



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월12일

(11) 등록번호 10-1519681

(24) 등록일자 2015년05월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 13/00 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)
C07D 215/26 (2006.01) *C11D 3/395* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7003793
- (22) 출원일자(국제) 2008년07월14일
 심사청구일자 2013년07월12일
- (85) 번역문제출일자 2010년02월22일
- (65) 공개번호 10-2010-0051073
- (43) 공개일자 2010년05월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/059151
- (87) 국제공개번호 WO 2009/013163
 국제공개일자 2009년01월29일
- (30) 우선권주장
 07112912.6 2007년07월23일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 WO2004104155 A1
 WO2005068074 A1

- (73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
- (72) 발명자
바그너, 바르바라
 독일 79539 피라흐 임 포젤장 10
로베르, 하우케
 독일 79540 피라흐 탈베크 44
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 산화 촉매로서의 금속 착체 화합물의 용도

(57) 요약

본 발명은 산화 촉매로서 히드라지드 리간드를 갖는 금속 착체 화합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 추가적 측면은 상기 금속 착체 화합물을 포함하는 제형, 신규한 금속 착체 화합물 및 신규한 리간드이다. 금속 착체 화합물은 특히, 예를 들어 텍스타일 재료의 처리시 섬유 및 염색물에 인지가능한 어떠한 손상도 주지 않으면서 퍼옥사이드의 작용을 증강시키기 위해 사용된다. 또한, 상기 금속 착체가 효소 또는 효소의 혼합물과 조합으로 사용되는 경우에도 섬유 및 염색물에 인지가능한 어떠한 손상도 주지 않는다.

(72) 발명자

뫼스, 마리-조제

프랑스 에프-68130 비터스도르프 뒤 장-자크 에네르 49

엔트, 니콜

스위스 체하-4104 오베르빌 비에넨슈트라세 6

하젠캄프, 멘노

스위스 체하-4125 리헨 오베레 바이트 10

마르퀴즈-빈네발드, 소피

프랑스 에프-68220 에겐하임 뒤 드 하겐탈 63

명세서

청구범위

청구항 1

산화 반응을 위한 촉매로서 1종 이상의 하기 화학식 (1)의 금속 착체를 사용하는 방법.

[화학식 1]



식 중,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 또는 가교 라디칼이고,

n 및 m은 각각 서로에 대해 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

p는 0 내지 32의 정수이고,

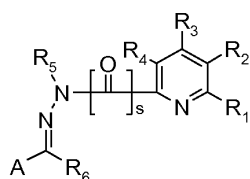
z는 금속 착체의 전하이고,

Y는 반대이온이고,

q는 z/(Y의 전하)이고,

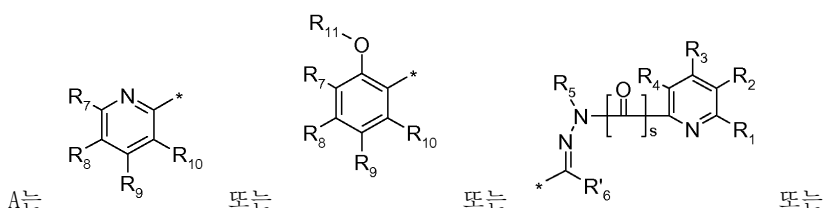
L은 하기 화학식 (2)의 리간드이다.

[화학식 2]



식 중,

s는 0 또는 1이고;

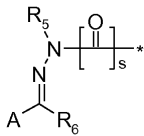


(여기서, *는 화학식 (2)의 구조에 대한 결합/연결을 나타냄)을 나타내고,

R₆은 A, 수소, C₁-C₂₈ 알킬, C₂-C₂₈ 알케닐, C₂-C₂₂ 알킬닐, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₃-C₁₂ 시클로알케닐, C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설포, 설페이트, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시

또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 아릴 또는 헤테로아릴; 또는 OH를 나타내고;

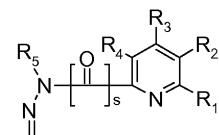
R'₆은 수소, C₁-C₂₈ 알킬, C₂-C₂₈ 알케닐, C₂-C₂₂ 알키닐, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₃-C₁₂ 시클로알케닐, C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 아릴 또는 헤테로아릴; 또는 OH를 나타내고;



R₁은 , 또는 수소, C₁-C₂₈ 알킬, C₂-C₂₈ 알케닐, C₂-C₂₂ 알키닐, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₃-C₁₂ 시클로알케닐, C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 시아노, 할로젠, 니트로, 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 아릴 또는 헤테로아릴; -COOR₁₃, 또는 -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 각 경우 수소, 양이온, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-SR₁₄, -SO₂R₁₄, 또는 -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 각 경우 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 상기한 바와 같고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이고;



R₇은 * (여기서, *는 A에 대한 결합/연결을 나타냄), 또는 수소, C₁-C₂₈ 알킬, C₂-C₂₈ 알케닐, C₂-C₂₂ 알키닐, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₃-C₁₂ 시클로알케닐, C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 시아노, 할로젠, 니트로, -COOR₁₃, 또는 -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 각 경우 수소, 양이

은, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-SR₁₄, -SO₂R₁₄ 또는 -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 각 경우 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 상기한 바와 같고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)을 나타내고;

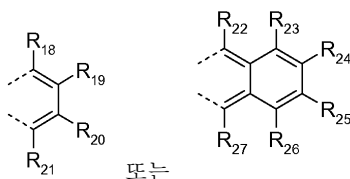
R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ 및 R₂₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬; C₂-C₂₈알케닐, C₃-C₁₂시클로알킬, C₃-C₁₂시클로알케닐, 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 아릴 또는 헤테로아릴; 시아노, 할로젠, 니트로, -OH, -COOR₁₃, 또는 -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 각 경우 수소, 양이온, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-SR₁₄, -SO₂R₁₄ 또는 -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 각 경우 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 상기한 바와 같고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-

나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이고;

R₅, R₁₁ 및 R₁₂는 서로에 대해 독립적으로 수소, C₁-C₂₈ 알킬, C₂-C₂₈ 알케닐, C₂-C₂₂ 알키닐, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₃-C₁₂ 시클로알케닐, C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내거나;



R¹과 R², 또는 R⁷과 R⁸, 또는 R¹과 R² 및 R⁷과 R⁸은 기 R₁₈
R₁₉
R₂₀
R₂₁ 또는 R₂₂
R₂₃
R₂₄
R₂₅
R₂₆
R₂₇ 임.

청구항 2

제1항에 있어서,

X가 CH₃CN, H₂O, F⁻, Cl⁻, Br⁻, HOO⁻, O₂²⁻, O²⁻, R₁₀₁COO⁻, R₁₀₁O⁻, LMeO⁻ 및 LMeOO⁻이고, 여기서 R₁₀₁은 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이고; L 및 Me는 상기 정의를 가지고;

Y는 R₁₀₂COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, R₁₀₂SO₃⁻, R₁₀₂SO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻이고, 여기서 R₁₀₂는 수소, C₁-C₄알킬, 페닐 또는 설펜페닐인 방법.

청구항 3

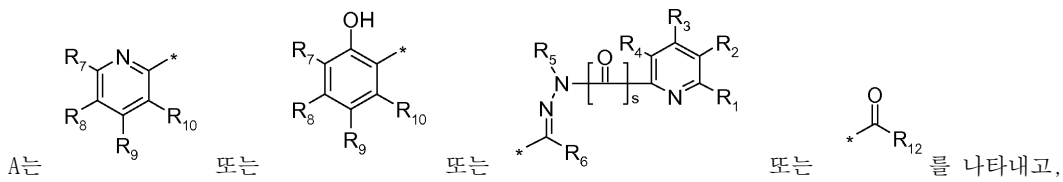
제1항에 있어서, 화학식 (2)에서,

R₁, R₂, R₃, R₄가 독립적으로 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

s는 1이고,

R₅는 H를 나타내고,

R₆은 H, OH, A, C₁-C₁₈알킬, 비치환된 페닐; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 페닐을 나타내고;



R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₂는 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나,

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 방법.

