식



(식중에서,

잔기 R_βCH(-)CO₂(-)는 코코넛 공급원으로부터 유도되며,

R_x는 메틸 또는 에틸임);

화학식 R_αOSO₃M

(식중에서, R_α는 10 내지 18개 탄소원자의 일급 알킬 기이고 또 M은 나트륨 양이온임)의 일급 알킬 술포네이트; 및 알킬 잔기에 12 내지 16개 탄소원자를 갖는 파라핀 술포네이트이다.

비이온성 계면활성제

비이온성 계면활성제는 1 이상의 비하전 친수성 치환기를 갖는 표면활성 화합물로서 넓게 정의될 수 있다. 비이온성 계면활성제의 주요 종류는 알킬렌 옥사이드 기를 지방족 또는 알킬 방향족 성질일 수 있는 유기 소수성 물질과 축합시켜 생성한 화합물 종류로 구성된다. 특히 소수성 기와 축합되는 친수성 또는 폴리옥시알킬렌 라디칼의 길이는 쉽게 조정되어 친수성 및 소수성 원소 사이의 소망하는 균형을 갖는 수용성 화합물을 생성할 수 있다. 예시적으로 들지만, 비제한적인 예로서 다음과 같은 다양한 비이온성 계면활성제 유형을 들 수 있다:

직쇄 또는 측쇄 및 포화 또는 불포화, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭시화된 지방족 산이 지방족 사슬에 약 8 내지 약 18개 탄소원자를 함유하고 또 약 2 내지 약 50개 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위를 포함하는지에 따라 지방족 카르복시산의 폴리옥시알켄 축합물. 적합한 카르복시산은 평균 약 12개 탄소원자를 함유하는 "코코넛" 지방산(코코넛 오일로부터 유래), 평균 약 18개 탄소원자를 함유하는 "텔로우"지방산(텔로우-류 지방으로부터 유래), 팔미트산, 미리스트산, 스테아르산 및 라우르산을 포함한다.

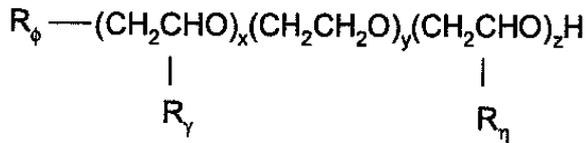
직쇄 또는 측쇄 및 불포화 또는 포화, 특히 에톡실화된 및/또는 프로폭시화된 지방족 알코올이 약 6 내지 약 24개 탄소원자를 함유하고 또 약 2 내지 약 50개의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위를 포함하는지 여부에 따라 지방족 알코올의 폴리옥시알켄 축합물. 적합한 알코올은 "코코넛" 지방 알코올, "텔로우" 지방 알코올, 라우릴 알코올, 미리스틸 알코올 및 올레일 알코올을 포함한다.

에톡실화된 지방 알코올은 단독으로 또는 음이온성 계면활성제와의 혼합물로 사용될 수 있으며, 특히 바람직하게는 상기 계면활성제이다. 하기 화학식

$R_eO(CH_2CH_2)_nH$ 에서 알킬 기 R_e 의 평균 사슬 길이는 6 내지 20개 탄소원자이다. 특히 R_e 기는 9 내지 18개 탄소원자 범위의 사슬 길이를 가질 수 있다.

n 의 평균 값은 2 이상이어야 한다. 에틸렌 옥사이드 잔기의 갯수는 평균값 주변의 통계학적 분포일 수 있다. 그러나, 공지된 바와 같이, 이러한 분포는 제조 공정 또는 에톡시화 후 분별결정에 의해 영향을 받을 수 있다. 특히 바람직한 에톡시화된 지방 알코올은 9 내지 18개 탄소원자를 갖고 n 이 2 내지 8인 R_e 기를 갖는다.

상기 종류에는 하기 화학식의 비이온성 계면활성제도 또한 포함된다:



식중에서,

R_ϕ 는 평균 6 내지 18개 탄소원자를 갖는 직쇄 알킬 탄화수소 라디칼이고,

R_y 및 R_n 는 각각 약 1 내지 약 4개 탄소원자를 갖는 직쇄 알킬 탄화수소이며,

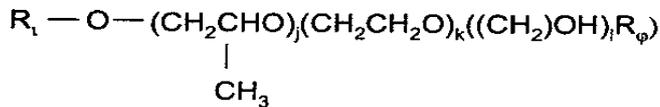
x 는 1 내지 6의 정수이고,

y 는 4 내지 20의 정수이며, 또

z 는 4 내지 25의 정수임.

상기 화학식의 1개 바람직한 비이온성 계면활성제는 Poly-Tergent SLF-18이며, 이것은 올린 코포레이션(커네티컷, 뉴헤이븐 소재)의 등록상표명이며 R_ϕ 가 C_6 - C_{10} 직쇄 알킬 혼합물, R_y 및 R_n 가 메틸이며, x 는 3이고, y 는 평균 12이며 또 z 가 평균 16인 상기 화학식의 조성을 갖는다.

다른 바람직한 비이온성 계면활성제는 다음과 같다:



식중에서,

R_l 는 약 4 내지 약 18개 탄소원자를 갖는 직쇄 지방족 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이고;

R_ϕ 는 약 2 내지 약 26개 탄소원자를 갖는 직쇄 지방족 탄화수소 라디칼 또는 그의 혼합물이며;

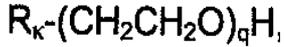
j 는 1 내지 약 3의 정수이고;

k 는 5 내지 약 30의 정수이며; 또

l 은 1 내지 약 3의 정수임.

j가 1이고, k가 약 10 내지 약 20이며 또 l이 1인 조성물이 가장 바람직하다. 이들 계면활성제는 WO 94/22800호에 기재되어 있다. 다른 바람직한 비이온성 계면활성제는 BASF에게 허여된 미국특허 4,340,766호에 기재된 바와 같은 캡트된 말단기를 갖는 직쇄 지방 알코올 알콕실레이트이다. Plurafac LF403 (BASF)가 특히 바람직하다.

상기 분류에 속하는 다른 비이온 계면활성제는 하기 화학식의 화합물이다:



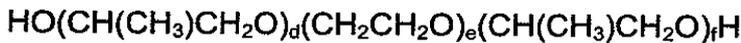
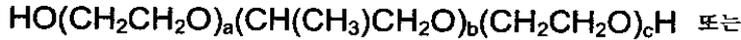
식중에서,

R_k 는 C_6-C_{24} 직쇄 또는 측쇄 알킬 탄화수소 라디칼이고 또 q는 2 내지 50의 수이고; 보다 바람직하게는 R_k 는 C_8-C_{18} 직쇄 알킬 혼합물이고 또 q는 2 내지 15의 수임.

직쇄 또는 측쇄이건 또 비포화 또는 포화이거나 약 6 내지 12개 탄소원자를 함유하고 또 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 약 2 내지 약 25몰을 혼입하는 알킬 페놀의 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 축합물.

지방산 성분이 12 내지 24개 탄소원자를 갖는 소르비탄 모노- 디- 및 트리-지방산 에스테르의 폴리옥시에틸렌 유도체. 바람직한 폴리옥시에틸렌 유도체는 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 트리라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 트리팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노이소스테아레이트, 소르비탄 트리스테아레이트, 소르비탄 모노올레에이트 및 소르비탄 트리올레에이트이다. 폴리옥시에틸렌 사슬은 4 내지 30개, 바람직하게는 약 10 내지 20개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유한다. 소르비탄 에스테르 유도체는 이들이 모노-, 디- 또는 트리산 에스테르인지 여부에 따라서 1, 2 또는 3개의 폴리옥시에틸렌 사슬을 함유한다.

하기 화학식을 갖는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체:



상기 식중에서,

a, b, c, d, e 및 f는 1 내지 350의 정수이며, 상기 중합체의 각 폴리옥시에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드 블록을 나타냄.

블록 중합체의 폴리옥시에틸렌 성분은 블록 공중합체의 적어도 약 10%를 구성한다. 상기 물질은 바람직하게는 분자량이 약 1000 내지 15,000, 보다 바람직하게는 약 1,500 내지 약 6,000 이다. 이들 물질은 당업자에게 잘 공지되어 있다. 이들은 상품명 "Pluronic" 및 "Pluronic R"(BASF 코포레이션 제조)로서 구입할 수 있다.

하기 화학식을 갖는 아민 옥사이드:



식중에서,

R_λ , R_μ 및 R_ν 는 포화 지방족 라디칼 또는 치환된 포화 지방족 라디칼임.

바람직한 아민 옥사이드는 R_λ 가 약 10 내지 약 20개 탄소원자의 알킬 사슬이고 또 R_μ 및 R_ν 는 메틸 또는 에틸기이거나 또는 R_λ 및 R_μ 는 약 6 내지 약 14개 탄소원자의 알킬 사슬이고 또 R_ν 는 메틸 또는 에틸 기임.

양쪽성 합성 세제:

양쪽성 합성 세제는 지방족 3급 아민의 유도체로서 널리 기재될 수 있으며, 이때 지방족 라디칼은 직쇄 또는 측쇄이고 지방족 치환기의 1개는 약 8 내지 약 18개 탄소원자이고 또 1개는 예컨대 카르복시, 술포, 술파토, 포스파토 또는 포스포노와 같은 음이온성 수용성 기를 함유한다. 상기 정의에 속하는 화합물의 예는 나트륨 3-도데실아미노 프로피오네이트 및 나트륨 2-도데실아미노 프로판 술포네이트이다.

쯔비터이온 합성 세제

쯔비터이온 합성 세제는 지방족 4급 암모늄, 포스포늄 및 술포늄 화합물의 유도체로 널리 기재될 수 있으며, 이때 지방족 라디칼은 직쇄 또는 측쇄이며 또 지방족 치환기의 1개는 약 8 내지 약 18개 탄소원자를 함유하며 또 1개는 음이온성 수용성 기, 예컨대 카르복시, 술포, 술파토, 포스파토 또는 포스포노를 함유한다. 이들 화합물은 흔히 베타인으로 칭한다. 그밖에 알킬 베타인, 알킬 아미노 및 알킬 아미도 베타인이 본 발명에 포함된다.

알킬 글리코사이드



식중에서,

R_0 는 약 6 내지 약 30개(바람직하게는 약 8 내지 18개, 보다 바람직하게는 약 9 내지 약 13개) 탄소원자를 함유하는 일가 유기 라디칼(예컨대, 일가 포화 지방족, 불포화 지방족 또는 방향족 라디칼, 예컨대 알킬, 히드록시알킬, 알케닐, 히드록시알케닐, 아릴, 알킬아릴, 히드록시알킬아릴, 아릴알킬, 알케닐아릴, 아릴알케닐 등)이고;

R_{π} 는 2 내지 약 4개 탄소원자를 함유하는 이가 탄화수소 라디칼, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌(가장 바람직하게는 유닛($R_{\pi}O$)_n은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 이들의 랜덤 또는 블록 조합물의 반복 단위체임)이고;

n은 0 내지 약 12의 평균 정수이며;

Z_1 은 5 또는 6개 탄소원자를 함유하는 당류(바람직하게는 글루코오스 유닛)를 환원시켜 유도된 잔기이고; 또

p는 0.5 내지 10, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5의 평균 수임.

Henkel Kommanditgesellschaft Aktien of Dusseldorf(독일)로부터 시판되고 있는 물질의 예는 APG 300, 325 및 350, 이때 R_0 는 C_9-C_{11} 이고, n은 0이며 또 p는 1.3, 1.6 및 1.8-2.2 이고; APG 500 및 550, 이때 R_0 는 $C_{12}-C_{13}$ 이고, n은 0이며 또 p는 1.3, 1.6 및 1.8-2.2 이고; APG 600, 이때 R_0 는 $C_{12}-C_{14}$ 이고, n은 0이며 또 p는 1.3이다.

글루코오스의 에스테르는 특히 고려할 수 있지만, 다른 환원 당, 예컨대 갈락토오스 및 만노오스를 기본으로 한 상응하는 물질도 적합한 것으로 보여진다.

특히 바람직한 비이온 계면활성제는 직쇄 지방족 알코올의 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 축합물이다.

계면활성제의 바람직한 범위는 조성물의 약 0.1 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 15 중량% 이다.

비이온성 계면활성제는 바람직하게는 음이온성 계면활성제이다.

