



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C11D 3/39 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월12일 10-0726696 2007년06월04일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7001191	(65) 공개번호	10-2002-0012640
(22) 출원일자	2002년01월28일	(43) 공개일자	2002년02월19일
심사청구일자	2005년07월18일		
변역문 제출일자	2002년01월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/006934	(87) 국제공개번호	WO 2001/09276
국제출원일자	2000년07월20일	국제공개일자	2001년02월08일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 모잠비크, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 벨리제, 그라나다,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 99810684.3 1999년07월28일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이백스트라쎄 141

(72) 발명자 하첸캄프렌노
스위스체하-4125리헨오베레바이트10

바하만프란크
독일데-79106프라이부르크레헤너슈트라쎄148

마코브카코르넬리아
독일데-79725라우펜부르크쎄펠슈트라쎄14

크비타페트르
스위스체하-4153라이나하비닝거슈트라쎄4데

쿠라틀리롤프
스위스체하-4058바젤임하이마틀란트8

슈미들린아니타
스위스체하-4334지 쉘른보데낙커슈트라쎄6체

(74) 대리인 이병호
장훈

(56) 선행기술조사문헌
EP0902083 wo9637593
GB2309976

심사관 : 류은경

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 살렌형 망간 착물의 수용성 과립

(57) 요약

본원에는 피옥시 화합물과의 반응에서 촉매로서 적합한 살렌형 망간 착물의 수용성 과립이 기재되어 있다. 본 발명의 과립은 특히 세정제에서 사용된다. 이들은 망간 착물의 용해 지연 및 작용 개선을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

과립의 총 중량을 기준으로 하여,

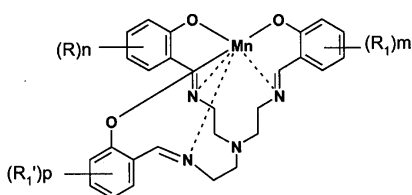
하기 화학식 1의 수용성 살렌형(salen-type) 망간 착물(a) 1 내지 89중량%,

용해 억제제로서의 음이온성 분산제, 비이온성 분산제 또는 수용성 유기 중합체(b) 10 내지 95중량%,

첨가제(c) 0 내지 20중량% 및

물(d) 1 내지 15중량%를 포함하는, 살렌형 망간 착물의 수용성 과립.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

m, n 및 p는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

R, R₁ 및 R₁'는 각각 서로 독립적으로 시아노, 할로젠, OR₄ 또는 COOR₄, 니트로, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₈ 알킬, 부분적으로 불소화되거나 과불소화된 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₈ 알킬, 또는 NHR₆, NR₅R₆ 또는 N⁺R₅R₆R₇이고,

R₄는 수소, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₄ 알킬이고,

R₅, R₆ 및 R₇은 동일하거나 상이하고 각각 수소, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₁₂ 알킬이거나, R₅와 R₆은 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께 헤테로 원자를 추가로 함유할 수 있는 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하거나, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₈ 알킬-R₈이고,

R₈은 라디칼 OR₄, COOR₄ 또는 NR₅R₆(여기서, R₄, R₅ 및 R₆은 위에서 정의한 바와 같다)이거나 NH₂ 또는 N⁺R₅R₆R₇(여기서, R₅, R₆ 및 R₇은 위에서 정의한 바와 같다)이다.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제1항에 있어서, 화학식 1의 화합물을, 과립의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 30중량% 포함하는 과립.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

제1항 또는 제7항에 있어서, 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드와의 공중합체, 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피리딘 N-옥사이드, 비닐피롤리돈과 장쇄 α -올레핀과의 공중합체, 비닐피롤리돈과 비닐이미다졸과의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드 공중합체, 비닐피롤리돈과 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4급화 공중합체, 비닐카프롤락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 삼원중합체, 비닐피롤리돈과 메타크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프롤락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 삼원중합체, 스티렌과 아크릴산의 공중합체, 폴리카복실산, 폴리아크릴아미드, 카복시메틸셀룰로즈, 하이드록시메틸셀룰로즈, 폴리비닐 알콜, 가수분해될 수 있는 폴리비닐 아세테이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산과의 공중합체, 말레산과 불포화 탄화수소와의 공중합체 및 이들 중합체들의 혼합된 중합화 산물로부터 선택된 화합물을 수용성 유기 중합체로서 포함하는 과립.

청구항 13.

삭제

청구항 14.

제1항에 있어서, 용해 억제제를, 과립의 총 중량을 기준으로 하여, 10 내지 95중량%의 양으로 포함하는 과립.

청구항 15.