청구항 4

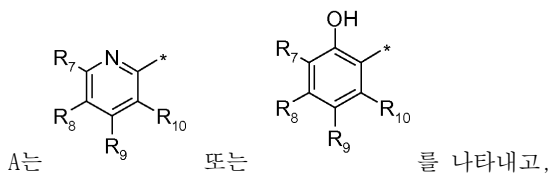
제1항에 있어서, 화학식 (2)에서,

R₁, R₂, R₃, R₄가 독립적으로 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

s는 1이고,

R₅는 H를 나타내고,

R₆은 H, 메틸 또는 OH를 나타내고,



R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴이거나, 또는

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-

원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 방법.

청구항 5

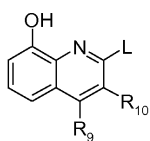
제1항에 있어서, 화학식 (2)에서,

R₁, R₂, R₃, R₄가 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

s는 1이고,

R₅는 H를 나타내고,

R₆은 H, 메틸, OH를 나타내고,



A는  를 나타내고,

R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

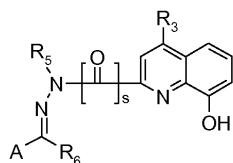
R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나,

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 (2)가 하기 화학식 (2a)인 방법.

[화학식 2a]



식 중,

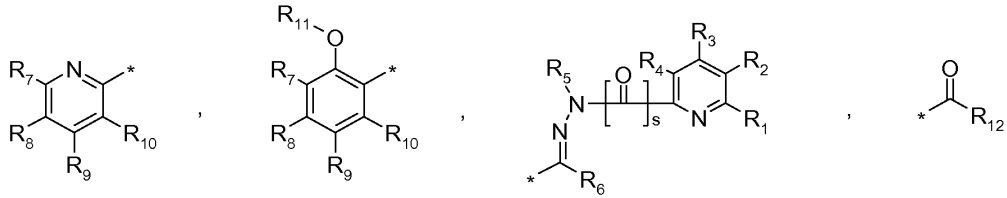
R₃은 H 또는 OH이고;

s는 1이고;

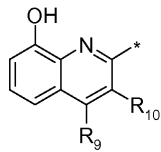
R₅는 H를 나타내고;

R₆은 A, H, 메틸 또는 OH를 나타내고;

A는



또는



를 나타내고, 여기서

R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나,

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성한다.

청구항 7

제6항에 있어서, 하기 화학식 (2a)에서,

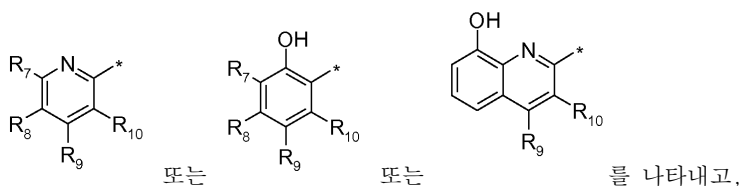
R₃이 H 또는 OH이고;

s는 1이고;

R₅는 H를 나타내고;

R₆은 A, H, 메틸 또는 OH를 나타내고;

A는



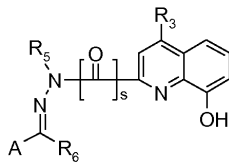
R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬,

C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설풀, 설페이트, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설풀, 설페이트, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나,

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설풀, 설페이트, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 방법.

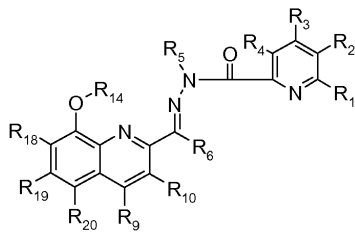
[화학식 2a]



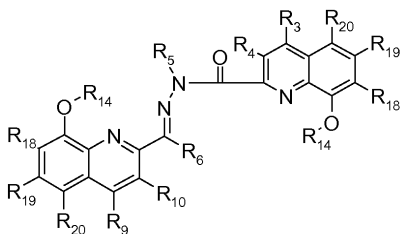
청구항 8

제1항에 있어서, 화학식 (2)가 하기 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)인 방법.

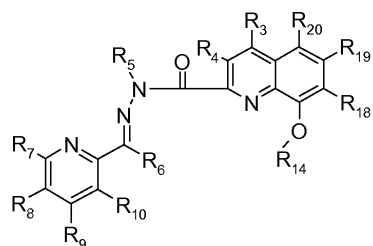
[화학식 2b]



[화학식 2c]



[화학식 2d]



식 중,

R₁, R₂, R₃, R₄는 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

R₅는 H를 나타내고,

R₆은 H, OH, C₁-C₁₈알킬, 비치환된 페닐; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 페닐을 나타내고;

R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나,

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하고;

R₁₄는 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이고;

R₁₈, R₁₉ 및 R₂₀은 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; 시아노, 할로젠, 니트로, -OH, -COOR₁₃, 또는 -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 수소, 양이온, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또

는 아틸임),

-SR₁₄, -SO₂R₁₄ 또는 -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아틸; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아틸임),

-NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아틸; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아틸이고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이다.

청구항 9

제1항에 있어서, 화학식 (1)의 금속 착체 화합물을 퍼옥사이드, 퍼옥사이드-형성 물질, O₂, 공기, 또는 O₂ 및 공기와 함께 촉매로서, 세탁 과정 중에 또는 얼룩 제거제를 직접 적용함으로써 텍스타일 재료 상의 얼룩 또는 오염을 표백하기 위하여; 경질 표면을 세척하기 위하여; 자동 식기세척기 조성물에 사용하기 위하여; 세탁액 중에서 텍스타일의 처리 도중, 처리한 후, 또는 처리 도중 및 처리한 후에 표백이 촉매화되는, 대기 산소를 이용한 텍스타일 재료 상의 얼룩 또는 오염의 표백을 위하여; 텍스타일 재료의 세탁 도중에 이염 염료의 재침착을 방지하기 위하여; 향균 작용을 가지는 세탁 및 세척 용액에 사용하기 위하여; 텍스타일을 표백하기 위한 전처리제로서; 유기 합성과 관련하여 선택적 산화 반응에서의 촉매로서; 폐수 처리를 위하여; 제지 과정 중에 표백하기 위하여; 살균을 위하여; 및 콘택트 렌즈 소독을 위하여 사용하는 방법.

청구항 10

- I) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 50 중량%의 A) 1종 이상의 음이온성 계면활성제, B) 비이온성 계면활성제, 또는 A) 1종 이상의 음이온성 계면활성제 및 B) 비이온성 계면활성제,
- II) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 70 중량%의 C) 1종 이상의 세척강화제 (builder) 물질,
- III) 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 D) 1종 이상의 퍼옥사이드, 1종 이상의 퍼옥사이드-형성 물질, 또는 1종 이상의 퍼옥사이드 및 1종 이상의 퍼옥사이드-형성 물질, O₂, 공기, 또는 O₂ 및 공기
- IV) 0.5 내지 50 g/L의 세제, 세척, 소독 또는 표백제를 액체에 첨가하였을 때, 액체 중 액체 리터당 0.5 내지 100 mg의 농도를 제공하는 양의 E) 청구항 제1항에 정의된 바와 같은 1종 이상의 화학식 (1)의 금속 착체 화합물,
- V) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가적 첨가제, 및
- VI) 조성물의 총 중량을 기준으로 100 중량%를 채우는 양의 물을 포함하는 세제, 세척, 소독 또는 표백 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 텍스타일 재료 또는 경질 표면 재료에 사용하는 조성물.

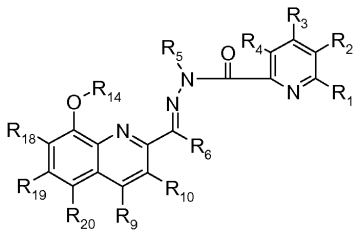
청구항 12

- f) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 제1항에 정의된 1종 이상의 화학식 (1)의 금속 착체 화합물 및 1종 이상의 퍼옥사이드,
- g) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 1종 이상의 결합제,
- h) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 캡슐화 재료,
- i) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가적 첨가제, 및
- j) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 물을 포함하는 과립.