계면활성제 계는 바람직하게는 약한 기포성 비이온성 계면활성제를 포함하며, 이것은 지방 함유 얼룩을 더욱 잘 제거하기 위한 습윤제로서 작용하며 또 경우에 따라 세정 배합물의 제조에서 과립화 조제로서 작용한다. 이들은 경질 표면 세정 조성물의 전체 중량을 기준하여 10 중량% 이하, 특히 5 중량% 이하, 바람직하게는 0.25 중량% 내지 4 중량% 범위로 존재한다. 기계식 식기세탁 과정에 사용하기 위해서는 기포성이 아주 낮은 화합물을 사용하는 것이 통상적이다. 이들은 분자내에

특히 15몰 이하의 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 단위를 갖는 C₁₂-C₂₀ 알킬폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 에테르를 포함한다. 특히 바람직한 비이온성 계면활성제는 알코올 몰 당 평균 약 6 내지 약 15몰, 바람직하게는 약 7 내지 약 12몰, 가장 바람직하게는 약 7 내지 약 9몰의 에틸렌 옥사이드를 갖도록 축합된 약 16 내지 약 20개 탄소원자 (C₁₆-C₂₀ 알코올), 바람직하게는 C₁₈ 알코올을 함유하는 직쇄 지방 알코올로부터 유도된다. 바람직하게는 이렇게하여 유도된 에톡실화된 비이온성 계면활성제는 평균에 비하여 좁은 에톡실레이트 분포를 갖는다. 보다 복잡한 계면활성제와의 혼합물, 예컨대 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌/폴리-옥시프로필렌 역전 블록 공중합체도 가능하다. PO/EO/PO 중합체형 계면활성제는 계란과 같은 일반적인 식품 오염 성분에 대하여 억제작용 또는 소포작용을 갖는 것으로 잘 알려져 있다.

비이온성 계면활성제가 존재하는 본 발명에 개시된 아주 바람직한 자동 식기세척 세제 배합물은 에톡실화 모노히드록시 알코올 또는 알킬 페놀을 이용하고 있으며 부가적으로 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 블록 중합체 화합물을 포함하며; 상기 비이온성 계면활성제의 상기 에톡실화 모노히드록시 알코올 또는 알킬 페놀 분획은 비이온성 계면활성제의 전체 중량을 기준하여 약 20중량% 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 70중량%이다. 상기에 기재된 요건을 만족하는 적합한 블록 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 중합 화합물은 개시제 반응성 수소 화합물인 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 에틸렌디아민을 기초로 하는 화합물이다. 개시제 화합물과 C₁₂-C₁₈ 지방족 알코올과 같은 단일 반응성 수소 원자의 순차적 에톡실화 및 프로폭시화로 제조된 중합성 화합물은 자동 식기세척 세제 배합물에서 만족스런 기포 제어를 제공하지 못한다.

그러나, 다른 공지된 저 기포성 비이온성 계면활성제, 예컨대 분자내에 8몰 이하의 에틸렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드 단위를 갖는 C₁₂-C₁₈ 알킬폴리에틸렌 글리콜-폴리부틸렌 글리콜 에테르, 말단 기 종결 알킬폴리알킬렌 글리콜 혼합된 에테르 및 기포성이지만 생태학적 활성이며 약 1 내지 4의 중합도를 갖는 C₈-C₁₄ 알킬폴리글루코사이드 및/또는 분자내에 3 내지 8개 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 C₁₂-C₁₄ 알킬폴리에틸렌 글리콜을 사용할 수 있다. 일부 경우 혼합물 형태, 예컨대 알킬폴리글리코사이드와 지방 알코올 에톡실레이트 또는 글루카미드와 알킬폴리글리코사이드의 조합물 형태로 사용되는 계면활성제가 유리하다. 본 발명의 바람직한 조성물은 경우에 따라 제한된 양(약 2% 이하)의 질소-함유 비이온성 계면활성제, 예컨대 알킬디메틸 아민옥사이드 또는 지방 글루코사미드를 포함하며, 존재하는 경우, 이러한 계면활성제는 보통 실리콘 기포 억제제에 의한 기포 억제를 필요로 한다.

화학식(1) 및/또는 (1')에 따르 표백 촉매 이외에, 공지된 추가의 전이 금속 염 또는 표백 활성화 활성 성분으로 공지된 복합체 및/또는 통상의 표백 활성화제를 사용할 수 있으며, 즉 과가수분해 조건하에서, 1 내지 10개 탄소원자, 특히 2 내지 4개 탄소원자를 갖는 비치환 또는 치환된 퍼벤조- 및/또는 퍼옥소-카르복시산을 얻을 수 있다. 적합한 표백 활성화제는 통상의 표백 활성화제를 포함할 수 있으며, 앞에서 지시된 탄소수 및/또는 비치환 또는 치환된 벤조일기를 갖는 O- 및/또는 N-아실기를 포함할 수 있다. 폴리아실화된 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 아실화된 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸글루콜우릴(TAGU), N,N-디아세틸-N,N-디메틸우레아(DDU), 아실화된 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진(DADHT), 아실화된 페닐술포네이트, 특히 노나노일옥시벤젠술포네이트(NOBS) 또는 이소노나노일옥시벤젠술포네이트, 아실화된 다가 알코올, 특히 트리아세틴, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 2,5-디-아세톡시-2,5-디히드로푸란이 바람직하고 또 아세틸화된 소르비톨 및 만니톨 및 아실화된 당 유도체, 특히 펜타아세틸글루코오스(PAG), 수크로오스 폴리아세테이트(SUPA), 펜타아세틸프럭토오스, 테트라아세틸크실로오스 및 옥타아세틸락토오스 뿐만 아니라 아세틸화된 경우에 따라 N-알킬화된 글루카민 및 글루코노락톤이 바람직하다. 독일 특허출원 DE-A-443177호로부터 공지된 통상의 표백 활성화제의 조합물도 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 세정 배합물은 유기 퍼옥사이드, 특히 디아실 퍼옥사이드를 함유할 수 있다. 디아실 퍼옥사이드의 비제한적인 예는 디벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 및 디큐밀 퍼옥사이드를 포함한다.

본 발명에 따른 저-알칼리성 기계 식기세척 배합물은 통상의 알칼리성 담체, 예컨대 알칼리성 실리케이트, 알칼리 탄산염 및/또는 알칼리 수소 탄산염을 포함한다. 알칼리성 담체는 세제가 물에 1-10 g/L의 농도로 용해된 경우, pH가 약 8 이상, 바람직하게는 약 9.0 내지 약 11 범위로 있도록 선택한다. 사용된 알칼리성 담체는 몰비 SiO₂/M₂O (M = 알칼리 금속 원자)가 1:1 내지 2.5:1인 알칼리 탄산염, 수소 탄산염 및 알칼리 실리케이트, 붕산나트륨, 수산화나트륨 또는 이들의 혼합물이다. 상기 본 발명의 자동 식기세척 세제 조성물의 알칼리성 담체의 양은 바람직하게는 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 1 중량% 내지 약 50 중량%이다. 바람직한 구체예에서, 알칼리성 담체는 자동 식기세척 세제 배합물에 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%의 양으로 존재한다. 본 발명에 따른 배합물에 사용된 알칼리성 담체 계는 바람직하게는 탄산염 및 수소 탄산염의 혼합물, 바람직하게는 탄산 나트륨

및 수소 탄산염의 혼합물이며, 이 혼합물은 배합물의 전체 중량을 기준하여 60 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%의 양으로 존재한다. 소망하는 궁극 pH값에 따라서, 사용된 탄산염 대 사용된 수소 탄산염의 비는 다양할 것이지만, 통상 과량의 탄산수소나트륨이 사용되며, 수소 탄산염 대 탄산염의 중량비는 일반적으로 1:1 내지 15:1 이다.

알칼리 실리케이트는 배합물의 전체 중량을 기준하여 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 고 알칼리성 메타실리케이트를 알칼리성 담체로서 사용하여 분산시키는 것이 바람직하다. 존재하는 경우, 나트륨 및 칼륨, 특히 나트륨, 실리케이트가 바람직하다. 특히 바람직한 알칼리 금속 실리케이트는 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 비가 약 2.0 또는 약 2.4인 과립 수성 나트륨 실리케이트이다. 가장 바람직하게는 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 비가 약 2.0인 과립 수성 나트륨 실리케이트이다.

더욱 바람직한 구체예로서, 본 발명에 따른 경질 표면 세정 조성물은 배합물의 전체 중량을 기준하여 20 중량% 내지 40 중량%의 수용성 유기 빌더, 특히 알칼리성 시트레이트, 5 중량% 내지 15 중량%의 알칼리 탄산염 및 20 중량% 내지 40 중량%의 알칼리 실리케이트를 함유한다.

본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 1 이상의 부식 억제제 또는 녹방지 조제를 함유할 수 있다. 이러한 물질은 특정 유럽 나라에서 특히 식기세척 조성물의 바람직한 성분이지만, 도금된 니켈 은 및 스텔링 은의 사용은 가정용 플랫폼어에서 비교적 일반적이거나, 또는 알루미늄 보호가 관심인 경우, 조성물은 실리케이트 양이 적다. 존재할 경우, 이러한 보조제는 배합물, 바람직하게는 식기세척기 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%의 낮은 양으로 혼입된다. 적합한 부식 억제제는 파라핀 오일, 비치환 또는 치환된 벤조트리아졸 및 상응하는 화합물, 예컨대 머캡탄 또는 티올, 예컨대 티오나프톨 및 티오안트라놀; 2가 페놀, 3가 페놀, 알루미늄 지방산 염, 예컨대 삼스테아르산 알루미늄 및 망간, 티탄, 지르콘, 하프늄, 바나듐, 코발트 또는 세륨 염 및/또는 착물을 포함하며, 상기 금속은 산화상태 II, III, IV, V 및 VI 중의 하나로 존재한다. 배합자는 이러한 물질이 유리그릇상에 오염이나 막을 생성하는 경향을 피하고 또는 조성물의 표백 작용을 보상하기 위해 적법하게 제한량으로 사용되는 것임을 숙지하고 있을 것이다. 적합한 부식 억제제는 미국특허 5 480 576호, GB 2297096, EP 636688호, GB2283494호 및 EP 690122호에 기재되어 있다.

또한 본 발명에 따른 배합물은 프로테아제, 아밀라아제, 폴루라나아제, 쿠티나아제 및 리파아제와 같은 효소, 예컨대 BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®] 및/또는 Savinase[®] 와 같은 프로테아제, Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®] 및/또는 Duramyl[®]과 같은 아밀라아제, Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] 및/또는 Lipozym[®]과 같은 리파아제를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 효소는 예컨대 국제특허출원 WO 92/11347호 및 WO 94/23005호에 기재되어 있으며, 이들을 조기 불활성화로부터 보호하기 위하여 담체 상에 흡착되거나 및/또는 캡슐화 물질에 매립될 수 있다. 이들은 본 발명에 따른 세정 배합물에 배합물의 전체 중량을 기준하여 5 중량%를 초과하지 않는 양, 특히 0.1 중량% 내지 1.2 중량%의 양으로 존재한다.

아밀라아제: 본 발명은 바람직하게는 세제에서 향상된 안정성을 갖는, 특히 향상된 산화 안정성을 갖는 아밀라아제를 사용한다. 이러한 아밀라아제는 다음에 의해 비제한적으로 나타낸다: (a) TERMAMLY[®] 로 공지된 비. 리케니포르미스(*B. licheniformis*) 알파-아밀라아제의 위치 197에 위치한 메티오닌 잔기의 알라닌 또는 트레오닌(바람직하게는 트레오닌)을 사용한 치환이 실시된 돌연변이로 나타낼 수 있는 WO 94/02597, Novo Nordisk A/S에 따른 아밀라아제, 또는 비.아밀로리케파시엔스(*B. amyloliquesfaciens*), 비. 서브틸리스(*B. subtilis*) 또는 비. 스테아로테르모필루스(*B. stearothermophilus*)와 같은 유사한 모(parent) 아밀라아제의 상동성 위치 변이체; (b) C. Mitchinson에 의해 207회 American Chemical Society National Meeting, March 13-17 1994에서 제시된 제목 "Oxidatively Resistant α -Amylases"의 논문에 Genencor Interantional에 의해 기재된 바와 같은 안정성-향상된 아밀라아제. 자동 식기세척 세제 중의 표백제는 알파-아밀라아제를 불활성화시키지만 비. 리케니포르미스(*B. licheniformis*) NCIB8061 로부터 Genencor에 의해 향상된 산화 안정성 아밀라아제가 제조됨이 밝혀졌다. 다른 산화 안정성-향상된 아밀라아제도 사용될 수 있다.

프로테아제: 프로테아제 효소는 본 발명의 바람직한 구체예로서 배합물의 전체 중량을 기준하여 0.001 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 이 단백질 분해 효소는 동물, 식물 또는 미생물(바람직함) 기원일 수 있다. 보다 바람직하게는 세균 기원의 세린 단백질분해 효소이다. 효소의 정제된 또는 비정제 형태가 사용될 수 있다. 화학적으로 또는 유전적으로 변형된 돌연변이에 의해 생성된 단백질 분해 효소는 밀접한 구조적 효소 변이체이기 때문에 정의에 포함된다. 적합한 시판되는 단백질분해 효소는 Alcalase[®], Esperase[®], Durazyme[®], Savinase[®], Maxatase[®], Maxacal[®], 및 Maxapem[®] 15 (단백질 처리된 Maxacal)을 포함한다. Purafect[®] 및 서브틸라이징 BPN 및 BPN'는 시중에서 구입할 수 있다.