세정제의 총 중량을 기준으로 하여,

(I) 음이온성 계면활성제(A), 비이온성 계면활성제(B) 또는 이들의 혼합물 5 내지 90중량%,

(II) 빌더 물질(C) 5 내지 70중량%,

(III) 과산화물(D) 0.1 내지 30중량% 및

(IV) 세정제 제형이 화학식 1의 순수한 망간 착물을 0.005 내지 2중량%로 포함하도록 하는 양의 제1항, 제7항 또는 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 과립을 포함하는 세정제 제형.

명세서

본 발명은 살렌형(salen-type) 망간 착물의 수용성 과립, 이의 제조방법 및 세정제의 제조에 있어서 염료 전이 억제제로서의 이의 용도에 관한 것이다.

다수의 살렌형 망간 착물은, 특히 세정 공정과 관련하여 퍼옥시 화합물을 사용한 산화에 있어서 적합한 촉매인 것으로 이미 공지되어 있다. 과산화물 함유 세정액에서 전이 염료의 재침착을 방지하기 위한 촉매로서 특정한 망간 착물의 용도는 유럽 공개특허공보 제630 964호, 제717 103호 및 제902 083호에 기재되어 있지만, 염료 전이 억제제로서 이들 망간 착물의 작용이 모든 세정 조건하에 최적인 것은 아니다. 또다른 문제는 세정제 제형 중의 퍼옥시 화합물 및/또는 촉매가 습윤 대기하에 장기간 저장하는 동안 분해된다는 것이다.

놀랍게도, 본 발명에 이르러, 살렌형 망간 착물 및 음이온성 또는 비이온성 용해 억제제 10중량% 이상을 포함하는 과립이, 세정액에 도입되는 망간 착물의 총 량이 동일한 경우, 순수한 망간 착물보다 세정액에서 전이 염료의 재침착을 보다 양호하게 억제하는 것으로 밝혀졌다. 과립의 또다른 이점은 이러한 과립을 함유하는 과산화물 함유 세정제 제형의 저장 안정성이 개선된다는 것이다. 또한, 이들 과립은 하나 이상의 세정제 성분에서 망간 착물의 점증적인 용해로 인한 세정제의 바람직하지 않은 착색을 억제시킨다.

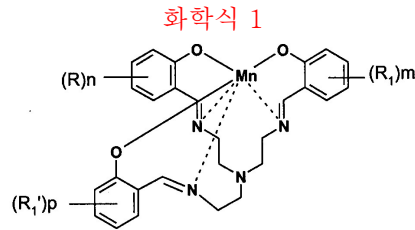
따라서, 본 발명은, 과립의 총 중량을 기준으로 하여,

하기 화학식 1의 수용성 살렌형 망간 착물(a) 1 내지 89중량%, 바람직하게는 1 내지 30중량%,

용해 억제제(b) 10 내지 95중량%,

추가 첨가제(c) 0 내지 20중량% 및

물(d) 1 내지 15중량%를 포함하는, 살렌형 망간 착물의 수용성 과립에 관한 것이다.



위의 화학식 1에서,

m, n 및 p는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

R, R₁ 및 R₁'는 각각 서로 독립적으로 시아노, 할로젠, OR₄ 또는 COOR₄(여기서, R₄는 수소, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₄ 알킬이다), 니트로, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₈ 알킬, 부분적으로 불소화되거나 과불소화된 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₈ 알킬, 또는 NHR₆, NR₅R₆ 또는 N⁺R₅R₆R₇[여기서, R₅, R₆ 및 R₇는 동일하거나 상이하고 각각 수소, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₁₂ 알킬이거나, R₅와 R₆은 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께 5원, 6원 또는 7원 환(당해 환은 헤테로 원자를 추가로 함유할 수 있다)을 형성하거나, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₈ 알킬-R₈{여기서, R₈은 라디칼 OR₄, COOR₄ 또는 NR₅R₆(여기서, R₄, R₅ 및 R₆은 위에서 정의한 바와 같다)이거나 NH₂ 또는 N⁺R₅R₆R₇(여기서, R₅, R₆ 및 R₇은 위에서 정의한 바와 같다)이다}이다]이다.

본 발명에 따르는 과립을 위한 망간 착물로서는, 망간으로 착화되어 1 내지 3개의 살드이민 그룹, 즉 치환되지 않거나 치환된 살리실알데히드를 아민과 축합시켜 수득한 그룹을 함유하는 화합물이 고려된다.

- 삭제
- 삭제
- 삭제
- 삭제
- 삭제
- 삭제
- 삭제
- 삭제
- 삭제
- 삭제

삭제

화학식 1의 화합물에서, R, R₁ 및 R₁'가 N⁺R₅R₆R₇(여기서, R₅, R₆ 및 R₇은 위에서 정의한 바와 같다)인 경우, N⁺R₅R₆R₇ 그룹의 양전하가 균형을 이루는 데 적합한 음이온은 다음과 같다: 할라이드, 예를 들면, 클로라이드, 퍼클로레이트, 설페이트, 니트레이트, 하이드록사이드, BF₄⁻, PF₆⁻, 카복실레이트, 아세테이트, 토실레이트 및 트리플레이트. 이들 음이온 중에서, 브로마이드 및 클로라이드가 바람직하다.

n, m 또는 p가 2 또는 3인 화학식 1의 화합물에서, 라디칼 R, R₁ 및 R₁'는 동일하거나 상이한 의미를 갖는다.