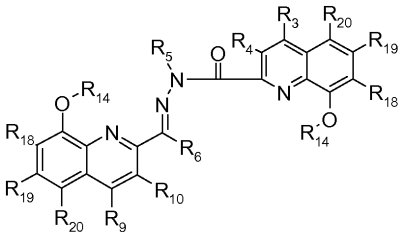
청구항 13

하기 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)의 화합물.

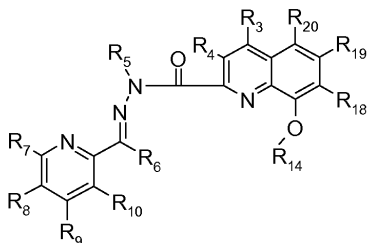
[화학식 2b]



[화학식 2c]



[화학식 2d]



식 중,

R₁, R₂, R₃, R₄는 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

R₅는 H를 나타내고,

R₆은 H, OH, C₁-C₁₈알킬, 비치환된 페닐; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬 아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 페닐을 나타내고;

R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; -NR₁₅R₁₆, -N[†]R₁₅R₁₆R₁₇이고;

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나,

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하고;

R₁₄는 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이고;

R₁₈, R₁₉ 및 R₂₀은 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; 시아노, 할로젠, 니트로, -OH, -COOR₁₃, 또는 -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 수소, 양이온, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-SR₁₄, -SO₂R₁₄ 또는 -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴임),

-NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[†]R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N[†]R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N[†]R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N[†]R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N[†]R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된

C₁-C₁₈알킬 또는 아릴이고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸 옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

R₁, R₂, R₃, R₄가 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

R₅는 H를 나타내고,

R₆은 H, OH, C₁-C₄알킬 또는 페닐을 나타내고;

R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₈알킬 또는 페닐; -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐; C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이거나,

R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리; 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설펜, 설펜이토, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 1회 이상 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하고;

R₁₄는 수소 또는 C₁-C₄알킬 또는 페닐이고;

R₁₈, R₁₉ 및 R₂₀은 서로에 대해 독립적으로 수소, C₁-C₁₈알킬, 페닐, 시아노, 할로젠, 니트로, -OH, -COOR₁₃, 또는 -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 수소 또는 알칼리 금속 양이온임),

-SR₁₄, -SO₂R₁₄ 또는 -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 수소 또는 C₁-C₄알킬임)인

화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)의 화합물.

청구항 15

하기 화학식 (1)의 금속 착체.

[화학식 1]



Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 또는 가교 라디칼이고,
 n 및 m은 각각 서로에 대해 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,
 p는 0 내지 32의 정수이고,
 z는 금속 착체의 전하이므로,
 Y는 반대이온이고,
 q는 z/(Y의 전하)이고,
 L은 제13항에 따른 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)의 리간드이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 촉매로서 히드라지드 리간드를 가지는 금속 착체 화합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 추가적 측면은 이러한 금속 착체 화합물을 포함하는 제형, 신규한 금속 착체 화합물 및 신규한 리간드이다.

배경 기술

[0002] 금속 착체 화합물은 특히, 예를 들어 섬유 및 염색물에 인지가능한 어떠한 손상도 주지 않으면서 텍스타일 재료의 처리에서, 퍼옥사이드의 작용을 증강시키는데 사용된다. 또한 이러한 금속 착체를 효소 또는 효소의 혼합물과 조합하여 사용하여도 섬유 및 염색물에 인지가능한 손상을 주지 않는다.

[0003] 금속 착체 화합물은, 또한 분자 산소 및/또는 공기를 사용하는, 즉 퍼옥사이드 화합물 및/또는 퍼옥사이드-형성 물질을 사용하지 않는 산화에서 촉매로서 사용할 수 있다. 직물의 표백은 금속 착체를 포함하는 제형으로 섬유를 처리하는 도중 및/또는 처리한 이후에 일어날 수 있다.

[0004] 퍼옥사이드-함유 표백제는 오랫동안 세탁 및 세척 과정에 사용되어 왔다. 이는 90°C 이상의 액체 온도에서 우수하게 작용하지만, 이들의 성능은 저온에서는 현저하게 감소한다. 적합한 염 형태로 첨가되는 각종 전이 금속 이온 및 이러한 양이온을 함유하는 배위 화합물은 H₂O₂를 활성화한다는 것이 공지되어 있다. 이러한 방식으로, 저온에서 불안정한 H₂O₂ 또는 H₂O₂를 방출하는 전구체 및 기타 퍼옥소 화합물의 표백 효과를 증가시킬 수 있다. 이는 실용적인 목적상 중요한데, 이는 특히 전이 금속 이온과 리간드의 조합의 퍼옥사이드 활성화가 카탈라아제-유사 불균화뿐만 아니라 기재에서 증가된 경향의 산화로 나타나기 때문이다. 당해 경우 오히려 바람직하지 않은 경향이 있는 카탈라아제-유사 불균화 활성화는 심지어, 저온에서 부적절한 H₂O₂ 및 이의 유도체의 표백 효과를 열화시킬 수 있다.

[0005] 효과적인 표백 작용을 갖는 H₂O₂ 활성화와 관련하여, 각종 리간드, 특히 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 및 임의적인 산소-함유 가교 리간드를 포함하는 망간 착체의 단핵 및 다핵 변체가 현재 특히 효과적인 것으로 고려된다. 이러한 촉매는 실용적인 조건하에서 적절하게 안정하고, Mn^{III}와 함께, 생태학적으로 허용되는 금속 양이온을 함유하지만, 이의 사용은 불행히도 염료 및 섬유를 상당히 손상시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

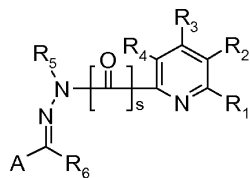
[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 상기한 요건을 충족시키고, 특히 매우 광범위한 사용 분야에서 인지가능한 어떠한 손상도 주지 않으면서 퍼옥사이드 화합물의 작용을 증강시키는, 산화 공정을 위한 개선된 금속 착체 촉매를 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

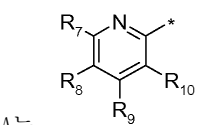
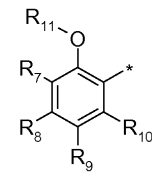
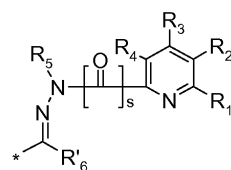

[0007] 본 발명의 한 측면은, 산화 반응을 위한 촉매로서 1종 이상의 하기 화학식 (1)의 금속 착체의 용도이다.


[0008] [화학식 1]

- [0009] $[L_nMe_mX_p]^zY_q$
- [0010] 식 중,
- [0011] Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,
- [0012] X는 배위 또는 가교 라디칼이고,
- [0013] n 및 m은 각각 서로에 대해 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,
- [0014] p는 0 내지 32의 정수이고,
- [0015] z는 금속 착체의 전하이므로,
- [0016] Y는 반대이온이고,
- [0017] q는 z/(Y의 전하)이고,
- [0018] L은 하기 화학식 (2)의 리간드이다.
- [0019] [화학식 2]



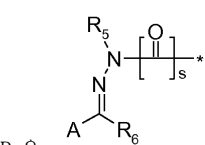
- [0020] 식 중,
- [0021] s는 0 또는 1이고;

- [0023] A는  또는  또는  또는 

- [0024]  (여기서, *는 화학식 (2)의 구조에 대한 결합/연결을 나타냄)을 나타내고,

- [0025] R6은 A, 수소, C1-C28 알킬, C2-C28 알케닐, C2-C22 알키닐, C3-C12 시클로알킬, C3-C12 시클로알케닐, C7-C28 아르알킬, C1-C20 헤테로알킬, C3-C12 시클로헤테로알킬, C5-C16 헤테로아르알킬, 비치환되거나 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 OH를 나타내고;