존재하는 경우, 리파아제는 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 0.001 중량% 내지 0.01 중량% 이며 또 경우에 따라 알킬디메틸아민 N-옥사이드 또는 술포베타인과 같은 라임비누 분산 특성을 갖는 계면활성제 약 1 중량% 내지 약 5중량%와 조합된다. 여기서 사용하기에 적합한 리파아제는 세균, 동물 및 진균 기원의 리파아제, 예컨대 화학적으로 또는 유전학적으로 변형된 돌연변이체 기원의 리파아제를 포함한다. 리파아제를 본 발명의 조성물에 혼입하는 경우, 이들의 안정성 및 효능은 어떤 경우에는 이들을 비-가수분해성 물질이 아니라 소량(예컨대 조성물의 0.5 중량% 미만)의 오일과 조합함으로써 향상할 수 있다.

효소 함유 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 경우에 따라 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.005 중량% 내지 약 8 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 6중량%의 효소 안정화 계를 포함할 수 있다. 이러한 효소 안정화 계는 세척 효소와 상용성인 안정화 계일 수 있다. 이러한 계는 다른 배합물활성화제에 의해 고유하게 제공될 수 있거나 또는 배합자에 의해 또는 기성 세제 효소의 제조자에 의해 개별적으로 부가될 수 있다. 이러한 안정화제계는 예컨대 칼슘 이온, 붕산, 프로필렌 글리콜, 단쇄 카르복시산, 보론산, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 또 세제 조성물의 유형 및 물리적 형태에 따라서 상이한 안정화 문제를 해결하도록 고안될 수 있다.

1개 안정화 방법은 효소에 이러한 이온을 제공하는 완성(finished) 조성물에 칼슘 이온 및/또는 마그네슘 이온의 수용성 공급원을 사용하는 것이다. 칼슘 이온은 일반적으로 마그네슘 이온보다 더 효과적이거나 1개 유형의 양이온이 사용되는 경우 더욱 바람직하다. 전형적인 세제 조성물, 특히 액체는 사용된 효소의 다중성, 유형 및 양을 비롯한 인자에 따라 다를 수 있지만 완성된 세제 조성물의 리터당 약 1 내지 약 30, 바람직하게는 약 2 내지 약 20, 더욱 바람직하게는 약 8 내지 약 12 밀리몰의 칼슘 이온을 포함한다. 바람직하게는 수용성 칼슘 또는 마그네슘 염은 예컨대 염화칼슘, 수산화 칼슘, 포름산 칼슘, 말레산 칼슘, 말레인산 칼슘, 수산화 칼슘 및 아세트산 칼슘을 포함하며; 보다 바람직하게는 황산 칼슘 또는 예시된 칼슘염에 상응하는 마그네슘염이 사용될 수 있다. 다른 증가량의 칼슘 및/또는 마그네슘도 유용하며, 특정 유형의 계면활성제의 그리스-절삭 작용을 증진시킨다.

다른 안정화 방법은 붕산염 종을 사용하는 것이다. Severson에 의한 미국특허 4,537,706호 참조. 붕산염 안정화제를 사용할 때 그 양은 조성물의 10 중량% 이하의 양이지만, 보다 전형적으로 약 3중량% 이하의 보라스 또는 오르토붕산염과 같은 붕산 또는 기타 붕산염 화합물이 액체 세제 용도에 적합하다. 페닐보론산, 부탄보론산, p-브로모페닐보론산 등과 같은 치환된 붕산은 붕산 대신 사용될 수 있고 또 세제 조성물에서 전체 붕소 양의 감소는 치환된 붕소 유도체의 사용을 통하여 달성할 수 있다. 특정 경질 표면 세정 조성물, 예컨대 자동 식기세척 조성물의 안정화 계는 특히 알칼리성 조건하에서 다수의 물 공급에서 존재하는 염소 표백 종이 효소를 공격하고 불활성화하지 못하도록 하기 위해 제공되는 0 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 6 중량%이 염소 표백 파괴제를 더 포함할 수 있다. 물 중의 염소 양은 소량이고, 전형적으로 약 0.5 ppm 내지 약 1.75 ppm 범위이지만, 식기세척 또는 직물세척하는 동안 효소가 접촉하게되는 물의 총 부피 중의 유용 염소양은 비교적 다량일 수 있다; 따라서, 사용 중인 염소에 대한 효소 안정성이 때때로 문제가 될 수 있다. 염소 표백제와 반응할 수 있는 능력을 갖는 과붕산염 또는 과탄산염은 특정 조성물에 안정화 계로부터 개별적으로 산출된 양으로 존재할 수 있기 때문에, 염소에 대한 부가적인 안정화제의 사용은 일반적으로 필수적인 것은 아니지만, 그 사용으로 향상된 결과를 얻을 수 있다. 적합한 염소 파괴제 음이온은 잘 공지되어 있고 용이하게 입수할 수 있으며, 사용된 경우, 술포이트, 비술포이트, 티오술포이트, 티오술포에이트, 요오다이드 등을 갖는 암모늄 양이온을 함유하는 염일 수 있다. 카바메이트, 아스코르베이트 등과 같은 산화방지제, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 또는 그의 알칼리 금속 염, 모노에탄올아민(MEA) 및 그의 혼합물과 같은 유기 아민이 사용될 수 있다. 마찬가지로, 특수한 효소 억제제 계를 혼입시켜 상이한 효소가 최대 상용성을 갖게 할 수 있다. 비술포에이트, 니트레이트, 클로라이드, 과산화수소 공급원, 예컨대 과붕산 나트륨 4수염, 과붕산 나트륨 일수염 및 과탄산 나트륨 뿐만 아니라 포스페이트, 축합된 포스페이트, 아세테이트, 벤조에이트, 시트레이트, 포르메이트, 락테이트, 말레이트, 타르트레이트, 살리실레이트 및 이들의 혼합물이 필요에 따라 사용될 수 있다. 일반적으로 염소 파괴제 작용은 더 우수한 인식 작용하에서 수록된 성분에 의해 실시될 수 때문에(예컨대 과산화수소 공급원), 소망하는 정도로 작용하는 화합물이 본 발명의 효소-함유 구체에 존재하지 않는 한 별개의 염소 파괴제를 부가하는 절대 조건은 존재하지 않는다; 상기 파괴제는 최적 결과를 위해서만 부가될 수 있다. 또한 배합자는 배합될 때 다른 반응성 성분과 비상용성인 효소 파괴제 또는 안정화제의 사용을 피하는데 있어서 화학자의 통상의 기술을 실시할 것이다. 암모늄 염의 사용과 관련하여, 이러한 염은 세제 조성물과 단순히 혼합될 수 있지만, 저장하는 동안 물을 흡수하거나 및/또는 암모니아를 발생하기 쉽다. 따라서, 이러한 물질이 존재하면 미국특허 4,652,392호에 기재된 바와 같이 입자내에서 보호되는 것이 바람직하다.

퍼옥시다아제 효소도 경우에 따라 본 발명에서 유용하다. 이들은 "용해화 표백"을 위해 사용되며, 즉 세탁 용액에서 세척 작업 동안 기질로부터 제거된 염료 또는 안료를 다른 기질로 이염되는 것을 방지하기 위해 사용된다. 퍼옥시다아제 효소는 당해 분야에 공지되어 있으며 예컨대 꽃양배추 퍼옥시다아제, 리그니나아제, 및 할로퍼옥시다아제, 예컨대 클로로- 및 브로모-퍼옥시다아제를 포함한다.

본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 경우에 따라 기포 억제제, 예컨대 알킬 포스페이트 기포 억제제, 실리콘 기포 억제제, 또는 이들의 조합물을 함유할 수 있다. 일반적으로 그 양은 배합물의 전체 중량을 기준하여 0 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%이다. 전형적인 양은 실리콘 기포 억제제가 사용된 경우 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%이다. 바람직한 비 포스페이트 조성물은 포스페이트 에스테르 성분 전체를 생략한다.

아주 바람직한 실리콘 기포 억제제는 중질 과립과 같은 세탁 세제에 사용되는 것으로 공지된 유형의 화합물이지만, 지금까지 중질 액체 세제에만 사용된 유형이 본 발명의 조성물에 혼입될 수 있다. 예컨대 트리메틸실릴 또는 교대되는 엔드블록 단위를 갖는 폴리디메틸실록산이 실리콘으로 사용될 수 있다. 이들은 12 중량% 실리콘/실리카, 18 중량% 스테아릴 알코올 및 70 중량% 녹말을 과립 형태로 포함하는 기포 억제제로 드러나는 바와 같이, 실리카 및/또는 표면 활성 비실리콘 성분과 배합될 수 있다.

바람직한 알킬 포스페이트 에스테르는 16 내지 20개 탄소원자를 함유한다. 아주 바람직한 알킬 포스페이트 에스테르는 모노스테아릴 산 포스페이트 또는 모노올레일 산 포스페이트, 또는 이들의 염, 특히 알칼리 금속 염, 또는 이들의 혼합물이다.

본 발명의 조성물에서 간단한 칼슘-석출 비누는 식기에 잔류하는 경향이 있기 때문에 소포제로서 사용을 피하는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 실제로, 포스페이트 에스테르는 문제가 없는 것이 아니며 배합자는 일반적으로 본 발명의 조성물에서 침적성 소포제의 함량을 최소화하도록 선택한다.

기포 억제제의 다른 예는 파라핀, 파라핀/알코올 조합물 또는 비스지방산 아마이드이다.

본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 경우에 따라 1 이상의 금속 킬레이트화제, 예컨대 히드록시에틸디포스포네이트 (HEDP)를 함유할 수 있다. 보다 일반적으로, 본 발명에서 적합한 킬레이트화제는 카르복실레이트, 아미노 포스포네이트, 다기능성 치환된 방향족 킬레이트화제 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 다른 킬레이트화제는 시판되는 DEQUEST 시리즈, 및 날코 인코포레이티드가 제조한 킬레이트화제이다.

킬레이트화제로서 유용한 아미노카르복실레이트는 에틸렌디아민테트라아세테이트, N-히드록시에틸에틸렌디아민트리아세테이트, 니트릴로트리아세테이트, 에틸렌디아민 테트라프로피오네이트, 트리에틸렌테트라아민헥사아세테이트, 디에틸렌트리아민-펜타아세테이트 및 에탄올디글리신, 알칼리 금속, 암모늄 및 그의 치환된 암모늄 염 및 이들의 혼합물을 포함한다.

적어도 적은 양의 전체 인이 세제 조성물에서 허용될 때, 본 발명의 조성물에서 킬레이트화제로서 사용하기에 또한 적합한 것은 아미노포스포네이트이며, 또 에틸렌디아민테트라키스(메틸렌포스포네이트)를 포함한다. 바람직하게는 이들 아미노포스포네이트는 약 6개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 기를 함유하지 않는다.

본 명세서에 사용하기에 특히 바람직한 생분해성 킬레이터는 에틸렌디아민 디숙시네이트 (EDDS)이다.

이들 킬레이트화제 또는 전이금속 선택 격리제가 사용된 경우, 이들은 일반적으로 본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 1 중량%를 차지할 것이다.

본 발명의 바람직한 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 부가적으로 분산제 중합체를 함유할 수 있다. 존재하는 경우, 분산제 중합체는 전형적으로 배합물의 전체 중량을 기준하여 0 중량% 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 내지

약 8 중량%의 범위이다. 분산제 중합체는 더 높은 pH 구체예로서 본 발명의 식기세척 세제 조성물의 막 형성 성능 개선에 유용하며, 특히 세척 pH는 약 9.5를 초과한다. 식기에서 탄산칼슘 또는 규산 마그네슘의 침적을 억제하는 중합체가 특히 바람직하다.

적합한 중합체는 폴리카르복시산의 적어도 부분적으로 중화된 또는 알칼리 금속, 암모늄 또는 치환된 암모늄 (예컨대 모노-, 디- 또는 트리에탄올암모늄) 염이다. 알칼리 금속, 특히 나트륨염이 가장 바람직하다. 중합체의 분자량은 다양할 수 있지만, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 500,000, 보다 바람직하게는 약 1,000 내지 약 250,000 이다.