삭제

삭제

삭제

n, m 또는 p가 1인 경우, 그룹 R, R₁ 및 R₁'는 바람직하게는, R, R₁ 또는 R₁'가 니트로 또는 COOR₄인 경우(이 경우에는 당해 그룹이 바람직하게는 5 위치에 존재한다)를 제외하고는, 각 벤젠 환의 4 위치에 존재한다. R, R₁ 또는 R₁'가 N⁺R₅R₆R₇ 그룹인 경우, 당해 그룹은 바람직하게는 4 위치 또는 5 위치에 존재한다.

n, m 또는 p가 2인 경우, 2개의 R, R₁ 또는 R₁' 그룹은 바람직하게는, 이들이 니트로 또는 COOR₅인 경우(이 경우에는 2개의 그룹이 바람직하게는 3,5 위치에 존재한다)를 제외하고는, 각 벤젠 환의 4,6 위치에 존재한다.

R, R₁ 또는 R₁'가 디(C₁-C₁₂ 알킬)아미노인 경우, 알킬 그룹은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 바람직하게는, 이는 탄소수가 1 내지 8, 특히 1 내지 3이다.

바람직하게는, 라디칼 R, R₁ 및 R₁'는 수소, OR₄, N(R₄)₂ 또는 N⁺(R₄)₃이고, 여기서 N(R₄)₂ 또는 N⁺(R₄)₃ 중의 R₄ 그룹은 상이할 수 있고 수소 또는 C₁-C₄ 알킬, 특히 메틸, 에틸 또는 이소프로필이다.

삭제

삭제

삭제

삭제

화학식 1의 화합물은 공지되어 있거나, 자체로 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 망간 착물은 상응하는 리간드 및 망간 화합물로부터 제조한다. 이러한 제조 공정은, 예를 들면, 미국 특허 제5,281,578호 및 제4,066,459호 및 문헌[참조: Bernardo et al., Inorg. Chem. 45(1996) 387]에 기재되어 있다.

과립의 바람직한 제형은, 화학식 1의 살렌형 망간 착물을, 과립의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 90중량%, 특히 1 내지 30중량% 포함한다.

화학식 1의 단일의 균질한 망간 착물 대신에, 화학식 1의 망간 착물의 2종 이상의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 화학식 1의 망간 착물 하나 이상과 살렌형 리간드 하나 이상의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 이러한 혼합물에 적합한 살렌형 리간드에는 화학식 1의 망간 착물의 제조에서 출발 화합물로서 사용되는 모든 리간드가 포함된다.

본 발명에 따르는 과립에 대한 용해 억제제로서는, 용해 억제제가 없는 경우보다 망간 착물을 물에 더욱 서서히 용해시키는 화합물이 고려된다. 예를 들면, 다음 화합물이 고려된다:

1. 음이온성 분산제,
2. 비이온성 분산제 및
3. 수용성 유기 중합체.

사용되는 음이온성 분산제는, 예를 들면, 염료용, 안료용으로 시판되는 수용성 음이온성 분산제이다. 다음 산물이 특히 고려된다: 방향족 설포산과 포름알데히드의 축합 산물, 방향족 설포산과 치환되지 않거나 염소화된 디페닐렌 또는 디페닐 옥사이드와의 축합 산물 및, 임의로, 포름알데히드, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 중합된 유기 설포산의 나트륨 염, 중합된 알킬나프탈렌설포산의 나트륨 염, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨 염, 알킬아릴설포네이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트의 나트륨 염, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 아릴설포산과 하이드록시아릴설포산의 메틸렌 연결된 축합 산물, 디알킬설포석신산의 나트륨 염, 알킬 디글리콜 에테르 설페이트의 나트륨 염, 폴리나프탈렌메탄설포네이트의 나트륨 염, 리그노- 또는 옥시리그노-설포네이트 및 헤테로사이클릭 폴리설포산.

다음 음이온성 분산제가 특히 적합하다: 나프탈렌설포산과 포름알데히드와의 축합 산물, 중합된 유기 설포산의 나트륨 염, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨 염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및, 나프탈렌설포산과 폴리클로로메틸디페닐과의 축합 산물.