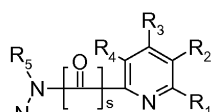
- [0026] R'6은 수소, C1-C28 알킬, C2-C28 알케닐, C2-C22 알키닐, C3-C12 시클로알킬, C3-C12 시클로알케닐, C7-C28 아르알킬, C1-C20 헤테로알킬, C3-C12 시클로헤테로알킬, C5-C16 헤테로아르알킬, 비치환되거나 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 OH를 나타내고;

- [0027] R1은 , 수소, C1-C28 알킬, C2-C28 알케닐, C2-C22 알키닐, C3-C12 시클로알킬, C3-C12 시클로알케닐,

C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 시아노, 할로젠, 니트로, 비치환되거나 치환된 아릴, 비치환되거나 치환된 헤테로아릴, -COOR₁₃, -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 각 경우 수소, 양이온, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),

[0028] -SR₁₄, -SO₂R₁₄, -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 각 경우 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),

[0029] -NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺RR₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 상기한 바와 같고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이고;



[0030] R₇은 * (여기서, *는 A에 대한 결합/연결을 나타냄), 수소, C₁-C₂₈ 알킬, C₂-C₂₈ 알케닐, C₂-C₂₂ 알키닐, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₃-C₁₂ 시클로알케닐, C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 시아노, 할로젠, 니트로, -COOR₁₃, -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 각 경우 수소, 양이온, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),

[0031] -SR₁₄, -SO₂R₁₄, -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 각 경우 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),

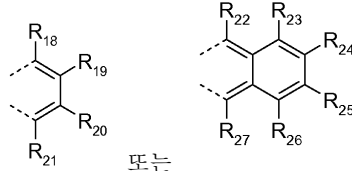
[0032] -NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 상기한 바와 같고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)을 나타내고;

[0033] R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ 및 R₂₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, C₂-C₂₈알케닐, C₃-C₁₂시클로알킬, C₃-C₁₂시클로알케닐, 비치환되거나 치환된 아릴, 비치환되거나 치환된 헤테로아릴, 시아노, 할로젠, 니트로, -OH, -COOR₁₃, -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 각 경우 수소, 양이온, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),

[0034] -SR₁₄, -SO₂R₁₄, -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 각 경우 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),

[0035] -NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 상기한 바와 같고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이고;

[0036] R₅, R₁₁ 및 R₁₂는 서로에 대해 독립적으로 수소, C₁-C₂₈ 알킬, C₂-C₂₈ 알케닐, C₂-C₂₂ 알키닐, C₃-C₁₂ 시클로알킬, C₃-C₁₂ 시클로알케닐, C₇-C₂₈ 아르알킬, C₁-C₂₀ 헤테로알킬, C₃-C₁₂ 시클로헤테로알킬, C₅-C₁₆ 헤테로아르알킬, 비치환되거나 치환된 아릴, 또는 비치환되거나 치환된 헤테로아릴을 나타내거나;



[0037] R¹ 및 R² 및/또는 R⁷ 및 R⁸은 기 또는 이다.

[0038] 바람직하게는 s는 1이다.

[0039] R₆이 OH를 나타내는 화합물은 또한 상응하는 케토-형태로 존재할 수 있다.

[0040] 리간드 L은 또한 양성자화 또는 탈양성자화 유사 형태일 수 있다.

[0041] 적절한 경우, 아실 히드라존 유도체는 E- 또는 Z-배치일 수 있다.

[0042] 또한 하기 구조에서, *는 기 A에서 화학식 (2)의 구조에 대한, 또는 적절한 경우 화학식 (2)의 구조에서 기 A에 대한 결합/연결을 나타낸다.

[0043] 알킬기, 아릴기, 알킬렌기 또는 5-, 6- 또는 7-원 고리에 대한 적합한 치환기는 특히 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 히드록시, 설포, 설페이트, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 아미노, 알킬 잔기에서 비치환되거나 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시이다.

[0044] 화학식 (2)의 화합물에서 언급된 C₁-C₁₈알킬 라디칼은 예를 들어, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 또는 직쇄 또는 분지쇄 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸이다. 바람직하게는 C₁-C₁₂알킬 라디칼, 특히 C₁-C₈알킬 라디칼, 바람직하게는 C₁-C₄알킬 라디칼이다. 언급된 알킬 라디칼은 비치환되거나, 예를 들어 히드록시, C₁-C₄알콕시, 설포 또는 설페이트, 특히 히드록시로 치환될 수 있다. 상응하는 비치환된 알킬 라디칼이 바람직하다. 메틸 및 에틸, 특히 메틸이 매우 특히 바람직하다.

[0045] 화학식 (2)의 화합물에서 고려할 수 있는 아릴 라디칼의 예에는 각각 비치환되거나 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 설포, 히드록시, 아미노, 비치환되거나 알킬 잔기에서 히드록시로 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노 (여기서, 아미노기는 4차화 될 수 있음), 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시로 치환된 페닐 또는 나프틸이 있다. 바람직한 치환기는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 페닐 및 히드록시이다.

[0046] 상응하는 페닐 라디칼이 특히 바람직하다.

[0047] 화학식 (2)의 화합물에 있어서 언급할 수 있는 C₁-C₆알킬렌기에는, 예를 들어, 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 라디칼, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌 또는 n-부틸렌이 있다. C₁-C₄알킬렌기가 바람직하다. 언급한 알킬렌 라디칼은 비치환되거나, 예를 들어 히드록시 또는 C₁-C₄알콕시로 치환될 수 있다.

[0048] 화학식 (1) 및 (2)의 화합물에서, 할로젠은 바람직하게는 염소, 브롬 또는 불소, 특히 바람직하게는 염소이다.

[0049] 화학식 (1) 및 (2)의 화합물에서 고려할 수 있는 양이온의 예에는 알칼리 금속 양이온, 예컨대 리튬, 칼륨, 특히 나트륨, 알칼리 토금속 양이온, 예컨대 마그네슘 및 칼슘, 및 암모늄 양이온이 포함된다. 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨이 바람직하다.

[0050] 화학식 (1)의 화합물에서 Me에 적합한 금속 이온은, 예를 들어, 산화 상태 II 내지 V의 망간, 산화 상태 III 및 IV의 티탄, 산화 상태 I 내지 IV의 철, 산화 상태 I 내지 III의 코발트, 산화 상태 I 내지 III의 니켈 및 산화 상태 I 내지 III의 구리, 특히 바람직하게는 망간, 특히 산화 상태 II 내지 IV, 바람직하게는 산화 상태 II의

망간이다. 또한 선호되는 것은 티탄 IV, 철 II-IV, 코발트 II-III, 니켈 II-III 및 구리 II-III, 특히 철 II-IV이다.

[0051] 화학식 (1)의 화합물의 라디칼 X로 고려되는 것은, 예를 들어, CH_3CN ; H_2O ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; HOO^- ; O_2^{2-} ; O^{2-} ; $\text{R}_{101}\text{COO}^-$; R_{101}O^- ; LMeO^- ; 및 LMeOO^- 이고, 여기서 R_{101} 은 수소, $-\text{SO}_3\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 비치환되거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴이고, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, 아릴, L 및 Me는 상기 및 하기에 주어지는 정의 및 바람직한 의미를 가진다. 특히 바람직하게는, R_{101} 은 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 설포페닐 또는 페닐, 특히 수소이다.

[0052] 화학식 (1)의 화합물의 반대이온 Y로 고려되는 것은, 예를 들어, $\text{R}_{102}\text{COO}^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $\text{R}_{102}\text{SO}_3^-$; $\text{R}_{102}\text{SO}_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; 및 I^- 이고, 여기서 R_{102} 는 수소, 비치환되거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴이다. $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 아릴로서의 R_{102} 는 상기 및 하기에 주어지는 정의 및 바람직한 의미를 가진다. 특히 바람직하게는, R_{102} 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 페닐 또는 설포페닐, 특히 수소 또는 4-설포페닐이다. 반대이온 Y의 전하는 따라서 바람직하게는 1- 또는 2-, 특히 1-이다.