중합되어서 적합한 분산제 중합체를 형성할 수 있는 불포화 단량체 산은 아크릴산, 말레산(또는 말레산 무수물), 푸마르산, 이타콘산, 아코니틱산, 메사콘산, 시트라콘산 및 메틸렌말론산을 포함한다. 카르실레이트 라디칼을 함유하지 않는 단량체 성 절편, 예컨대 메틸 비닐 에테르, 스티렌, 에틸렌 등의 존재는 그러한 절편이 분산제 중합체의 약 50 중량% 이상 구성하지 않는 한 적합하게 제공된다.

분자량 약 3,000 내지 약 100,000, 바람직하게는 약 4,000 내지 약 20,000의 아크릴아미드 및 아크릴레이트의 공중합체, 및 분산제 중합체의 약 50 중량% 미만, 바람직하게는 약 20 중량% 미만의 아크릴아미드 함량이 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는, 이러한 분산제 중합체는 분자량이 약 4,000 내지 약 20,000이고 중합체의 전체 중량을 기준한 아크릴아미드 함량이 약 0 중량% 내지 약 15중량%이다.

특히 바람직한 분산제 중합체는 저분자량 변성 폴리아크릴레이트 공중합체이다. 이러한 공중합체는 단량체 단위로서 a) 약 90 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 80 중량% 내지 약 20 중량%의 아크릴산 또는 그의 염 및 b) 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 치환된 아크릴 단량체 또는 그의 염을 함유하며 다음 화학식 $-(C(R_a)C(R_b)(C(O)OR_c))$ 을 가지며, 이때 겉으로 보기에 채워지지 않은 전자가 실제로 수소에 의해 점유되며 또 치환기 R_a , R_b 또는 R_c 중의 적어도 하나, 바람직하게는 R_a 또는 R_b 는 1 내지 4개 탄소원자의 알킬 또는 히드록시 알킬 기이고; R_a 또는 R_b 는 수소일 수 있고 또 R_c 는 수소 또는 알칼리 금속 염일 수 있다. 가장 바람직하게는 R_a 가 메틸이고, R_b 는 수소이고 또 R_c 는 나트륨인 치환된 아크릴 단량체이다.

적합한 저분자량 폴리아크릴레이트 분산제 중합체는 바람직하게는 약 15,000 미만, 바람직하게는 약 500 내지 약 10,000, 가장 바람직하게는 약 1,000 내지 약 5,000의 분자량을 갖는다. 본 명세서에서 사용하기에 가장 바람직한 폴리아크릴레이트 공중합체는 약 3,500의 분자량을 갖고 또 약 70 중량%의 아크릴산 및 약 30 중량%의 메타크릴산을 포함하는 충분히 중화된 형태의 중합체이다. 본 명세서에서 유용한 다른 분산제 중합체는 분자량 약 950 내지 약 30,000의 폴리메틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함한다.

본 명세서에서 유용한 다른 분산제 중합체는 셀룰로오스 술페이트 에스테르로서, 예컨대 셀룰로오스 아세테이트 술페이트, 셀룰로오스 술페이트, 히드록시에틸 셀룰로오스 술페이트, 메틸셀룰로오스 술페이트 및 히드록시프로필셀룰로오스 술페이트이다. 나트륨 셀룰로오스 술페이트가 상기 군의 가장 바람직한 중합체이다.

다른 적합한 분산제 중합체는 카르복실화된 다당류, 특히 녹말, 셀룰로오스 및 알지네이트이다.

허용될 수 있는 다른 군의 분산제는 폴리아스파테이트와 같은 유기 분산제 중합체이다.

다소의 축합성이 요구되는지 여부에 따라서, 충전제 물질이 본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물에 존재할 수 있다. 이들은 수크로오스, 수크로오스 에스테르, 황산 나트륨, 황산칼륨 등을 배합물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 70 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 포함한다. 바람직한 충전제는 특히 아주 적은 양의 미량 불순물을 갖는 양호한 등급의 황산나트륨이다.

본 명세서에서 사용된 황산나트륨은 표백제와 반응성이 되지 않도록 충분한 순도를 갖는 것이 바람직하다; 이것은 소량의 격리제, 예컨대 마그네슘-염 형태의 포스포네이트 또는 EDDS에 의해 처리될 수 있다. 분해성 표백제를 피하는데 충분한 순도의 측면에서, 본 명세서에 사용된 실리케이트를 비롯한 pH 조절 성분이 특히 바람직하다.

특히 본 발명에 따른 세정 배합물이 액체 또는 페이스트 형태일 때 본 발명에 따른 세정 배합물에 사용될 수 있는 유기 용매는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 알코올, 특히 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 tert-부탄올, 2 내지 4개 탄소원자를 갖

는 디올, 특히 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜, 및 이들의 혼합물과 상술한 화합물류로부터 유도될 수 있는 에테르를 포함한다. 이러한 수산화성 용매는 본 발명에 따른 세정 배합물에 바람직하게는 배합물의 전체 중량의 20 중량%를 초과하지 않는 양, 특히 1 중량% 내지 15 중량%의 양으로 존재한다.

다수의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 완충될 수 있다, 즉 이들은 산성 오염원의 존재하에서 pH 강하에 비교적 잘 견딘다. 그러나, 본 명세서에 기재된 다른 조성물은 굉장히 낮은 완충능을 가지고 있을 수 있거나, 또는 실질적으로 완충되지 않을 수 있다. 추천된 용도 수준에서 pH를 제어하거나 변화시키기 위한 수법은 일반적으로 완충액의 사용 뿐만 아니라 부가적인 알칼리, 산, pH-점프제, 이중 구획 용기 등의 사용을 포함하며, 이러한 것은 당업자에게 잘 공지되어 있다. 특정 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 수용해성 알칼리성 무기 염 및 수용해성 유기 또는 무기 빌더로부터 선택되는 pH 조절 성분을 포함한다. pH 조절 성분은 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물이 물에 1,000 내지 5,000 ppm 농도로 용해되면, pH가 약 8 이상의 범위, 바람직하게는 약 9.5 내지 약 11 범위로 유지되도록 선택된다. 바람직한 비-포스페이트 pH 조절 성분은 다음 군으로부터 선택될 수 있다:

(i) 탄산나트륨 또는 세스퀴탄산염;

(ii) 약 1:1 내지 약 2:1의 SiO_2 : Na_2O 비를 갖는 나트륨 실리케이트, 바람직하게는 수성 나트륨 실리케이트, 및 이들과 제한된 양의 나트륨 실리케이트의 혼합물;

(iii) 시트르산 나트륨;

(iv) 시트르산;

(v) 중탄산나트륨;

(vi) 붕산나트륨, 바람직하게는 보락스;

(vii) 수산화나트륨; 및

(viii) (i)-(vii)의 혼합물.

바람직한 구체에는 소량의 실리케이트 (즉 약 3% 내지 약 10%의 SiO_2)를 함유한다. 특수한 유형의 바람직한 pH 조절 성분 계의 예는 과립 시트르산 나트륨과 무수 탄산나트륨의 2성분 혼합물 및 과립 시트르산 나트륨 삼수화물, 시트르산 일수화물 및 무수 탄산나트륨의 3성분 혼합물이다.

자동식기 세척에 사용되는 조성물에서 pH 조절 성분의 양은 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 1 중량% 내지 약 50 중량%가 바람직하다. 바람직한 구체예로서, pH 조절 성분은 배합물의 전체 중량을 기준하여 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%의 양으로 조성물 내에 존재한다.

약 9.5 내지 약 11의 pH를 갖는 초기 세척 용액의 조성물의 경우, 특히 바람직한 자동식기 세척 세제 배합물 구체에는 자동식기 세척 세제 배합물의 중량을 기준하여 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%, 가장 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 20 중량%의 시트르산 나트륨, 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 7 중량% 내지 약 25 중량%, 가장 바람직하게는 약 8 중량% 내지 약 20 중량%의 탄산나트륨을 포함한다.

필수 pH-조절 계는 당해 분야에 공지된 비포스페이트 세제 빌더, 예컨대 다양한 수용성 알칼리 금속, 암모늄 또는 치환된 암모늄 붕산염, 히드록시술포네이트, 폴리아세테이트 및 폴리카르복실레이트로부터 선택되는 기타 임의의 세제 빌더 염에 의해 보충될 수 있다(즉, 경수에서 향상된 분리를 위해). 이러한 물질의 알칼리 금속 염, 특히 나트륨 염이 바람직하다. 다른 수용성, 비-인 유기 빌더도 또한 이들의 격리 특성으로 인하여 사용될 수 있다. 폴리아세테이트 및 폴리카르복실레이트 빌더의 예는 에틸렌디아민 테트라아세트산, 니트릴로트리아세트산, 타르트레이트 모노숙신산, 타르트레이트 디숙신산, 옥시디숙신산, 카르복시메톡시숙신산, 펠리트산의 나트륨, 칼륨, 리튬, 암모늄 및 치환된 암모늄염 및 나트륨 벤젠 폴리카르복실레이트 염이다.

자동 식기세척 세제 조성물은 또한 수용성 실리케이트를 더 포함할 수 있다. 수용성 실리케이트는 자동 식기세척 세제 배합물 조성물의 스폿팅/필름링(spotting/filming) 특성에 나쁜 영향을 주지 않는 정도로 용해성인 실리케이트이다.

실리케이트의 예는 나트륨 메타실리케이트, 보다 일반적으로 알칼리 금속 실리케이트, 특히 약 1.6:1 내지 약 3.2:1의 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 비를 갖는 실리케이트, 및 층상 실리케이트, 예컨대 1987년 5월 12일 H.P.Rieck에게 허여된 미국특허

4,664,839호에 기재된 층상 나트륨 실리케이트이다. NaSKS-6[®]는 핵스트에 의해 시판되는 결정성 층상 실리케이트(흔히 "SKS-6"으로 약칭)이다. 제올라이트 빌더와는 달리, 본 명세서에서 유용한 Na SKS-6 및 기타 수용성 실리케이트는 알루미늄을 함유하지 않는다. NaSKS-6은 $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ 형태의 층상 실리케이트이고 또 DE-A-3,417,649호 및 DE-A-3,742,043호에 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다. SKS-6은 본 명세서에 사용하기에 바람직한 층상 실리케이트이지만, $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (식중, M은 나트륨 또는 수소이고, x는 1.9 내지 4의 수, 바람직하게는 2이고 또 y는 0 내지 20의 수, 바람직하게는 0임)를 갖는 층상 실리케이트도 사용될 수 있다. 핵스트로부터 구입할 수 있는 다양한 층상 실리케이트는 NaSKS-5, NaSKS-7 및 NaSKS-11을 α -, β - 및 γ -형태로 포함한다. 기타 실리케이트, 예컨대 마그네슘 실리케이트도 유용할 수 있는데, 이들은 과립 배합물에서 건조제로서, 산소 표백제에 대한 안정화제로서 및 거품 제어 계의 성분으로서 작용할 수 있다.

본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물에서 특히 유용한 실리케이트는 BRITESIL[®] H20 (PQ 코포레이션 제조) 및 흔히 BRITESIL[®] H24와 같은 과립상 수성 2-비율 실리케이트를 포함하지만, 자동 식기세척 조성물이 액체 형태인 경우 다양한 액체 등급의 실리케이트도 사용될 수 있다. 안전 하한 범위내에서 나트륨 메타실리케이트 또는 수산화나트륨 단독 또는 다른 실리케이트와의 조합물이 소망하는 수준으로 세척 pH를 조정하기 위해 자동식기 세척기에서 사용될 수 있다.

나트륨 벤젠 술포네이트, 나트륨 톨루엔 술포네이트, 나트륨 큐멘 술포네이트와 같은 유화 물질은 더 우수하게 계면활성제를 분산시키기 위해 존재할 수 있다.

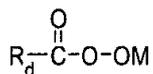
표백 안정한 향수(향에 대해서도 안정); 및 표백 안정한 염료는 또한 적합한 양으로 본 발명의 조성물에 추가될 수 있다. 본 발명의 정신 및 범위와 일치하는 다른 공통되는 세제 성분은 배제되지 않는다.

본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 수 민감성 성분 또는 수성 환경과 함께 반응할 수 있는 성분을 함유할 수 있기 때문에, 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물의 유리 수분 함량을 최저, 예컨대 본 발명의 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물의 7 중량% 이하, 바람직하게는 4중량% 이하로 유지하고 또 물 및 이산화탄소에 실질적으로 불투과성인 포장재를 제공하는 것이 바람직하다. 상기 성분을 각각 공기 및 수분으로부터 보호하기 위해 코팅 수단을 이용할 수 있다.

본 발명에 따른 경질 표면 세정 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 배합물, 보다 바람직하게는 자동 식기세척 세제 배합물은 1 이상의 유기 퍼옥시 산을 포함할 수 있다.

유기 퍼옥시 산으로서는 공지된 퍼옥시 산을 사용할 수 있다. 예컨대, 적어도 1 이상의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 20 개 탄소원자를 알킬 사슬에 갖는 모노- 또는 폴리-퍼옥시 산을 사용할 수 있다. 이들 산의 상응하는 전구체도 사용할 수 있다.