적합한 비이온성 분산제는 특히, 유화가능하고 분산가능하거나 수용해성이고 용점이 35°C 이상인 화합물이다. 여기에는, 예를 들면, 다음 화합물이 포함된다:

탄소수 8 내지 22의 지방 알콜, 특히 세틸 알콜(1),

바람직하게는 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드(여기서, 각각의 에틸렌 옥사이드 단위는 스티렌 옥사이드와 같은 치환된 에폭사이드로 치환될 수 있다) 및/또는 프로필렌 옥사이드 2 내지 80mol과, 탄소수 8 내지 22의 고도의 불포화되거나 포화된 모노알콜, 지방산, 지방 아민 또는 지방 아마이드, 또는 벤질 알콜, 페닐페놀, 벤질페놀 또는 알킬페놀(여기서, 알킬 라디칼의 탄소수는 4개 이상이다)과의 부가 산물(2),

알킬렌 옥사이드 축합 산물, 특히 프로필렌 옥사이드 축합 산물(블록 중합체)(3),

디아민, 특히 에틸렌 디아민과의 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 부가물(4),

탄소수 8 내지 22의 지방산과, 하나 이상의 하이드록시-저급 알킬 또는 저급 알콕시-저급 알킬 그룹을 갖는 1급 또는 2급 아민과의 반응 산물, 또는 이러한 하이드록시알킬 그룹 함유 반응 산물의 알킬렌 옥사이드 부가 산물(5),

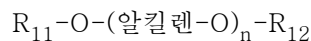
바람직하게는 장쇄 에스테르 그룹을 포함하는 솔비탄 에스테르, 또는 에톡시화 솔비탄 에스테르, 예를 들면, 에틸렌 옥사이드 단위가 4 내지 10개인 폴리옥시에틸렌-솔비탄 모노라우레이트 또는 에틸렌 옥사이드 단위가 4 내지 20개인 폴리옥시에틸렌-솔비탄 트리올레이트(6),

프로필렌 옥사이드와 탄소수 3 내지 6의 3가 내지 6가 지방족 알콜, 예를 들면, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨과의 부가 산물(7) 및

지방 알콜 폴리글리콜 혼합된 에테르, 특히 에틸렌 옥사이드 3 내지 30mol 및 프로필렌 옥사이드 3 내지 30mol과 탄소수 8 내지 22의 지방족 모노알콜과의 부가 산물(8).

특히 적합한 비이온성 분산제는 화학식 2의 계면활성제이다.

화학식 4



위의 화학식 2에서,

R₁₁은 C₈-C₂₂ 알킬 또는 C₈-C₁₈ 알케닐이고,

R₁₂는 수소, C₁-C₄ 알킬, 탄소수 6 이상의 지환족 라디칼 또는 벤질이며,

"알킬렌"은 탄소수 2 내지 4의 알킬렌 라디칼이고,

n은 1 내지 60의 수이다.

화학식 2에서 치환체 R₁₁ 및 R₁₂는 유리하게는, 불포화되거나 바람직하게는 포화된 탄소수 8 내지 22의 지방족 모노알콜의 탄화수소 라디칼이다. 탄화수소 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 바람직하게는, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 서로 독립적으로 탄소수 9 내지 14의 알킬 라디칼이다.

포화된 지방족 모노알콜로서는 천연 알콜(예: 라우릴 알콜, 미리스틸 알콜, 세틸 알콜 및 스테아릴 알콜) 및 합성 알콜(예: 2-에틸헥산올, 1,1,3,3-테트라메틸부탄올, 옥탄-2-올, 이소노닐 알콜, 트리메틸헥산올, 트리메틸노닐 알콜, 데칸올, C₉-C₁₁ 옥소알콜, 트리데실 알콜, 이소트리데실 알콜 및 탄소수 8 내지 22의 직쇄 1차 알콜[알폴(Alfol)])이 고려된다. 이러한 알폴의 몇몇 예는 알폴(8-10), 알폴(9-11), 알폴(10-14), 알폴(12-13) 및 알폴(16-18)이다(여기서, "알폴(Alfol)"은 등록 상표명이다).

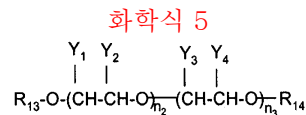
불포화된 지방족 모노알콜은, 예를 들면, 도데세닐 알콜, 헥사데세닐 알콜 및 올레일 알콜이다.

알콜 라디칼은 단독으로 사용되거나, 2종 이상의 성분의 혼합물 형태, 예를 들면, 대두 지방산, 팜핵 지방산 또는 수지유로부터 유도된 알킬 및/또는 알케닐 그룹의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

(알킬렌-O) 쇠는 바람직하게는 화학식 $-(CH_2-CH_2-O)-$, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -(CH-CH_2-O)- \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -(CH_2-CH-O)- \end{matrix}$ 의 2가 라디칼이다.

지환족 라디칼의 예는 사이클로헥틸, 사이클로옥틸 및 바람직하게는 사이클로헥실이다.