[0053] Y는 또한 통상적인 유기 반대이온, 예를 들어 시트레이트, 옥살레이트 또는 타르트레이트일 수 있다.

[0054] 바람직하게는 X는 CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{101}\text{COO}^-$, R_{101}O^- , LMeO^- 및 LMeOO^- 이고, 여기서 R_{101} 은 수소, 비치환되거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 페닐이고; L 및 Me는 상기 정의를 가지고;

[0055] Y는 $\text{R}_{102}\text{COO}^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $\text{R}_{102}\text{SO}_3^-$, $\text{R}_{102}\text{SO}_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 이다.

[0056] 화학식 (1)의 화합물에 있어서, n은 바람직하게는 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 1이다.

[0057] 화학식 (1)의 화합물에 있어서, m은 바람직하게는 1 또는 2의 정수, 특히 1이다.

[0058] 화학식 (1)의 화합물에 있어서, p는 바람직하게는 0 내지 4의 정수, 특히 2이다.

[0059] 화학식 (1)의 화합물에 있어서, z는 바람직하게는 8- 내지 8+, 특히 4- 내지 4+, 특히 바람직하게는 0 내지 4+의 정수이고. z는 더 특히 수 0이다.

[0060] 화학식 (1)의 화합물에 있어서, q는 바람직하게는 0 내지 8, 특히 0 내지 4의 정수, 특히 바람직하게는 수 0이다.

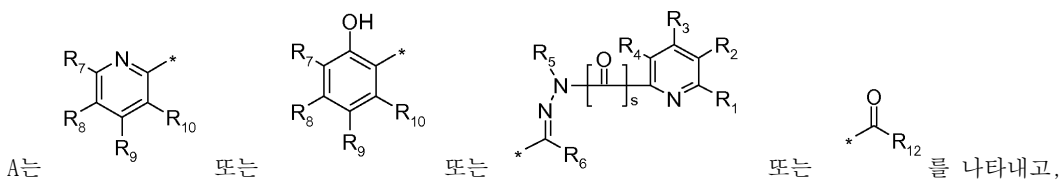
[0061] 예를 들어 화학식 (2)에서

[0062] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 독립적으로 H, OH, $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$, $-\text{N}^+\text{R}_{15}\text{R}_{16}\text{R}_{17}$ 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬을 나타내고,

[0063] s는 1이고,

[0064] R_5 는 H를 나타내고,

[0065] R_6 은 H, OH, A, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, 비치환되거나 치환된 페닐을 나타내고;



[0067] R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} 및 R_{12} 는 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, 비치환되거나 치환된 아릴, $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$, $-\text{N}^+\text{R}_{15}\text{R}_{16}\text{R}_{17}$ 이고;

[0068] R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나,

[0069] R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성한다.

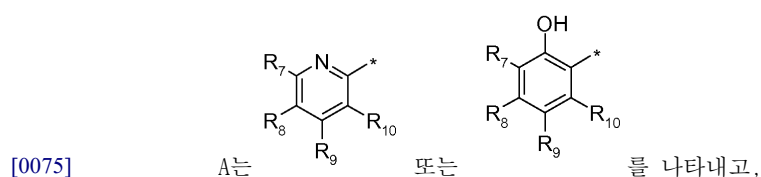
[0070] 예를 들어 화학식 (2)에서

[0071] R₁, R₂, R₃, R₄는 독립적으로 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

[0072] s는 1이고,

[0073] R₅는 H를 나타내고,

[0074] R₆은 H, 메틸 또는 OH를 나타내고,



[0076] R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

[0077] R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴이거나, 또는

[0078] R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성한다.

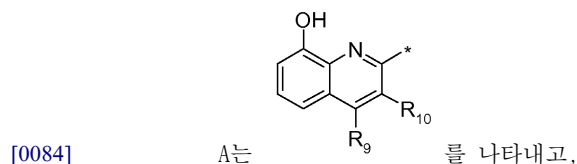
[0079] 바람직하게는 화학식 (2)에서

[0080] R₁, R₂, R₃, R₄는 독립적으로 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고,

[0081] s는 1이고,

[0082] R₅는 H를 나타내고,

[0083] R₆은 H, 메틸, OH를 나타내고,



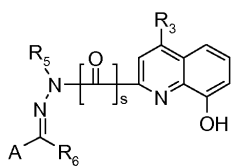
[0085] R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, -NR₁₅R₁₆ 또는 -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

[0086] R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나,

[0087] R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성한다.

[0088] 더 바람직하게는 화학식 (2)는 하기 화학식 (2a)이다.

[0089] [화학식 2a]



[0090]

R₃은 H 또는 OH이고;

[0091]

s는 1이고;

[0092]

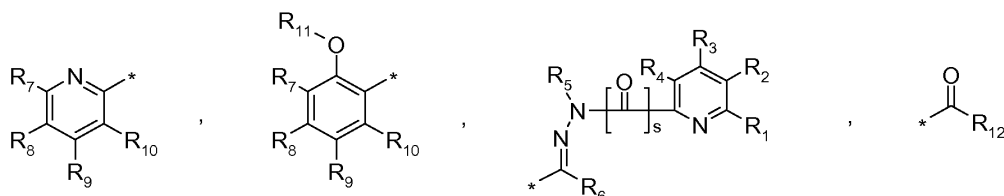
R₅는 H를 나타내고;

[0093]

R₆은 A, H, 메틸 또는 OH를 나타내고;

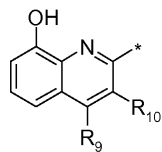
[0094]

[0095] A는



[0096]

또는



를 나타내고, 여기서

[0097]

R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

[0098]

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나,

[0099]

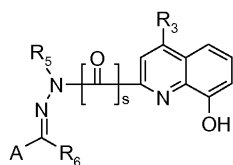
R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성한다.

[0100]

하기 화학식 (2a)의 리간드가 특히 바람직하다.

[0101]

[화학식 2a]



[0102]

식 중,

[0103]

R₃은 H 또는 OH이고;

[0104]

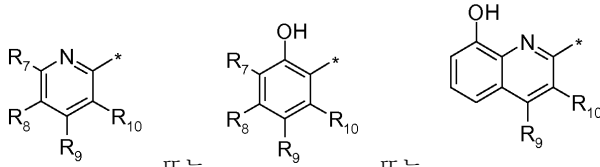
s는 1이고,

[0105]

[0106] R₅는 H를 나타내고;

[0107] R₆은 A, H, 메틸 또는 OH를 나타내고;

[0108] A는



[0109] 또는 또는 를 나타내고,

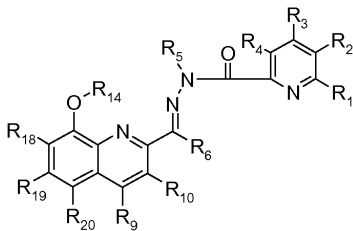
[0110] R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

[0111] R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나,

[0112] R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성한다.

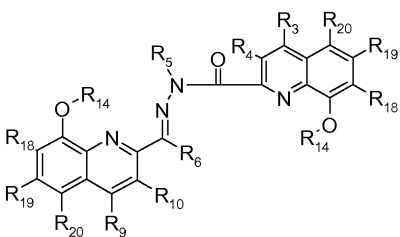
[0113] 본 발명의 특정 실시양태에서, 화학식 (2)에 따른 리간드는 하기 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)에 상응한다.