하기 화학식



의 유기 퍼옥시 산도 바람직하다:

식중에서,

M은 수소 또는 양이온을 의미하고,

R_d는 비치환 C₁-C₁₈알킬; 치환된 C₁-C₁₈알킬; 비치환된 아릴; 치환된 아릴; -(C₁-C₆알킬렌)-아릴, 이때 알킬렌 및/또는 알킬 기는 치환될 수 있음; 및 프탈이미도 C₁-C₈알킬렌이며, 이때 프탈이미도 및/또는 알킬렌 기는 치환될 수 있다.

언급된 C₁-C₁₈알킬 라디칼은 일반적으로 예컨대 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 또는 직쇄 또는 측쇄 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸이다.

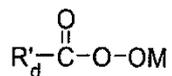
C₁-C₁₂알킬 라디칼, 특히 C₁-C₈알킬 라디칼 및 바람직하게는 C₁-C₄알킬 라디칼이 바람직하다. 언급된 알킬 라디칼은 비치환 또는 예컨대 히드록시, C₁-C₄알콕시, 술포 또는 술포에 의해 치환될 수 있다. 상응하는 비치환 알킬 라디칼이 바람직하다. 메틸 및 에틸, 특히 메틸이 아주 바람직하다.

일반적으로 고려할 수 있는 아릴 라디칼의 예는 비치환 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 술포, 히드록시, 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이다. 바람직한 치환기는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 히드록시이다.

언급할 수 있는 C₁-C₆알킬렌 기는 예컨대 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌 또는 n-부틸렌과 같은 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 라디칼을 포함한다. C₁-C₄알킬렌 기가 바람직하다. 상술한 알킬렌 라디칼은 비치환되거나 또는 예컨대 히드록시 또는 C₁-C₄알콕시에 의해 치환될 수 있다.

양이온 M은 적합한 양이온이거나 또는 이러한 양이온의 혼합물일 수 있다. 일반적으로 고려할 수 있는 양이온의 예는 리튬, 칼륨 및 특히 나트륨과 같은 알칼리 금속 양이온; 마그네슘 및 칼슘과 같은 알칼리 토금속; 및 암모늄 양이온이다. 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨이 바람직하다.

아주 바람직한 유기 퍼옥시 산 및 이들의 염은 하기 화학식이다:



식 중에서,

M은 수소 또는 알칼리 금속이고, 또

R'_d는 비치환 C₁-C₄알킬; 페닐; -C₁-C₂알킬렌-페닐 또는 프탈이미도 C₁-C₈알킬렌임.

CH₃COOOH 및 그의 알칼리 염이 특히 바람직하다.

ε-프탈이미도 퍼옥시 헥산산 및 그의 알칼리 염이 특히 바람직하다.

퍼옥시 산 대신에 퍼옥시 산 전구체 및 H₂O₂ (뿐만 아니라 H₂O₂의 전구체)를 사용할 수 있다. 이러한 전구체는 상응하는 카르복시산 또는 상응하는 카르복시산 무수물 또는 상응하는 카르보닐클로라이드, 또는 아마이드, 또는 에스테르이며, 이들은 과가수분해시 퍼옥시 산을 형성할 수 있다. 이러한 반응은 흔히 공지되어 있다.

본 발명에 따른 고체 배합물의 제조는 어렵지 않으며 예컨대 분무-건조 또는 과립화하는 원칙적으로 공지 방식으로 실시할 수 있으며, 퍼옥시 화합물 및 표백 촉매는 경우에 따라 나중 단계에 개별적으로 추가될 수 있다.

수용액 또는 일부 다른 통상적인 용매를 함유하는 용액 형태의 본 발명에 따른 세정 배합물은 성분들을 함께 단순히 혼합하는 것에 의해 유리하게 제조할 수 있으며, 그대로 또는 용액 형태로 자동 혼합기에 도입될 수 있다.

본 발명에 따른 배합물은 완전한 식기세척 세제형태이거나 또는 다르게는 별개의 표백 첨가제 형태를 취할 수 있다. 후자의 경우, 도자기/조리용구 상의 착색 오염을 제거하기 위해 이들을 식기세척기에서 세척하기 전에 별개 액체로 표백 첨가제가 사용될 수 있다. 표백 첨가제는 무 표백제 세척제 또는 표백제 함유 세척제와 함께 액체로 표백 촉진제로서 사용될 수 있다.

식기세척기 세제 배합물은 예컨대 분말, 과립, 정제 및 액체와 같은 다양한 물리적 형태를 취할 수 있다.

액체 배합물을 사용할 때, 상기 배합물은 배합물의 점도를 증가시켜서 소비자의 관심을 끌기 위해 흔히 사용되는 증점제를 포함할 수 있다. 이러한 증점제의 바람직한 예는 크산탄 검, 셀룰로오스 유도체 및 폴리아크릴산 유도체를 포함한다.

본 발명에 따른 배합물은 바람직하게는 분말 형태, 과립형태 또는 정제 형태 제제이며, 이들은 공지 방식에 의해, 예컨대 열적 스트레스를 견딜 수 있는 성분들을 혼합, 과립화, 로울러-압축 및/또는 분무-건조한 다음 더욱 민감한 성분, 특히 효소, 표백제 및 표백 촉매에서 혼합하는 것을 포함한다.

정제의 이점은 분배의 용이성 및 취급 간편성에 존재한다. 정제는 고품 세제 배합물의 가장 압축된 형태이며 통상 0.9 내지 1.3 kg/리터의 부피 밀도를 갖는다. 신속 용해를 달성하기 위하여, 이러한 정제는 일반적으로 특수한 용해 보조제를 함유한다:

- 거품제로서 탄산염/수소 탄산염/시트르산;
- 봉해제, 예컨대 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스 또는 교차결합된 폴리(N-비닐피롤리돈);
- 신속 용해 물질, 예컨대 아세트산 나트륨(칼륨), 또는 시트르산 나트륨(칼륨);
- 신속 용해, 수용성, 강성 코팅제, 예컨대 디카르복시산.

정제는 용해 보조제의 조합물을 또한 포함할 수 있다.

정제는 또한 폴리에틸렌 글리콜과 같은 정제화 조제를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 정제 형태의 세정 배합물을 제조하기 위하여, 그 과정은 다음과 같다: 모든 성분을 혼합기에서 혼합하고 그 혼합물을 통상의 타정기(tabletting press), 예컨대 장원형 타정기 또는 원형(rotary) 타정기를 이용하여 $200 \cdot 10^5$ Pa 내지 $1500 \cdot 10^5$ Pa 범위의 압축 압력으로 압축한다. 이렇게 하여 아무 문제없이 얻은 정제는 내파괴성이지만 사용 조건하에서 즉각적으로 충분히 용해되며 통상 150N을 초과하는 굴곡강도를 갖는다. 이렇게 제조된 정제는 중량이 15g 내지 40g, 특히 20g 내지 30g이며 직경은 35 mm 내지 40 mm이다.

정제는 또한 2층 또는 다층 정제 형태로 제조될 수 있다. 이것은 민감한 화합물을 서로 분리(예컨대 표백제를 효소로부터 분리하고, 또는 과염을 촉매로부터 분리)시켜 배합물의 안정화를 꾀한다.

800 내지 1000 g/l 범위의 높은 부피 밀도를 갖는 비-분진성, 저장 안정한 부을 수 있는 분말 및/또는 과립 형태의 본 발명에 따른 배합물의 제조는 첫 공정 단계로서 빌더 성분을 1 이상의 액체 혼합 성분과 혼합하여 생성한 프리믹스의 부피 밀도를 증가시키고, 이어 필요한 경우 중간체를 건조시킨 후, 이렇게하여 얻은 프리믹스를 표백 촉매와 같은 다른 배합물 성분과 조합하는 것에 의해 실시할 수 있다.

본 발명은 본 발명에 따른 촉매를 포함하며 분말 형태, 과립형 또는 정제형 식기세척 세제에 혼입하기에 적합한 과립에도 관한 것이다. 이러한 과립은 바람직하게는 다음을 포함한다:

- a) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 40중량%, 특히 1 내지 30 중량%의 1 이상의 화학식(1) 및/또는 (1')의 금속 착물 화합물,
- b) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 10 내지 99중량%, 특히 20 내지 80 중량%의 1 이상의 결합제,

- c) 0 내지 20중량%, 특히 1 내지 20 중량%의 1 이상의 캡슐화 물질,
- d) 0 내지 20 중량%의 1 이상의 추가의 첨가제, 및
- e) 0 내지 20 중량%의 물.

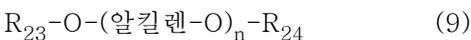
결합제(b)로서 수용성, 분산성 또는 물 유화성 음이온성 분산제, 비이온성 분산제, 중합체 및 왁스를 고려할 수 있다.

사용된 음이온성 분산제는 예컨대 염료, 안료 등에 대한 시중에서 구입할 수 있는 수용성 음이온 분산제이다. 다음 생성물을 고려할 수 있다: 방향족 술폰산 및 포름알데히드의 축합생성물; 방향족 술폰산과 비치환 또는 염소화된 디페닐 또는 디페닐 옥사이드와 경우에 따라 포름알데히드의 축합생성물; (모노-/디-)알킬나프탈렌술포네이트; 중합화된 유기 술폰산의 나트륨염; 중합화된 알킬나프탈렌술폰산의 나트륨염; 중합화된 알킬벤젠술폰산의 나트륨염; 알킬아릴술포네이트; 알킬 폴리글리콜 에테르 술포에이트의 나트륨염; 폴리알킬화 디핵성 아릴술포네이트; 아릴술폰산 및 히드록시아릴술폰산의 메틸렌-결합된 축합생성물; 디알킬술포숙신산의 나트륨염; 알킬 디글리콜 에테르 술포에이트의 나트륨염; 폴리나프탈렌메탄술포네이트의 나트륨염; 리그노술포네이트 또는 옥시리그노술포네이트; 및 헤테로시클릭 폴리술폰산. 특히 적합한 음이온 분산제는 나프탈렌술폰산과 포름알데히드의 축합생성물; 중합화된 유기 술폰산의 나트륨염; (모노-/디-)알킬나프탈렌술포네이트; 폴리알킬화된 다핵성 아릴술포네이트; 중합화된 알킬벤젠술폰산의 나트륨염; 리그노술포네이트; 옥시리그노술포네이트 및 나프탈렌술폰산과 폴리클로로메틸디페닐의 축합생성물이다.

적합한 비이온 분산제는 물에서 유화가능하고, 분산되거나 용해될 수 있는 35°C 이상의 용점을 갖는 화합물, 예컨대 다음 화합물이다:

1. 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방 알코올, 특히 세틸 알코올;
2. 2 내지 80몰의 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드(이때, 에틸렌 옥사이드 단위의 일부는 스티렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 같은 치환된 에폭사이드에 교체될 수 있음)와 고급 불포화 또는 포화 모노알코올, 지방산, 지방 아민 또는 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방아미드 또는 벤질 알코올, 페닐 페놀, 벤질 페놀 또는 알킬 페놀(이때 알킬 라디칼은 4개 이상의 탄소원자를 가짐)과의 부가 생성물;
3. 알킬렌 옥사이드, 특히 프로필렌 옥사이드, 축합 생성물(블록 중합체);
4. 디아민, 특히 에틸디아민과의 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 부가생성물;
5. 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방산 및 1 이상의 히드록시-저급 알킬 또는 저급 알콕시-저급 알킬 기를 갖는 1급 또는 2급 아민의 반응생성물, 또는 이러한 히드록시알킬-함유 반응 생성물의 알킬렌 옥사이드 부가반응 생성물;
6. 장쇄 에스테르기를 갖는 소르비탄 에스테르, 또는 4 내지 10개 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트와 같은 에폭시화된 소르비탄 에스테르 또는 4 내지 20개 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레에이트;
7. 프로필렌 옥사이드와 3 내지 6개 탄소원자를 갖는 3가 내지 6가 지방족 알코올, 예컨대 글리세롤 또는 펜타에리트리톨의 부가 생성물; 및
8. 3 내지 30몰의 에틸렌 옥사이드 및 3 내지 30몰의 프로필렌 옥사이드와 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방족 모노알코올의 부가생성물과 같은 지방 알코올 폴리글리콜 혼합된 에테르.

특히 적합한 비이온성 분산제는 하기 화학식(9)의 계면활성제이다:



식중에서,

R₂₃은 C₈-C₂₂알킬 또는 C₈-C₁₈알케닐이고,

R₂₄는 수소; C₁-C₄알킬; 6개 이상의 탄소원자를 갖는 시클로지방족 라디칼; 또는 벤질이며,

"알킬렌"은 2 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬렌 라디칼이고, 또

n은 1 내지 60의 수임.