비이온성 분산제로서는 바람직하게는 화학식 3의 계면활성제가 고려된다.



위의 화학식 3에서,

R₁₃은 C₈-C₂₂ 알킬이고,

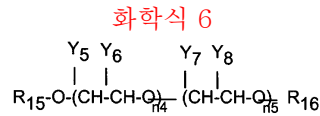
R₁₄는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이며,

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

n₂는 0 내지 8의 수이며,

n₃은 2 내지 40의 수이다.

추가로 중요한 비이온성 분산제는 화학식 4에 상응한다.



위의 화학식 4에서,

R₁₅는 C₉-C₁₄ 알킬이고,

R₁₆은 C₁-C₄ 알킬이며,

Y₅, Y₆, Y₇ 및 Y₈은 각각 서로 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고,

단, 라디칼 Y₅와 Y₆ 중의 하나 및 라디칼 Y₇과 Y₈ 중의 하나는 언제나 수소이며,

n₄ 및 n₅는 각각 서로 독립적으로 4 내지 8의 정수이다.

화학식 2 내지 화학식 4의 비이온성 분산제는 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 계면활성제 혼합물로서는, 예를 들면, 말단 그룹이 중결되지 않은 화학식 2의 지방 알콜 에톡실레이트, 즉 R₁₁이 C₈-C₂₂ 알킬이고 R₁₂가 수소이며 알킬렌-O 쇠가 라디칼 -(CH₂-CH₂-O)-인 화학식 2의 화합물 뿐만 아니라, 말단 그룹이 중결된 화학식 4의 지방 알콜 에톡실레이트가 고려된다.

화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4의 비이온성 분산제의 예로서는 C₁₀-C₁₃ 지방 알콜(예: C₁₃ 옥소알콜)과 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 3 내지 10mol과의 반응 산물, 또는 C₁₃ 지방 알콜 1mol과 에틸렌 옥사이드 6mol 및 부틸렌 옥사이드 1mol과의 반응 산물(부가 산물은 각 경우에 C₁-C₄ 알킬 말단 그룹, 바람직하게는 메틸 또는 부틸에 의해 중결될 수 있다)을 언급할 수 있다.

분산제는 단독으로 또는 2종 이상의 분산제의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 음이온성 또는 비이온성 분산제 대신에 또는 이들 이외에, 본 발명에 따르는 과립은 수용성 유기 중합체를 용해 액체로서 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 단독으로 또는 2종 이상의 중합체의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

바람직하게는, 이러한 중합체는 과립의 기계적 안정성을 향상시키기 위해 첨가되고/되거나, 세정제 중의 과립의 후속적인 사용 동안, 세정액에 살린형 망간 착물의 용해가 조절되어야 하는 경우 및/또는 염료 액체로서 개선된 작용이 요구되는 경우에 첨가된다.

수용성 유기 중합체로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드와의 공중합체, 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피리딘 N-옥사이드, 비닐피롤리돈과 장쇄 α-올레핀과의 공중합체, 비닐피롤리돈과 비닐이미다졸과의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드 공중합체, 비닐피롤리돈과 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4급화 공중합체, 비닐카프롤락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 삼원중합체, 비닐피롤리돈과 메타크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프롤락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 삼원중합체, 스티렌과 아크릴산의 공중합체, 폴리카복실산, 폴리아크릴아미드, 카복시메틸셀룰로즈, 하이드록시메틸셀룰로즈, 폴리비닐 알콜, 임의로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산과의 공중합체, 말레산과 불포화 탄화수소와의 공중합체 및 이들 중합체들의 혼합된 중합화 산물이 고려된다.

이들 유기 중합체 중에서, 카복시메틸셀룰로즈, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트와의 공중합체, 폴리아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트와의 공중합체 및 메타크릴산 또는 폴리메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

용해 억제제는, 과립의 총 중량을 기준으로 하여, 10 내지 95중량%, 바람직하게는 15 내지 85중량%, 특히 25 내지 75중량%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따르는 과립은 첨가제, 예를 들면, 습윤제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료 및 또한 충전제 및 광택제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는, 과립의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 20중량%의 양으로 존재한다.

본 발명에 따르는 과립은, 예를 들면, 용액 또는 현탁액을 후속적으로 건조/형성시키는 단계(a) 또는 용융물 중의 활성 성분의 현탁액을 후속적으로 형성시키고 고형화하는 단계(b)로 제조한다.

(a) 먼저, 음이온성 또는 비이온성 분산제 및/또는 중합체 및, 적합한 경우, 추가의 첨가제를 물에 용해시키고, 임의로 가열시키면서, 균질한 용액이 수득될 때까지 교반한다. 이어서, 살렌형 망간 착물을 생성되는 수용액에 용해 또는 현탁시킨다. 용액의 고체 함량은, 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 30중량% 이상, 보다 특히 40 내지 50중량%이어야 한다. 용액의 점도는 바람직하게는 200mPas 미만이다.