[0114] [화학식 2b]



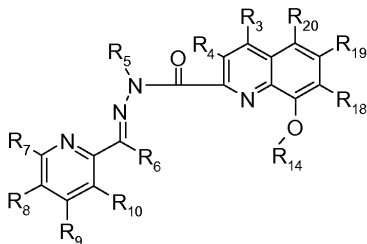
[0115]

[0116] [화학식 2c]



[0117]

[0118] [화학식 2d]



- [0119] 약제
- [0120] 식 중,
- [0121] R_1, R_2, R_3, R_4 는 H, OH, $-NR_{15}R_{16}$, $-N^+R_{15}R_{16}R_{17}$ 또는 C_1-C_{18} 알킬을 나타내고,
- [0122] R_5 는 H를 나타내고,
- [0123] R_6 은 H, OH, C_1-C_{18} 알킬, 비치환되거나 치환된 페닐을 나타내고;
- [0124] R_7, R_8, R_9, R_{10} 은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 C_1-C_8 알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, $-NR_{15}R_{16}$, $-N^+R_{15}R_{16}R_{17}$ 이고;
- [0125] R_{15}, R_{16} 및 R_{17} 은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나,
- [0126] R_{15} 및 R_{16} 은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하고;
- [0127] R_{14} 는 수소, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이고;
- [0128] R_{18}, R_{19} 및 R_{20} 은 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{18} 알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, 시아노, 할로젠, 니트로, $-OH$, $-COOR_{13}$, $-SO_3R_{13}$ (여기서, R_{13} 은 수소, 양이온, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),
- [0129] $-SR_{14}$, $-SO_2R_{14}$, $-OR_{14}$ (여기서, R_{14} 는 수소, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),
- [0130] $-NR_{15}R_{16}$, $-(C_1-C_6\text{알킬렌})-NR_{15}R_{16}$, $-N^+R_{15}R_{16}R_{17}$, $-(C_1-C_6\text{알킬렌})-N^+R_{15}R_{16}R_{17}$, $-N(R_{14})-(C_1-C_6\text{알킬렌})-NR_{15}R_{16}$, $-N[(C_1-C_6\text{알킬렌})-NR_{15}R_{16}]_2$, $-N(R_{14})-(C_1-C_6\text{알킬렌})-N^+R_{15}R_{16}R_{17}$, $-N[(C_1-C_6\text{알킬렌})-N^+R_{15}R_{16}R_{17}]_2$, $-N(R_{14})-N-R_{15}R_{16}$ 또는 $-N(R_{14})-N^+R_{15}R_{16}R_{17}$ (여기서, R_{14} 는 상기한 바와 같고, R_{15}, R_{16} 및 R_{17} 은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나, R_{15} 및 R_{16} 은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이다.
- [0131] 화학식 (2b)의 리간드가 특히 바람직하다.
- [0132] 본 발명의 바람직한 실시양태는 산화 반응을 위한 촉매로서 1종 이상의 화학식 (1')의 금속 착체의 용도에 관한 것이다.
- [0133] [화학식 1']
- [0134] $[L'_n Me'_m X'_p]{}^Z Y'_q$
- [0135] 식 중,
- [0136] Me' 는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,
- [0137] X' 는 CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $R_{101}COO^-$ 또는 $R_{101}O^-$ 이고, 여기서 R_{101} 은 수소, C_1-C_4 알킬, 설포페닐 또는 페닐이고,
- [0138] n' 은 1 또는 2의 정수이고,
- [0139] m' 은 1 또는 2의 정수, 바람직하게는 1이고,
- [0140] p' 는 0 내지 4의 정수, 특히 2이고,

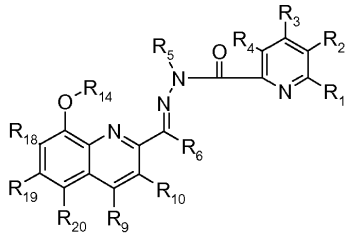
[0141] z'는 8- 내지 8+, 특히 4- 내지 4+, 바람직하게는 0 내지 4+의 정수이고, 더욱 바람직하게는 수 0이고,

[0142] Y'는 $R_{102}COO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $R_{102}SO_3^-$, $R_{102}SO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 시트레이트, 옥살레이트 또는 타르트레이트이고, 여기서 R_{102} 는 수소, C_1 - C_4 알킬, 페닐 또는 설포페닐이고,

[0143] q'는 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 4의 정수, 더 바람직하게는 수 0이고,

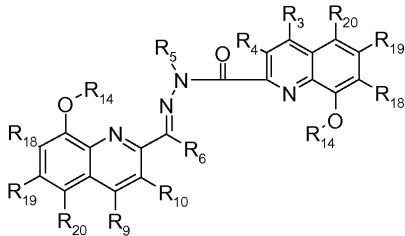
[0144] L'은 하기 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)의 리간드이다.

[0145] [화학식 2b]



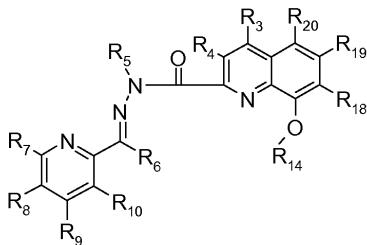
[0146]

[0147] [화학식 2c]



[0148]

[0149] [화학식 2d]



[0150]

[0151] 식 중, 모든 치환기는 상기 정의와 동일하다.

[0152] 대부분의 리간드는 공지되어 있고, 표준 절차에 따라 제조할 수 있다.

[0153] 화학식 (1)의 금속 착체 화합물은 촉매로서 퍼옥사이드 또는 퍼옥사이드-형성 물질, O_2 및/또는 공기와 함께 사용된다. 이와 관련하여 언급할 수 있는 예에는 다음과 같은 용도가 포함된다.

[0154] a) 세탁 과정 중에 또는 얼룩 제거제를 직접 적용함으로써 텍스타일 재료 상의 얼룩 또는 오염을 표백하는 용도;

[0155] b) 예를 들어, 곰팡이 작용의 결과로 형성된 얼룩 ("곰팡이 얼룩")을 제거하기 위하여 경질 표면, 특히 주방 표면, 벽 타일 또는 바닥 타일을 세척하는 용도 (자동 식기세척기 조성물에 사용하는 것 또한 바람직한 용도임);

[0156] c) 세탁액 중에서 텍스타일의 처리 도중 및/또는 처리한 후 표백이 촉매화되는, 대기 산소에 의한 텍스타일 재료 상의 얼룩 또는 오염을 표백하는 용도;

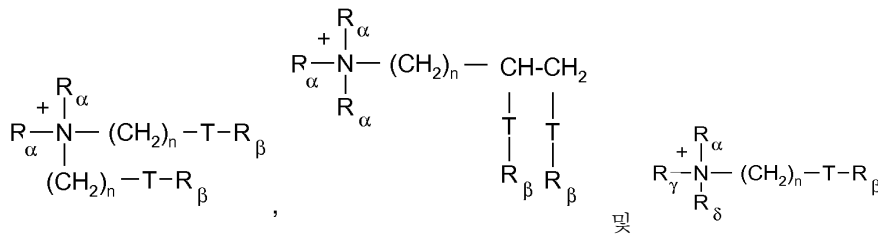
[0157] d) 텍스타일 재료의 세탁 도중에 이염 염료의 재침착을 방지하는 용도;