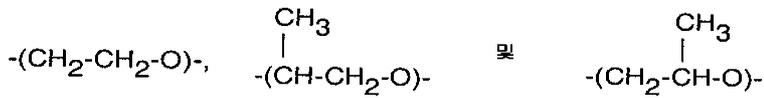
화학식(9)중의 치환기 R₂₃ 및 R₂₄는 유리하게는 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 불포화 또는 바람직하게는 포화된 지방족 모노알코올의 탄화수소 라디칼이다. 탄화수소 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. R₂₃ 및 R₂₄는 서로 독립적으로 바람직하게는 9 내지 14개 탄소원자를 갖는 다른 알킬 라디칼이다.

고려할 수 있는 지방족 포화 모노알코올은 천연 알코올, 예컨대 라우릴 알코올, 미리스틸 알코올, 세틸 알코올 또는 스테아릴 알코올, 및 합성 알코올, 예컨대 2-에틸헥산올, 1,1,3,3-테트라메틸부탄올, 옥탄-2-올, 이소노닐 알코올, 트리메틸헥산올, 트리메틸노닐 알코올, 데카놀, C₉-C₁₁옥소-알코올, 트리데실 알코올, 이소트리데실 알코올 및 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 직쇄 일급 알코올(Alfols)이다. 이러한 Alfols의 예는 Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) 및 Alfol (16-18)이다. ("Alfol"은 Sasol Limited의 등록상표명임).

불포화 지방족 모노알코올은 예컨대 도데세닐 알코올, 헥사데세닐 알코올 및 올레일 알코올이다.

알코올 라디칼은 단독으로 또는 2 이상의 성분의 혼합물 형태로 존재할 수 있고, 예컨대 콩 지방산, 야자 알곡 지방산 또는 동물수지 오일로부터 유도되는 알킬 및/또는 알케닐 기의 혼합물일 수 있다.

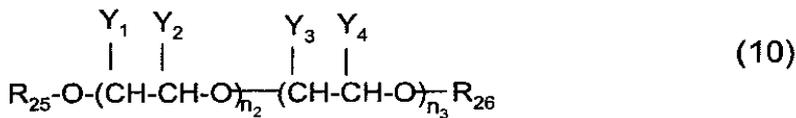
(알킬렌-O) 사슬은 바람직하게는 다음 화학식



의 2가 라디칼이다.

시클로지방족 라디칼의 예는 시클로헥틸, 시클로옥틸 및 바람직하게는 시클로헥실을 포함한다.

고려할 수 있는 비이온성 분산제는 바람직하게는 하기 화학식(10)의 계면활성제이다:



식중에서,

R₂₅는 C₈-C₂₂알킬이고,

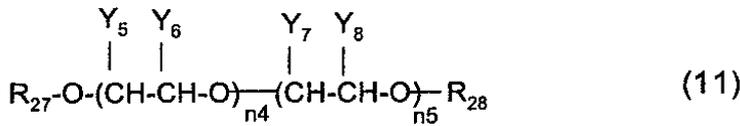
R₂₆은 수소 또는 C₁-C₄알킬이며,

Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄는 서로 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고,

n₂는 0 내지 8의 수이며, 또

n_3 은 2 내지 40의 수임.

다른 중요한 비이온성 분산제는 하기 화학식(11)에 상응한다:



식중에서,

R_{27} 은 C_9 - C_{14} 알킬이고,

R_{28} 은 C_1 - C_4 알킬이며,

Y_5, Y_6, Y_7 및 Y_8 은 서로 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이며, 라디칼 Y_5, Y_6 중의 하나 및 라디칼 Y_7, Y_8 중의 하나는 언제나 수소이고; 또

n_4 및 n_5 는 서로 독립적으로 4 내지 8의 정수임.

화학식(9) 내지 (11)의 비이온성 분산제는 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 예컨대, 고려할 수 있는 계면활성제 혼합물로서는 화학식(9)의 비-말단 기-종결 지방 알코올 에톡실레이트, 즉 R_{23} 은 C_8 - C_{22} 알킬이고, R_{24} 는 수소이며, 또 알킬렌-O 사슬은 라디칼 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 인 화학식(9)의 화합물 및 화학식(11)의 말단 기-종결 지방 알코올 에톡실레이트이다.

화학식(9), (10) 및 (11)의 비이온성 분산제의 예는 C_{10} - C_{13} 지방 알코올, 예컨대 C_{13} 옥소-알코올과 3 내지 10몰의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드의 반응 생성물 및 1몰의 C_{13} 지방 알코올과 6몰의 에틸렌 옥사이드 및 1몰의 부틸렌 옥사이드의 반응 생성물을 포함하며, 상기 부가반응 생성물은 각각 C_1 - C_4 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 부틸에 의해 말단기-종결될 수 있다.

이러한 분산제는 단일하게 사용되거나 또는 2 이상의 분산제의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

음이온 또는 비이온성 분산제를 추가하는 이외에, 본 발명에 따른 과립은 수용성 유기 중합체를 결합체로서 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 단일하게 사용되거나 또는 2 이상의 중합체의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

고려할 수 있는 수용성 중합체는 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 공중합체, 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피리딘-N-옥사이드, 비닐피롤리돈과 장쇄 α -올레핀의 공중합체, 비닐피롤리돈과 비닐이미다졸의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드의 공중합체, 비닐 피롤리돈 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4급화된 공중합체, 비닐카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼중합체, 비닐피롤리돈 및 메타크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프로락탐/비닐 피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼중합체, 스티렌 및 아크릴산의 공중합체, 폴리카르복시산, 폴리아크릴아미드, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 말레산과 불포화 탄화수소의 공중합체 및 상술한 중합체의 혼합된 중합 생성물이다.

이들 유기 중합체중에서, 특히 중요한 것은 폴리에틸렌 글리콜, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 폴리아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트이다.

적합한 수-유화성 또는 수-분산성 결합체는 파라핀 왁스를 포함한다.

캡슐화 물질(c)은 특히 수용성 및 수분산성 중합체 및 왁스를 포함한다. 이들 물질 중에서, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 폴리아크릴레이트, 파라핀, 지방산, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트이다.

고려될 수 있는 다른 첨가제(d)는 예컨대 습윤제, 먼지 제거제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 및 용해 촉진제, 광학증백제 및 격리제이다.

본 발명에 따른 과립의 제조는,

a) 용액 또는 현탁액으로부터 개시된 다음 건조/성형 단계를 거치거나; 또는

b) 용융물 중의 활성성분의 현탁액으로부터 개시된 다음 성형 및 고화 처리될 수 있다.

a) 무엇보다도 음이온성 또는 비이온성 분산제 및/또는 중합체 및 경우에 따라 다른 첨가제는 물에 용해되며 필요한 경우 가열에 의해 균일 용액이 얻어질 때 가지 교반한다. 생성한 수용액에 본 발명에 따른 촉매를 용해 또는 현탁시킨다. 용액의 고형분 함량은 용액의 전체 중량을 기준하여 30중량% 이상, 특히 40 내지 50 중량%이어야 한다. 용액의 점도는 바람직하게는 200 mPas 미만(20°C에서)이다.

이렇게 하여 제조된 본 발명에 따른 촉매를 포함하는 수용액은 건조 단계를 거치며, 이때 잔류량을 제외한 모든 물이 제거되고, 고형 입자(과립)가 동시에 형성된다. 공지 방법은 수용액으로부터 과립을 제조하기에 적합하다. 원칙적으로, 연속 방법 및 불연속 방법이 적합하다. 연속 방법이 바람직하고, 특히 분무 건조 및 유동층상 과립 공정이 바람직하다.

특히 적합한 것은 활성성분이 순환 열풍에 의해 챔버에 분무되는 분무-건조 공정이다. 용액의 원자화는 예컨대 일차 또는 이차 노즐을 사용하여 실시되거나 신속하게 회전하는 디스크의 방사 효과에 의해 생긴다. 입자 크기를 증가시키기 위해, 분무-건조 공정은 유동층상중에 고형 핵을 갖는 액체 입자의 부가적 응집과 조합되어 챔버의 내부 부분을 형성한다(소위 유체 분무). 통상의 분무 건조법에 의해 얻은 미립자(<100 μm)는 폐가스 유동으로부터 분리된 후 필요에 따라 추가의 처리 없이, 활성성분의 액체 방울에 의한 응집을 위한 분무 건조기의 원자화의 원자화 콘에 직접적으로 핵으로 제공된다.

과립화 공정중에, 물은 본 발명에 따른 촉매, 결합제 및 추가의 첨가제를 포함하는 용액으로부터 즉각적으로 제거될 수 있다. 원자화 콘에서 방울의 응집 형성 또는 고형 입자를 갖는 방울의 응집이 생기게 하는 것이 목적이다.

필요한 경우, 분무 건조기에서 형성된 과립은 연속 공정으로, 예컨대 체질 공정에 의해 제거된다. 미립자 및 대형 입자는 상기 공정에 직접 재이용되거나(재용해됨없이) 또는 액체 활성 성분 제제에 용해된 다음 다시 과립화된다.

a)에 다른 다른 제조방법은 중합체를 물과 혼합한 다음 촉매를 상기 중합체 용액에 용해/현탁시켜 수성 상을 형성하는 방법으로, 본 발명에 따른 촉매는 상기 상에 균일하게 분포된다. 동시에 또는 이어서, 상기 수성 상은 안정한 분산액이 형성되도록 분산 안정화제 존재하에서 수-불혼화성 액체에 분산된다. 이어 증류에 의해 분산액으로부터 물을 제거하여 실질적으로 건조 입자를 형성한다. 이들 입자에서, 촉매는 중합체 매트릭스에 균일하게 분포된다.

본 발명에 따른 과립은 마모에 내성이고, 분진이 적고 부울 수 있고 측량이 용이하다. 이들은 세제 제제와 같은 제제에 본 발명에 따른 촉매의 소망하는 농도로 직접 부가될 수 있다.

세제에서 착색된 외관의 과립을 억제하려는 경우, 이것은 예컨대 과립을 백색의 용융성 물질("수용해성 왁스")에 끼워넣거나 또는 백색 안료(예컨대 TiO₂)를 과립 제제에 부가하거나, 또는 바람직하게는 캡슐의 마스킹 효과를 강화시키기 위하여 용융물에 부가되는 백색 고체인 EP-A-0 323 407에 기재된 바와 같은 수용성 왁스로 구성된 용융물에서 상기 과립을 캡슐화하는 것에 의해 달성할 수 있다.

b) 본 발명에 따른 촉매는 용융 과립화하기 전에 별도의 단계로 건조되며 또 필요에 따라서 분쇄기에서 건조 분쇄되어 모든 고형분 입자는 <50 μm 크기이다. 상기 건조는 패들 건조기, 진공 캐비닛 또는 냉동건조기와 같은 목적에 통상적인 장치에서 실시한다.

미립자 촉매는 용융 담체 물질에 현탁되고 균질화된다. 소망하는 과립은 용융물의 동시 고화에 의해 성형 단계에서 현탁액으로 부터 제조한다. 적합한 용융-과립화 공정의 선택은 소망하는 과립 크기에 따라서 실시한다. 원칙적으로, 0.1 내지 4 mm의 입자 크기의 과립을 제조하기 위해 사용될 수 있는 임의 방법이 적합하다. 이러한 방법은 방울 공정(냉각 벨트상에서 고화 또는 차가운 공기중에서 자유 낙하), 용융 프릴링(냉각 매질 가스/액체) 및 연속 단계에 의한 플레이크 형성이며, 과립화 장치는 연속적으로 또는 불연속적으로 작동한다.

세제에서 용융물로 부터 제조된 과립의 착색 외관을 억제하려는 경우, 촉매 이외에 용융물에 백색 또는 착색 안료를 현탁시켜서 고화후 소망하는 착색 외관을 과립에 부여한다(예컨대 이산화티탄).

소망하는 경우, 과립은 캡슐화 물질로 피복되거나 또는 캡슐화될 수 있다. 캡슐화에 고려될 수 있는 방법은 통상적인 방법 및 예컨대 EP-A-0 323 407호에 기재된 바와 같은 수용성 왁스로 구성된 용융물에 의해 과립을 캡슐화하는 방법, 코아세르베이션, 착물 코아세르베이션 및 표면 중합반응을 포함한다.

캡슐화 물질(c)은 예컨대 수용성, 수분산성 또는 수유화성 중합체 및 왁스를 포함한다.

추가적 첨가제(d)로서 예컨대 습윤제, 먼지 제거제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료 및 용해 촉진제, 형광증백제 및 격리제를 고려할 수 있다.