이어서, 건조 단계에서는, 살렌형 망간 착물을 포함하는 이렇게 제조한 수용액으로부터, 잔류량을 제외한 모든 물을 제거한다. 이 때, 고체 입자(과립)가 동시에 형성된다. 공지된 방법이 과립을 수용액으로부터 제조하는 데 적합하다. 원칙적으로, 연속 작업 방법 및 불연속 작업 방법 모두가 적합하다. 연속 방법이 바람직하고, 특히 분무-건조 과립화 방법 및 유동층 과립화 방법이 바람직하다.

활성 성분 용액을 가열 대기가 순환되는 챔버에 분무시키는 분무-건조 방법이 특히 적합하다. 용액의 분무는, 예를 들면, 일원 또는 이원 노즐을 사용하여 수행하거나, 신속하게 회전하는 디스크의 스핀 효과에 의해 이루어진다. 입자 크기를 증가시키기 위해, 분무-건조 절차는 챔버에서 통합된 유동층 속의 고체 핵과 액체 입자의 추가의 응집 절차와 조합될 수 있다(소위 유체-분무). 통상의 분무-건조 방법으로 수득한 미립자(<math><100\mu\text{m}</math>)는, 배기 유동으로부터 분리된 후, 경우에 따라, 추가로 처리하지 않고서, 활성 성분의 액적과 함께 응집시키기 위한 핵으로서 분무-건조 분무기의 분무 동체에 직접 공급할 수 있다.

과립화 단계 동안, 물은 살렌형 망간 착물, 용해 억제제 및 추가의 첨가제를 포함하는 용액으로부터 신속히 제거될 수 있고, 이는 특히 분무화 동체에서 형성되는 액적의 응집 또는 고체 입자에 의한 액적의 응집을 발생시키기 위한 것이다.

경우에 따라, 분무-건조기에서 형성된 과립은 연속 방법, 예를 들면, 시이빙 작업에 의해 분리된다. 미립자 및 거대입자는 당해 공정에 직접(용해되지 않고서) 재순환시키거나 액체 활성 성분 제형에 용해한 다음, 다시 과립화시킨다.

본 발명에 따르는 과립은 내마모성이고 분진이 적으며, 자유 유동성이고 용이하게 계량된다. 독특한 특징은 이들의 수중 용해 속도를 제형의 구성에 의해 조절할 수 있다는 것이다. 이들은 특히 염료 전이 억제제로서 세정제 제형에서 사용된다. 이들은 살렌형 망간 착물의 목적 농도에서 세정제 제형에 직접 첨가할 수 있다. 본 발명은 또한 이러한 용도에 관한 것이다.

세정제중의 과립의 착색 외관을 감추고자 하는 경우, 이는, 예를 들면, 과립을 백색의 용융가능한 물질("수용성 왁스")로 이루어진 액적에 주입하거나 백색 안료(예: TiO_2)를 과립 제형에 첨가하거나, 바람직하게는 과립을, 예를 들면, 유럽 특허공보 제0 323 407 B1호에 기재되어 있는 수용성 왁스로 이루어진 용융물에 도입(여기서, 백색 고체(예: 이산화탄)는 케이스의 마스크 효과를 강화하기 위해 용융물에 첨가된다)함으로써 달성할 수 있다.

(b) 용융물을 과립화시키기 전, 살렌형 망간 착물을 별도의 단계에서 건조시키고, 경우에 따라, 모든 고체 입자가 $50\mu\text{m}$ 미만으로 되도록 체분기로 무수 연마한다. 건조는 이러한 목적에 통상적인 장치, 예를 들면, 패들 건조기, 진공 캐비닛 또는 동결 건조기에서 수행한다.

미립자 망간 착물을 용융된 캐리어 재료에 현탁시키고, 현탁액을 균질화시킨다. 목적 과립은 용융물의 동시 고형화와 함께 형성 단계에서 현탁액으로부터 제조된다. 적합한 용융 과립화 방법의 선택은 목적하는 과립 크기에 의존한다. 원칙적으로, 입자 크기가 0.1 내지 4mm인 과립을 생성시키는 임의의 방법이 적합하다. 이러한 방법에는 액적 분산 공정(냉각 벨트 위에서의 고형화와 함께), 프릴링(prilling)(기체/액체 냉각 매질) 및 플레이크 형성과 후속의 분쇄 단계가 포함되며, 과립화 장치는 연속적으로 또는 불연속적으로 작동된다.

세정제 중의 과립의 착색된 외관을 감추기 위해서는, 망간 착물 이외에, 고형화 후에 목적하는 유색 외관을 과립에 제공하는 백색 또는 유색 안료(예: 이산화티탄)를 용융물에 현탁시킬 수 있다.