- [0158] e) 평균 작용을 가지는 세탁 및 세척 용액에서의 용도;
- [0159] f) 텍스타일 표백을 위한 전처리제로서의 용도;
- [0160] g) 유기 합성과 관련하여 선택적 산화 반응에서 촉매로서의 용도;
- [0161] h) 폐수 처리 용도;
- [0162] i) 제지와 관련하여 표백을 위한 퍼옥시 화합물과의 반응을 위한 촉매로서의 용도 (이는 특히 통상적인 공정에 따라 수행할 수 있는 셀룰로오스의 탈목질화 및 펄프의 표백과 관련된 것이며, 또한 폐 인쇄지의 표백을 위한 퍼옥시 화합물과의 반응의 촉매로서의 용도도 중요함).
- [0163] j) 살균; 및
- [0164] k) 콘택트 렌즈 소독.
- [0165] 텍스타일 재료 상의 얼룩 또는 오염의 표백; 경질 표면, 특히 주방 표면, 벽 타일, 바닥 타일의 세척뿐만 아니라 자동 식기세척기 제형에서의 사용; 세탁액 중에서 텍스타일의 처리 도중 및/또는 처리한 후 표백이 촉매화되는 대기 산소에 의한 텍스타일 재료 상의 얼룩 또는 오염의 표백; 또는 세탁 과정 중 이염 염료의 재침착 방지가 바람직하다.
- [0166] 이러한 용도로 바람직한 금속은 망간 및/또는 철이다.
- [0167] 예를 들어, 텍스타일 또는 경질 표면 재료의 표백에서 금속 착체 화합물의 사용은 섬유 및 염색물, 또한 경질 표면 재료, 예컨대 식기 및 주방 용품, 또한 타일에 인지가능한 어떠한 손상도 주지 않는 것을 강조해야 한다.
- [0168] 임의의 세탁액에서 얼룩을 표백하는 과정은 일반적으로 세탁액 (H₂O₂ 또는 H₂O₂ 전구체 포함)에 1종 이상의 화학식 (1) 또는 (1')의 금속 착체 화합물을 첨가함으로써 수행된다. 대안적으로, 1 또는 2종의 금속 착체 화합물을 이미 포함하는 세제를 첨가하는 것도 가능하다. 이러한 적용, 또한 다른 적용에서 화학식 (1) 또는 (1')의 금속 착체 화합물은 대안적으로 그 자리 (in situ)에서 형성될 수 있고, 금속염 (예, 망간(II)염, 예컨대 망간(II) 클로라이드, 및/또는 철(II)염, 예컨대 철(II) 클로라이드) 및 리간드는 바람직한 물비로 첨가될 수 있다는 것을 이해할 것이다.
- [0169] 본 발명의 또 다른 측면은 다음을 포함하는 세제, 세척, 소독 또는 표백 조성물이다.
- [0170] I) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 50 중량%의 A) 1종 이상의 음이온성 계면활성제 및/또는 B) 비이온성 계면활성제,
- [0171] II) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 70 중량%의 C) 1종 이상의 세척강화제 (builder) 물질,
- [0172] III) 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 D) 1종 이상의 퍼옥사이드 및/또는 1종 이상의 퍼옥사이드-형성 물질, O₂ 및/또는 공기,
- [0173] IV) 0.5 내지 50 g/L의 세제, 세척, 소독 또는 표백제를 액체에 첨가하였을 때, 액체 중 액체 리터당 0.5 내지 100 mg의 농도를 제공하는 양의 E) 청구항 제1항에 정의된 1종 이상의 화학식 (1)의 금속 착체 화합물,
- [0174] V) 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가적 첨가제, 및
- [0175] VI) 조성물의 총 중량을 기준으로 100 중량%를 채우는 양의 물.
- [0176] 바람직하게는 상기 조성물은 텍스타일 재료 또는 경질 표면 재료에 사용된다.
- [0177] 모든 중량%는 세제, 세척, 소독 또는 표백 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0178] 세제, 세척, 소독 또는 표백 조성물은 임의 종류의 공업용 또는 가정용의 세척, 소독 또는 표백제 제형일 수 있다.
- [0179] 예를 들어, 텍스타일 재료에 사용하기 위한 조성물뿐만 아니라 경질 표면, 예컨대 식기 및 주방 용품, 또한 타일과 같은 경질 표면 재료에 사용하기 위한 조성물에 사용될 수 있다.
- [0180] 바람직한 경질 표면 세척 조성물은 식기세척 세제 제형, 더 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형이다.
- [0181] 상기 %는 각 경우 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다. 상기 조성물은 바람직하게는 0.005 내지 2 중량

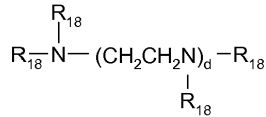
%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%의 1종 이상의 화학식 (1)의 금속 착체 화합물을 함유한다.

- [0182] 따라서, 본 발명의 추가적 실시양태는 다음을 포함하는 세제, 세척, 소독 또는 표백 조성물에 관한 것이다.
- [0183] I) 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 30 중량%의 A) 1종 이상의 음이온성 계면활성제 및/또는 B) 비이온성 계면활성제,
- [0184] II) 0 내지 70 중량%, 바람직하게는 0 내지 50 중량%의 C) 1종 이상의 세척강화제 물질,
- [0185] III) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 D) 1종 이상의 퍼옥사이드 및/또는 1종 이상의 퍼옥사이드-형성 물질, O₂ 및/또는 공기,
- [0186] IV) 0.005 내지 2 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%의 E) 상기 정의와 같은 1종 이상의 화학식 (1) 또는 (1')의 금속 착체 화합물,
- [0187] V) 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가적 첨가제, 및
- [0188] VI) 100 중량%를 채우는 양의 물.
- [0189] 본 발명에 따른 조성물이 성분 A) 및/또는 B)를 포함하는 경우, 그 양은 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 1 내지 30 중량%이다.
- [0190] 본 발명에 따른 조성물이 성분 C)를 포함하는 경우, 그 양은 바람직하게는 1 내지 70 중량%, 특히 1 내지 50 중량%이다. 5 내지 50 중량%의 양, 특히 10 내지 50 중량%의 양이 특히 바람직하다.
- [0191] 상응하는 세탁, 세척, 소독 또는 표백 과정은 일반적으로 액체 리터당 0.1 내지 200 mg의 1종 이상의 화학식 (1)의 화합물을 함유하는 수용액을 사용함으로써 수행한다. 상기 액체는 액체 리터당 1 내지 50 mg의 1종 이상의 화학식 (1)의 화합을 함유한다.
- [0192] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 퍼옥사이드-함유 증질(heavy-duty) 세제 또는 별도의 표백 첨가제, 또는 직접 적용하는 얼룩 제거제일 수 있다. 표백 첨가제는, 의류를 표백제 무함유 세제를 사용하여 세탁하기 전에, 텍스타일 상의 착색 얼룩을 제거하기 위해 별도의 액체 중에서 사용한다. 표백 첨가제는 표백제 무함유 세제와 함께 액체 중에서 사용할 수 있다.
- [0193] 얼룩 제거제는 해당 텍스타일에 직접 적용할 수 있고, 또한 심한 국소적인 오염의 경우 전처리에 특히 사용된다.
- [0194] 얼룩 제거제는 분무법에 의해 액체 형태로 또는 고체 물질 형태, 예컨대 분말, 특히 과립으로 적용할 수 있다.
- [0195] 과립은, 예를 들어 먼저 성분 E)를 제외하고 상술한 모든 성분을 포함하는 수성 현탁액을 분무 건조시킴으로써 초기 분말을 제조한 다음 건조 성분 E)를 첨가하고 모든 것을 함께 혼합하여 제조할 수 있다. 성분 A), B), C) 및 D)를 함유하는 수성 현탁액에 성분 E)를 첨가한 다음 분무 건조를 실시할 수도 있다.
- [0196] 성분 A) 및 C)를 함유하고 성분 B)는 함유하지 않거나 소량 함유하는 수성 현탁액에서 출발할 수도 있다. 이 현탁액을 분무 건조하고, 이어 성분 E)를 성분 B)와 혼합하고 첨가한 다음, 성분 D)를 건조 상태로 혼합한다. 모든 성분을 건조 상태로 혼합할 수도 있다.
- [0197] 음이온성 계면활성제 A)는, 예를 들어 설페이트, 설포네이트 또는 카르복실레이트 계면활성제 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 알킬벤젠설포네이트, 알킬 설페이트, 알킬 에테르 설페이트, 올레핀 설포네이트, 지방산염, 알킬 및 알케닐 에테르 카르복실레이트 또는 α-설포 지방산염 또는 그의 에스테르가 바람직하다.
- [0198] 바람직한 설포네이트는, 예를 들어 알킬 라디칼에 10 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬벤젠설포네이트, 알킬 라디칼에 8 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 설페이트, 알킬 라디칼에 8 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 에테르 설페이트, 및 알킬 잔기에 8 내지 18개의 탄소 원자를 갖고 팜유 또는 텔로우로부터 유도되는 지방산염이다. 알킬 에테르 설페이트에 부가된 에틸렌 옥사이드 단위의 평균 몰수는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10이다. 음이온성 계면활성제에 있는 양이온은 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨 또는 칼륨, 보다 특히 나트륨이다. 바람직한 카르복실레이트는 화학식 R₁₉-CON(R₂₀)CH₂COOM₁의 알칼리 금속 사르코시네이트이며, 이때 R₁₉는 C₉-C₁₇알킬 또는 C₉-C₁₇알케닐이고, R₂₀는 C₁-C₄알킬이고, M₁은 알칼리 금속, 특히 나트륨이다.