식기 및 조리용구를 세정하기 위한 본 발명에 따른 배합물은 가정용 식기세척기 및 공업용 세척기에서 모두 사용될 수 있다. 이들은 손으로 또는 적합한 측량 장치를 이용하여 부가될 수 있다. 세정액으로 사용되는 농도는 일반적으로 1 내지 8 g/l, 바람직하게는 2 내지 5 g/l이다.

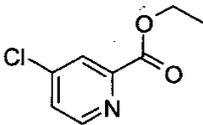
기계 세척 프로그램은 일반적으로 세정 주기 후 깨끗한 물로 중간에 행구는 주기 및 통상의 행굼제를 사용하여 최종 행구는 작업을 다수 반복하여서 완성된다. 본 발명에 따른 배합물의 사용은 건조 후 완전히 깨끗한 식기 및 조리용구에서 위생 관점에서 우수하다.

실시예

이하의 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위해서이며 본 발명을 제한하지 않는다. 부 및 %는 특별히 지시하지 않는 한 중량에 관한 것이다. 온도는 특별히 나타내지 않는 한 ℃ 이다.

피리미딘 유형의 화합물의 합성

실시예 1: 4-클로로피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르



a) 단계 1:

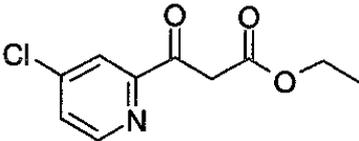
10.0 ml(0.130 몰)의 N,N-디메틸포름아미드를 40℃에서 교반하면서 295 ml (4.06 몰)의 염화티오닐에 적가하였다. 이어, 30분간에 걸쳐, 100 g(0.812 몰)의 피콜린산을 부가하였다. 그 혼합물을 조심스럽게 70℃로 가열하고 그 온도에서 24 시간 동안 교반한 다음 형성된 가스를 수산화나트륨 용액이 든 세척병을 통하여 제거하였다. 각각 100 ml의 톨루엔을 사용하여 농축 및 공중발을 3회 실시하였다; 생성물을 상기 용매를 사용하여 440 ml로 희석시키고, 그 용액을 120 ml의 무수 에탄올과 120 ml의 톨루엔의 혼합물에 도입하였다. 그 혼합물을 농축시켜 약 1/2 부피로 만들고, 4℃로 냉각시키며 흡입하에서 여과하고 톨루엔으로 세척하였다. 4-클로로피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르 히드록로라이드를 베이지색 흡습성 분말 형태로 얻었다.

b) 단계 2:

단계 1에서 얻은 히드로클로라이드를 300 ml의 아세트산 에틸 및 200ml의 탈이온수에 용해시키고 4N 수산화나트륨 용액으로 중화시켰다. 상들을 분리한 후, 200 ml의 아세트산 에틸을 각각 사용하여 2회 추출하였다. 유기 상을 모으고, 황산 나트륨 상에서 건조시키며 여과하고 농축시켰다. 4-클로로피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르를 갈색 오일 형태로 얻으며, 필요에 따라 증류에 의해 정제하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.56 (d, J=5.0 Hz, 1H); 8.03 (d, J=1.8 Hz, 1H); 7.39 (dd, J=5.4, 1.8 Hz, 1H); 4.39 (q, J=7.0 Hz, 2H); 1.35 (t, 3 H, J=7.0 Hz).

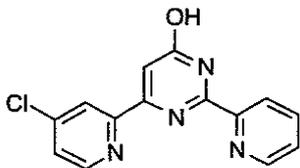
실시에 2: 3-(4-클로로피리딘-2-일)-3-옥소프로피온산 에틸 에스테르



질소 분위기하, 4g(파라핀 오일 중의 약 60% 분산액, 약 100 밀리몰)의 수소화 나트륨을 60ml n-헥산으로 각각 2회 세척한 다음 400ml의 무수 테트라히드로푸란을 부가하였다. 그 혼합물을 50°C로 가열하고, 2시간에 걸쳐서 60 ml의 무수 테트라히드로푸란에 13.36 g(72밀리몰)의 4-클로로피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르 및 10.04 g(114 밀리몰)의 아세트산 에틸을 용해시킨 용액을 적가하고, 그 동안 혼합물은 급격하게 비등하기 시작한다. 발열 반응이 그친 후, 실온에서 12시간 동안 교반하여 반응을 완료하였다. 황색 현탁액을 400ml의 빙수에 붓고 15% 염산으로 중화시킨 다음 용액의 부피를 반으로 농축시켰다. 이어 200 ml의 아세트산 에틸을 각각 사용하여 2회 추출하고 유기 추출물을 모으며 건조하고(황산 나트륨) 여과하여 농축시켰다. 14.5 g의 3-(4-클로로피리딘-2-일)-3-옥소프로피온산 에틸 에스테르를 얻은 갈색 오일 형태로 얻으며, 이것을 추가의 정제없이 다음 합성에 사용하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): [12.33 (s, 1H, 예닐)]; 8.53 (d, J=5.4 Hz, 1H) [8.48 (d, J=5.4 Hz, 1H, 예닐)]; 8.02 (d, J=2.3 Hz, 1H) [7.88 (d, J=1.8 Hz, 1H, 예닐)]; 7.49-7.44 (qm, 2 H) [7.35-7.30 (qm, 1H, 예닐)]; [6.31 (s, 1H, 예닐)]; 4.19-4.11 (m, 4H) [4.29-4.22 (qm, 2H, 예닐)]; 1.24-1.17 (tm, 3H) [1.33-1.27 (tm, 3H, 예닐)].

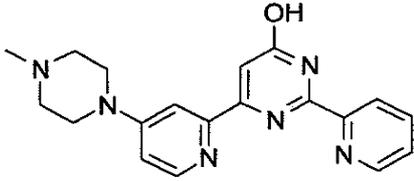
실시에 3: 6-(4-클로로피리딘-2-일)-2-피리딘-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM1)



13.15g(58 밀리몰)의 3-(4-클로로피리딘-2-일)-3-옥소프로피온산 에틸 에스테르를 400ml 에탄올에 용해시키고, 9.10g(58 밀리몰)의 2-아미노피리딘 히드로클로라이드를 부가하였다. 14.44 ml의 4N 수산화나트륨 용액을 부가한 후, 환류를 7시간 실시하였다. 그 혼합물을 냉각시키고 원래 부피의 1/5로 농축시켰다. 조 생성물을 여과하고 메탄올로부터 재결정시켜 6-(4-클로로피리딘-2-일)-2-피리딘-2-일-피리미딘-4-올을 베이지색 침상 형태로 얻었다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 12.33 (br s, 1H); 8.76 (d, J=4.5 Hz, 1H); 8.69 (d, J=5.4 Hz, 1H); 8.62 (d, J=7.7 Hz, 1H); 8.50 (d, J=1.8 Hz, 1H); 8.15-8.03 (tm, 1H); 7.75-7.63 (m, 2H); 7.25 (s, 1H).

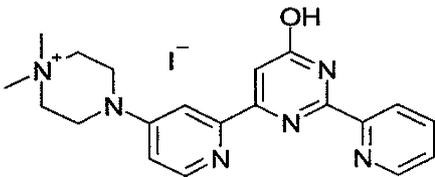
실시에 4: 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리딘-2-일]-2-피리딘-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM2)



50 ml의 2-메틸-2-부탄올 중의 3.51 g(12.3 밀리몰)의 6-(4-클로로피리드-2-일)-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올, 27.4 ml(303 밀리몰, 20 당량, 30.38g)의 1-메틸-피페라진 및 84 mg (0.05 밀리몰, 0.05 당량)의 염화아연(II)의 혼합물을 22 시간 동안 환류시키고 회전 증발기를 이용하여 농축 건조시켰다. 50 ml의 물을 부가하고, 3.6 g의 EDTA를 부가하며 희석 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH를 9로 조정하였다. 150 ml의 클로로포름을 각각 사용하여 3회 추출하고, 유기 추출물을 모으고 건조시켰다(황산 나트륨). 회전 증발기를 사용하여 농축시키고 조 생성물을 톨루엔으로부터 재결정화하였다. 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올을 백색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 10.99 (br s, 1H); 8.56 (d, J=4.1 Hz, 1H); 8.44 (d, J=7.7 Hz, 1H); 8.25 (d, J=5.9 Hz, 1H); 7.91-7.81 (tm, 1H); 7.78 (s, 1H); 7.48-7.33 (tm, 1H); 6.66-6.56 (m, 1H); 3.39 (t, J=5.0 Hz, 4H); 2.53 (t, J=5.0 Hz, 4H); 2.30 (s, 3H).

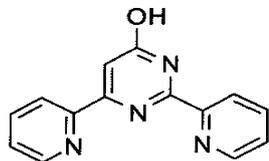
실시예 5: 요오드화 메틸을 사용하여 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올을 4급화하여 리간드 PM3 형성



417mg(2.94 밀리몰, 0.98당량)의 요오드화 메틸을, 20ml 아세토니트릴에 1.045 g(3 밀리몰)의 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올을 현탁시킨 현탁액에 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 14시간 동안 교반한 다음 10분간 60℃로 가열하고 냉각시킨 다음 생성한 4급화된 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올을 백색 분말 형태로 여과하였다.

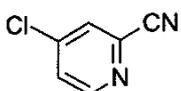
¹H-NMR (360 MHz, D₂O): 8.33 (d, J=4.5 Hz, 1H); 7.73-7.64 (m, 1H); 7.64-7.56 (m, 1H); 7.42-7.31 (m, 2H); 6.78 (d, 2.3 Hz, 1H); 6.33 (s, 1H); 6.31-6.26 (m, 1H).

실시예 6: 2,6-디(2-피리딜)-4-피리미딘올 (리간드 PM4)(Bionet, 오더 번호 11G-917로부터 입수)



ESI-MS: m/z = 251 [M+H]⁺.

실시예 7: 4-클로로-2-시아노피리딘



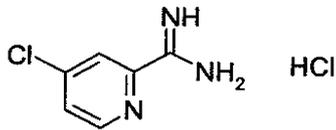
5.0 ml(0.16 당량)의 N,N-디메틸포름아미드를 40℃에서 교반하면서 150 ml (2.06 몰)의 염화티오닐에 적가하였다. 이어, 30분간에 걸쳐, 50 g(0.406 몰)의 피콜린산을 부가하였다. 그 혼합물을 조심스럽게 70℃로 가열하고 그 온도에서 24

시간 동안 교반한 다음 형성된 가스를 수산화나트륨 용액이 든 세척병을 통하여 제거하였다. 각각 50 ml의 톨루엔을 사용하여 농축 및 공증발을 3회 실시하였다; 300 ml의 디에틸 에테르를 상기 얻은 산 클로라이드-히드로클로라이드에 부가하였다. 이 혼합물을 빙/수 조를 이용하여 0℃로 냉각시키며 250 ml의 25% 수산화 암모늄 용액을 조심스럽게 부가하였다. 이 혼합물을 실온으로 가온시키며 16시간 동안 교반하여 반응을 완료하였다. 여과를 실시하고 여과 잔류물을 400 ml 클로로포름에서 비등시켜 2차 생성물을 제거하고 350 ml 메탄올로부터 재결정화시켰다. 4-클로로-2-피롤린산 아미드를 황색 고체 형태로 얻으며, 이것은 추가의 정제없이 반응될 수 있다.

이렇게하여 얻은 아미드 31.3 g(0.2 몰)을 490 ml의 디클로로메탄에 현탁시키고 얼음/수조를 이용하여 0℃로 냉각시켰다. 46.5 ml의 N,N-디메틸포름아미드를 부가한 후, 36.7 ml의 옥시염화인을 20분간에 걸쳐 적가하고 온도를 유지시키고 교반을 6시간 동안 냉각하면서 실시하였다. 100 ml의 물을 부가하고 그 혼합물을 4N 수산화 나트륨 용액으로 중화시키고 실온에서 철야로 교반하였다. 유기 용매는 회전 증발기 상에서 제거하고 수성 상은 250 ml 클로로포름을 각각 사용하여 3회 추출하였다. 조 생성물을 고진공하에서 농축 및 건조시킨 후, 70 내지 90℃ 및 0.2 밀리바아에서 승화를 실시하여 4-클로로-2-시아노피리딘을 황색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.64 (d, 5.0 Hz, 1H); 7.72 (d, J=1.8 Hz, 1H); 7.56 (dd, J=5.0, 1.8 Hz, 1H).

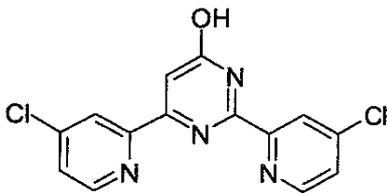
실시예 8: 2-아미디노-4-클로로피리딘 히드로클로라이드



40 ml의 메탄올 중의 6.93 g(50밀리몰)의 4-클로로-2-시아노피리딘을 1시간 동안 0.27 g(5 밀리몰)의 메톡시화나트륨과 처리하였다. 3.00 g(56밀리몰)의 염화암모늄을 부가한 후, 환류를 2시간 동안 실시하였다. 휘발성 성분을 진공에서 제거하였다. 2-아미디노-4-클로로피리딘 히드로클로라이드는 더 이상 정제없이 반응할 수 있다.