따라서, 본 발명은, 세정제의 총 중량을 기준으로 하여,

(I) 음이온성 계면활성제(A) 및/또는 비이온성 계면활성제(B) 5 내지 90중량%, 바람직하게는 5 내지 70중량%,

(II) 빌더 물질(C) 5 내지 70중량%, 바람직하게는 5 내지 50중량%, 특히 5 내지 40중량%,

(III) 과산화물(D) 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 12중량% 및

(IV) 본 발명에 따르는 과립(E)(여기서, 당해 과립의 양은, 세정제 제형이 화학식 1의 순수한 망간 착물을 0.005 내지 2중량%, 바람직하게는 0.02 내지 1중량%, 특히 0.1 내지 0.5중량%로 포함하도록 하는 양이다)을 포함하는 세정제 제형에 관한 것이다.

세정제는 고체 형태 또는 액체 형태일 수 있지만, 물을 5중량% 미만, 바람직하게는 0 내지 1중량% 함유하고, 예를 들면, 영국 공개특허공보 제2 158 454호에 기재되어 있는 비이온성 계면활성제 중의 빌더 물질의 현탁액을 기재로서 포함하는 액체 형태의 비수성 세정제가 바람직하다.

그러나, 세정제는 바람직하게는 분말 또는 과립 형태로 존재한다.

분말 또는 과립은, 예를 들면, 성분(D) 및 성분(E)를 제외한 위에 기재된 모든 성분을 포함하는 수성 현탁액을 분무 건조시켜 먼저 출발 분말을 제조한 다음, 성분(D) 및 성분(E)를 첨가하여 모든 성분을 함께 혼합함으로써 제조할 수 있다.

또한, 성분(A) 및 성분(C)은 포함하지만 성분(B)를 포함하지 않거나 성분(B)의 일부만을 포함하는 수성 현탁액으로 출발할 수 있다. 현탁액을 분무 건조시킨 다음 성분(E)를 성분(B)와 혼합하고, 혼합물을 현탁액에 첨가한 다음 성분(D)를 건조 혼합한다.

바람직하게는, 비중량이 500g/L 이상인 과립 형태의 고체 압축 세정제가 수득되는 양으로 상기 성분들을 함께 혼합한다.

추가 바람직한 양태에서, 세정제는 3단계로 제조한다. 제1 단계에서는 음이온성 계면활성제(및 경우에 따라 소량의 비이온성 계면활성제)와 빌더 물질의 혼합물을 제조한다. 제2 단계에서 혼합물을 대부분의 비이온성 계면활성제에 분무하고, 이어서 제3 단계에서 과산화물, 촉매(적합한 경우), 및 본 발명에 따르는 과립을 첨가한다. 이 방법은 통상 유동층에서 수행한다.

추가 바람직한 양태에 있어서, 개개의 단계는 완전히 별도로 수행되지는 않는데, 이는 이들 사이에 중복되는 소정량을 발생시킨다. 이러한 방법은 과립을 "메가펄(megaparl)" 형태로 수득하기 위해 통상 압출기에서 수행된다.

음이온성 계면활성제(A)는, 예를 들면, 설페이트, 설포네이트 또는 카복실레이트 계면활성제 또는 이러한 계면활성제의 혼합물일 수 있다.

바람직한 설페이트는, 적합한 경우, 알킬 라디칼이 10 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 알킬 에톡시설페이트와 조합된, 알킬 라디칼이 12 내지 22개의 탄소원자를 함유하는 계면활성제이다.

바람직한 설포네이트에는, 예를 들면, 알킬 라디칼이 9 내지 15개의 탄소원자를 함유하는 알킬벤질설포네이트 및/또는 알킬 라디칼이 6 내지 16개의 탄소원자를 함유하는 알킬나프탈렌설포네이트가 포함된다.

음이온성 계면활성제 속의 양이온은 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨이다.

바람직한 카복실레이트는 화학식 $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트(여기서, R은 8 내지 18개의 탄소원자를 함유하는 알킬 또는 알케닐이고, R^1 은 C_1-C_4 알킬이며, M^1 은 알칼리 금속이다)이다.

비이온성 계면활성제(B)는, 예를 들면, 에틸렌 옥사이드 3 내지 8mol과, 9 내지 15개의 탄소원자를 함유하는 1차 알콜 1mol과의 축합 산물일 수 있다.

빌더 물질(C)로서는, 예를 들면, 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트, 카보네이트 또는 바이카보네이트, 특히 이의 나트륨 염, 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 폴리카복실레이트, 폴리카복실산, 유기 포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트) 및 이러한 화합물들의 혼합물이 고려된다.

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

규산알루미늄 중에서는 제올라이트 A, B, X 및 HS란 명칭으로서 시판되는 것들 및 이들 성분의 2종 이상의 혼합물이 바람직하다.

폴리카복실레이트 중에서는 폴리하이드록시카복실레이트, 특히 시트레이트, 및 아크릴레이트 및 또한 이들과 말레산 무수물과의 공중합체가 바람직하다.

바람직한 폴리카복실산은 라세미체 형태 또는 에난티오머적으로 순수한 S,S 형태의 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민 테트라아세트산 및 에틸렌디아민 디석시네이트이다.

특히 적합한 포스포네이트 및 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트)에는 1-하이드록시에탄-1,1-디포스포산, 니트릴로트리스(메틸렌포스포산), 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산 및 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산의 알칼리 금속 염이 포함된다.

과산화물 성분(D)로서는, 예를 들면, 통상의 세척 온도(예: 10 내지 95°C)에서 직물을 표백시키는, 문헌에 공지되어 있고 시판되고 있는 유기 및 무기 과산화물이 고려된다.

유기 과산화물은, 예를 들면, 모노- 또는 폴리-과산화물, 특히 유기 과산 또는 이의 염, 예를 들면, 프탈이미도퍼옥시카프로산, 퍼옥시벤조산, 디퍼옥시도데칸디산, 디퍼옥시노난디산, 디퍼옥시데칸디산, 디퍼옥시프탈산 또는 이의 염이다.

그러나, 무기 과산화물, 예를 들면, 퍼셀페이트, 퍼보레이트, 퍼카보네이트 및/또는 퍼실리케이트를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 무기 및/또는 유기 과산화물의 혼합물을 사용할 수 있는 것으로 이해될 수 있다. 과산화물은 다양한 결정 형태로 존재할 수 있고 물 함량이 상이할 수 있으며, 이들은 또한 저장 안정성을 향상시키기 위해 다른 무기 또는 유기 화합물과 함께 사용할 수 있다.

과산화물은 바람직하게는, 예를 들면, 스크류 계량 시스템 및/또는 유동층 혼합기를 사용하여 당해 성분들을 함께 혼합함으로써 세정제에 첨가된다.

세정제는, 본 발명에 따르는 과립 이외에, 예를 들면, 비스트리아지닐아미노스틸벤-디설포산, 비스트리아졸릴스틸벤디설포산, 비스스티릴비페닐 또는 비스벤조푸라닐비페닐, 비스벤즈옥살릴 유도체, 비스벤즈이미다졸릴 유도체, 쿠마린 유도체 또는 피라졸린 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 광택제를 포함할 수 있다.

세정제는 분진용 현탁제(예: 나트륨 카복시메틸셀룰로오스), pH 조절제(예: 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트), 발포 조절제(예: 비누), 분무 건조 및 과립화 특성 조절용 염(예: 황산나트륨), 향료 및, 임의로, 정전기방지제 및 연화제, 효소(예: 아밀라제), 표백제, 안료 및/또는 조색제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 성분들은 사용된 표백제에 대해 안정성인 것으로 이해될 수 있다.

본 발명에 따르는 세정제에 대한 추가의 바람직한 첨가제는, 직물을 세척하는 동안, 세정 조건하에 직물로부터 방출된 세정액 중의 염료에 의해 유발된 얼룩을 억제시키는 중합체이다. 이러한 중합체는 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸 또는 폴리비닐피리딘 N-옥사이드이며, 이들은 음이온성 또는 양이온성 치환체, 특히 분자량이 5000 내지 60,000, 보다 바람직하게는 10,000 내지 50,000인 치환체를 도입하여 변형시킬 수 있다. 이러한 중합체는, 세정제의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%, 특히 0.2 내지 1.7중량%의 양으로 사용된다.

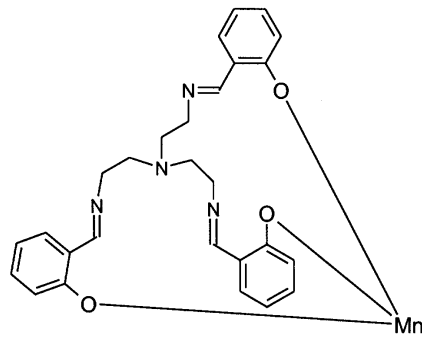
또한, 본 발명에 따르는 세정제는 소위 퍼보레이트 활성화제, 예를 들면, TAED, SNOBS 또는 TAGU를 추가로 포함할 수 있다. TAED가 바람직하며, 이는, 세정제의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%, 특히 0.2 내지 1.7 중량%의 양으로 사용된다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 이로써 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 명시되지 않는 한, 부 및 %는 중량에 의한 것이다. 실시예에 사용된 망간 착물은 화학식 1a의 화합물이다.

삭제

삭제

화학식 3a



삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제
삭제