¹H-NMR (360 MHz, D₂O): 8.61-8.57 (dm, 1H); 8.05 (s, 1H); 7.77-7.80 (m, 2H).

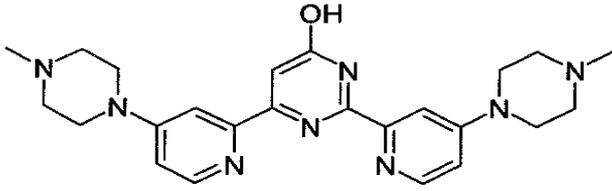
실시예 9: 2,6-비스(4-클로로피리드-2-일)-피리미딘-4-올 (리간드 PM5)



2-아미디노피리딘 히드로클로라이드 대신 실시예 8의 2-아미디노-4-클로로피리딘 히드로클로라이드를 사용한 이외에는 실시예 3에서 6-(4-클로로피리드-2-일)-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM1)의 경우에서 기재된 바와 같은 과정을 반복하였다. DMSO로부터 재결정화시킨 후, 2,6-비스(4-클로로피리드-2-일)-피리미딘-4-올 (리간드 PM5)를 무색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 12.53 (br s, 1H); 8.74 (d, J=5.0 Hz, 1H); 8.74 (s, 1H); 8.71 (d, J=5.0 Hz, 1H); 8.64 (d, J=2.3 Hz, 1H); 7.83 (dd, J=5.0, 2.3 Hz, 1H); 7.71 (dd, J=5.0, 2.3 Hz, 1H); 7.30 (s, 1H).

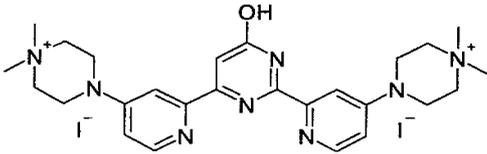
실시예 10: 2,6-비스[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리미딘-4-올 (리간드 PM6)



1.16 g(3.62밀리몰)의 2,6-비스(4-클로로피리드-2-일)-피리미딘-4-올, 8.04 ml (72밀리몰)의 N-메틸피페라진, 25 mg의 염화아연(II) 및 36 ml의 2-메틸-2-부탄올을 16시간 동안 환류시키고, 냉각시키며 여과하고 2-프로판올로부터 재결정화시켰다. 2,6-비스[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리미딘-4-올을 황색 고체 형태로 얻었다.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 11.92 (br s, 1H); 8.31 (d, J=5.9 Hz, 1H); 8.30 (d, J=5.9 Hz, 1H); 7.94 (br s, 2H); 7.16 (s, 1H); 7.08 (dd, J=6.3, 2.7 Hz, 1H); 6.95 (dd, J=6.3, 2.7 Hz, 1H); 3.52-3.41 (m, 8H); 2.54-2.49 (m, 4H); 2.48-2.43 (m, 4H); 2.24 (s, 6H).

실시예 11: 2,6-비스[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리미딘-4-올(리간드 PM6)을 요오드화 메틸을 사용하여 4급화시켜 리간드 PM7을 형성

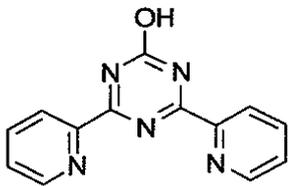


0.12 ml(1.84 밀리몰)의 요오드화메틸을 18ml 아세트니트릴 중의 실시예 10으로부터의 411 mg (0.92 밀리몰)의 2,6-비스[4-(4-메틸피페라진-1-일)-피리드-2-일]-피리미딘-4-올에 부가하였다. 그 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반하고 여과하며 그 잔류물을 클로로포름으로 세척하였다. 4급화된 리간드 PM7을 무색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, D₂O): 8.25 (d, J=6.3 Hz, 1H); 8.19 (d, J=5.9 Hz, 1H); 7.78 (d, J=2.7 Hz, 1H); 7.50 (d, J=2.3 Hz, J=1H); 7.05 (dd, J=6.3 Hz, 2.7 Hz, 1H); 6.92 (dd, J=5.9 Hz, 2.3 Hz, 1H); 6.89 (s, 1H); 3.88-3.83 (tm, 4H); 3.81-3.76 (tm, 4H); 3.66-3.61 (m, 8H); 2.30 (s, 3H); 2.28 (s, 3H).

트리아진 유형의 화합물의 합성

실시예 12: 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-올 (리간드 TZ1)

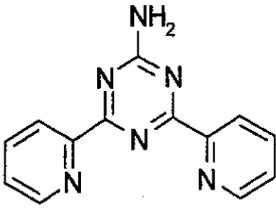


1.0 g(파라핀 용일 중의 약 60% 분산액, 약 25밀리몰)의 수소화나트륨을 일부분씩 100 ml 디메틸 술폭사이드 중의 5.21 g(50 밀리몰)의 2-시아노피리딘 및 1.50g(25밀리몰)의 우레아가 용해된 용액에 부가하였다. 생성한 현탁액을 실온에서 3 시간 동안 유지시킨 다음 75°C에서 23시간 동안 가열하고 냉각시키고 100 ml의 빙수에 부었다. 그 혼합물을 2N 황산을 사용하여 중화시키고 조 생성물을 여과하고 55 ml의 메탄올로부터 재결정화시켜 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-올을 백색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CD₃OD): 8.68-8.6 (m, 4H); 7.95 (ddd, J=7.7,7.7,1.8 Hz, 2H); 7.50 (ddd, J=7.7,4.5,1.4 Hz, 2H).

실시예 13: 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-일아민 (리간드 TZ2)

F.H. Case et al., J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906에 따른 합성



1.0 g(파라핀 오일 중의 약 60% 분산액, 약 25 밀리몰)의 수소화나트륨을 일부분씩 100 ml의 디메틸 술폭사이드 중의 5.21 g(50밀리몰)의 2-시아노피리딘 및 2.39 g(25 밀리몰)의 구아니딘 히드로클로라이드의 혼합물에 추가하였다. 실온에서 2시간 동안 교반을 실시한 다음 75℃에서 23시간 동안 교반하였다. 그 혼합물을 냉각시키고 100 ml의 빙수에 부은 다음 여과하여 진공에서 건조시킨 후 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-일아민을 백색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 8.82-8.73 (md, 2H); 8.44 (d, J=8.1 Hz, 2H); 8.10-7.95 (tm, 2H); 7.90 (br s, 2H); 7.64-7.55 (m, 2H).

금속 착물의 합성

실시예 14: 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM2)의 망간 착물

503 mg (2.5 밀리몰)의 염화망간 4수염을 200 ml의 물 중의 886 mg(2.5 밀리몰)의 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올이 용해된 용액에 추가하였다. 이 용액을 냉동건조시켰다.

C₁₉H₂₀Cl₂MnN₆O x 2.92 H₂O, 황색 고체.

계산치: **C 43.32 H 4.94 N 15.95 Cl 13.46 Mn 10.43 H₂O 9.98**

실측치: **C 43.10 H 4.95 N 16.03 Cl 13.29 Mn 10.4 H₂O 9.99**

실시예 15: 4급화된 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM3)의 망간 착물

119 mg (0.6 밀리몰)의 염화망간 4수염을 200 ml의 물 중의 294 mg(0.6 밀리몰)의 4급화된 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올이 용해된 용액에 추가하였다. 이 용액을 냉동건조시켰다.

C₂₀H₂₃Cl₂MnN₆O x 3.75 H₂O, 황색고체

계산치: **C 35.13 H 4.50 N 12.29 Cl 10.37 Mn 8.03 H₂O 9.88**

실측치: **C 35.38 H 5.00 N 12.39 Cl 10.70 Mn 7.99 H₂O 9.87**

적용 실시예

적용실시예 1:

IKW 방법(IKW-Arbeitskreis Maschienspulmittel, "Methoden zur Bestimmung der REinigungsleistung von maschiennellen Geschirrspulmitteln (Part A and B)", SOFW, 11+ 14, 1998)에 따라 차-얼룩진 컵을 제조하였다. 차 얼

룩진 컵에, 44 mM 과산화수소 및 20 μ M 촉매를 함유하는 탄산염 완충액(pH 9.6)을 채웠다. 15분 후 용액을 제거하고, 컵을 물로 헹구었다. 차 퇴적물의 제거는 0(= 변화없음, 아주 강한 침착) 내지 10(= 침착 없음)의 척도로 목적 평가하였다. 촉매를 갖지 않는 대조 실험에서 4등급을 관찰하였다. 본 발명에 따른 촉매의 존재하에서 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1:

리간드를 갖는 Mn(II) 착물	등급
PM 2	7
PM 3	7,5
PM 4	7
PM 6	8,5
PM 7	7,1

표 1은 본 발명에 따른 촉매 존재하에서 등급이 대조 값보다 현저히 우수하다는 것을 나타낸다.

적용 실시예 2:

차 얼룩진 컵을 적용 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 컵을 자동 식기세척기에서 50°C, 경수(20°gH)를 이용하여 세척하였다. 각 세정 프로그램에서 10개의 차-얼룩진 컵을 세정하였다. 세척기는 IKW 방법에 기재된 바와 같이 밸러스트로서 20개의 깨끗한 접시와 50g의 음식 혼합물을 함유하였다. 6% 과탄산나트륨 및 2% TAED를 함유하는 20g의 시트레이트 계 배합물을 식기세척 세제로서 사용하였다. 세척 작업 후, 차 퇴적물의 제거는 0(= 변화없음, 아주 강한 침착) 내지 10(= 침착 없음)의 척도로 목적 평가하였다. 촉매없이 4.5 등급의 세정 등급을 얻었다. 1.8 μM 리간드 PM6의 Mn 착물을 부가하면 5.0 등급으로 증가하였다.

적용 실시예 3

차 얼룩진 컵을 적용 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 컵을 자동 식기세척기에서 45°C, 경수(20°gH)를 이용하여 세척하였다. 각 세정 프로그램에서 10개의 차 얼룩진 컵을 세정하였다. 세척기는 IKW 방법에 기재된 바와 같이 밸러스트로서 20개의 깨끗한 접시와 50g의 음식 혼합물을 함유하였다. 13% 과탄산나트륨을 함유하는 20g의 포스페이트 계 배합물을 식기세척 세제로서 사용하였다. 촉매 농도는 75 내지 100 ppm Mn (베이스 배합물에 대하여)이었다. 세정 작업 후, 차 퇴적물의 제거는 0(= 변화없음, 아주 강한 침착) 내지 10(= 침착 없음)의 척도로 목적 평가하였다. 촉매없이 5.8 등급의 세정 등급을 얻었다. 본 발명에 따른 촉매의 존재하에서 결과를 하기 표 2에 요약하였다.

표 2:

촉매	Mn 함량 ppm	등급
실시예 14의 Mn 착물	100	6,7
리간드 PM 7의 Mn 착물	100	7
실시예 14의 Mn 착물	75	6,3
리간드PM 6의 Mn 착물	75	6,5
리간드PM 4의 Mn 착물	75	7

표 2는 본 발명의 촉매 존재하에서 등급이 참고값보다 훨씬 더 우수하다는 것을 나타낸다.

적용 실시예 4:

차 얼룩진 컵을 적용 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 컵을 자동 식기세척기에서 50℃, 경수(20°gH)를 이용하여 세척하였다. 각 세정 프로그램에서 10개의 차 얼룩진 컵을 세정하였다. 세척기는 IKW 방법에 기재된 바와 같이 벨러스트로서 20개의 깨끗한 접시와 50g의 음식 혼합물을 함유하였다. 1.5 g 탄산나트륨과 10g의 중탄산나트륨의 혼합물을 식기세척 세제로서 사용하였다. 2.6 g의 과탄산 나트륨 및 1.2 g TAED를 염기성 표백 계로서 부가하였다. 촉매 농도는 1.8 내지 3.6 μM 이었다. 세정 작업 후, 차 퇴적물의 제거는 0(= 변화없음, 아주 강한 침착) 내지 10(= 침착 없음)의 척도로 목적 평가하였다. 촉매없이 4.8 등급의 세정 등급을 얻었다. 본 발명에 따른 촉매의 존재하에서 결과를 하기 표 3에 요약하였다.

표 3:

촉매	착물 농도(μM)	등급
실시예 14의 Mn 착물	3.6	5.5
리간드PM 6의 Mn 착물	1.8	5.4

표 3은 본 발명의 촉매 존재하에서 등급이 참고값보다 훨씬 더 우수하다는 것을 나타낸다.