- [0199] 비이온성 계면활성제 B)는, 예를 들어 1차 또는 2차 알코올 에톡실레이트, 특히 알코올 기당 평균 1 내지 20 mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 C₈-C₂₀ 지방족 알코올이다. 알코올 기당 평균 1 내지 10 mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 1차 및 2차 C₁₀-C₁₅ 지방족 알코올이 바람직하다. 비에톡실화 비이온성 계면활성제, 예를 들어 알킬폴리글리코사이드, 글리세롤 모노에테르 및 폴리히드록시아미드 (글루카미드) 또한 사용할 수 있다.
- [0200] 음이온성 및 비이온성 계면활성제의 총량은 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 특히 5 내지 40 중량%, 더욱 특히 5 내지 30 중량%이다. 더욱 바람직한 이들 계면활성제의 하한은 10 중량%이다.
- [0201] 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제 이외에, 상기 조성물은 양이온성 계면활성제를 함유할 수 있다. 가능한 양이온성 계면활성제에는 모든 통상의 양이온성 계면 활성 화합물, 특히 텍스타일 유연 효과를 갖는 계면활성제가 포함된다.
- [0202] 양이온성 계면활성제의 비제한적인 예는 이하의 화학식으로 나타낸다.



- [0203]
- [0204] 식 중,
- [0205] 각 라디칼 R_α은 서로에 대해 독립적으로 C₁₋₆-알킬-, -알케닐- 또는 -히드록시알킬이고; 각 라디칼 R_β은 서로에 대해 독립적으로 C₈₋₂₈-알킬- 또는 알케닐이고;
- [0206] R_γ은 R_α 또는 (CH₂)_n-T- R_β이고;
- [0207] R_δ은 R_α 또는 R_β 또는 (CH₂)_n-T- R_β이고; 여기서 T는 -CH₂-, -O-CO- 또는 -CO-O-이며,
- [0208] n은 0 내지 5이다.
- [0209] 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 바람직한 양이온성 계면활성제에는 히드록시알킬-트리알킬-암모늄-화합물, 특히 C₁₂₋₁₈-알킬(히드록시에틸)디메틸암모늄 화합물, 특히 바람직하게는 상응하는 클로라이드염이 포함된다. 본 발명의 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 15 중량%의 양이온성 계면활성제를 함유할 수 있다.
- [0210] 세척강화제 물질 C)로서 고려할 수 있는 것은, 예를 들어 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트, 카르보네이트 또는 히드로젠 카르보네이트, 특히 이들의 나트륨염, 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 폴리카르복실레이트, 폴리카르복실산, 유기 포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트) 및 이들 화합물의 혼합물이다.
- [0211] 특히 적합한 실리케이트는 화학식 NaHSi_tO_{2t+1}·pH₂O 또는 Na₂Si_tO_{2t+1}·pH₂O (식중, t는 1.9 내지 4의 수이고, p는 0 내지 20의 수임)의 결정질 층상 실리케이트의 나트륨염이다.
- [0212] 알루미늄 실리케이트 중에서, 상표명 제올라이트 A, B, X 및 HS로 시판되는 것 및 상술한 성분 2종 이상을 포함하는 혼합물이 바람직하다. 제올라이트 A가 특히 바람직하다.
- [0213] 폴리카르복실레이트 중에서, 폴리히드록시카르복실레이트, 특히 시트레이트 및 아크릴레이트 및 또한 이의 말레산 무수물과의 공중합체가 바람직하다. 바람직한 폴리카르복실산은 라세미체 형태 또는 순수한 거울상이성질체 (S,S) 형태의 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 에틸렌디아민 디숙시네이트이다.
- [0214] 특히 적합한 포스포네이트 또는 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트)는 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산, 니트릴로트리스(메틸렌포스포산), 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산 및 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산의 알칼리 금속염뿐만 아니라 그의 염이다. 또한 바람직한 폴리포스포네이트는 다음 화학식을 갖는다.



[0215]

[0216]

식 중,

[0217]

R₁₈은 CH₂PO₃H₂ 또는 이의 수용성 염이고,

[0218]

d는 0, 1, 2 또는 3의 정수이다.

[0219]

특히 바람직한 것은 b가 1의 값을 갖는 정수인 폴리포스포네이트이다.

[0220]

퍼옥사이드 또는 퍼옥사이드-형성 물질의 양은 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 15 중량%이다.

[0221]

퍼옥사이드 성분 D)로서, 수용액 중에서 과산화수소를 산출할 수 있는 모든 화합물, 예컨대 통상의 세척 온도, 예컨대 10 내지 95℃에서 텍스타일 재료를 표백하는, 문헌에 공지되어 있고 시판되는 유기 및 무기 퍼옥사이드를 고려할 수 있다.

[0222]

그러나, 바람직하게는, 퍼실페이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트 및/또는 퍼실리케이트와 같은 무기 퍼옥사이드를 사용한다.

[0223]

적합한 무기 퍼옥사이드의 예는 나트륨 퍼보레이트 테트라하이드레이트 또는 나트륨 퍼보레이트 모노하이드레이트, 나트륨 퍼카르보네이트, 무기 퍼옥시산 화합물, 예를 들어 칼륨 모노퍼실페이트 (MPS)이다. 유기 또는 무기 퍼옥시산을 퍼옥시겐 화합물로 사용하는 경우, 그 양은 보통 약 2-80 중량%, 바람직하게는 4-30 중량% 범위일 것이다.

[0224]

유기 퍼옥사이드는, 예를 들어 모노- 또는 폴리-퍼옥사이드, 우레아 퍼옥사이드, C₁-C₄알칸올 옥시디아제 및 C₁-C₄알칸올의 조합물 (예컨대, WO 95/07972호에 기재된 바와 같은 메탄올 옥시디아제 및 에탄올), 알킬히드록시 퍼옥사이드, 예컨대 큐멘 히드로퍼옥사이드 및 t-부틸 히드로퍼옥사이드이다.

[0225]

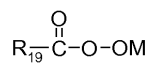
퍼옥사이드는 다양한 결정질 형태일 수 있고, 상이한 물 함량을 가질 수 있으며, 또한 이들은 이들의 저장 안정성을 개선시키기 위하여 다른 무기 또는 유기 화합물과 함께 사용될 수 있다.

[0226]

이들 모든 퍼옥시 화합물은 단독으로 사용되거나 또는 전이 금속 무함유 유기 표백 촉매 및/또는 퍼옥시산 표백 전구체와 조합으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 표백 조성물은 2 내지 80 중량%, 바람직하게는 4 내지 30 중량%의 퍼옥시 표백제를 함유하도록 적합하게 제형화될 수 있다.

[0227]

산화제로서, 퍼옥소 산이 또한 사용될 수 있다. 그 일례는 하기 화학식의 유기 모노 과산이다.



[0228]

[0229]

식 중,

[0230]

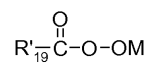
M은 수소 또는 양이온을 나타내고,

[0231]

R₁₉는 비치환된 C₁-C₁₈알킬, 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환된 아릴, 치환된 아릴, -(C₁-C₆알킬렌)-아릴 (여기서, 알킬렌 및/또는 알킬기는 치환될 수 있음) 및 프탈이미도 C₁-C₈알킬렌 (여기서, 프탈이미도 및/또는 알킬렌기는 치환될 수 있음)을 나타낸다.

[0232]

바람직한 모노 유기 퍼옥시산 및 그의 염은 하기 화학식으로 나타낸다.

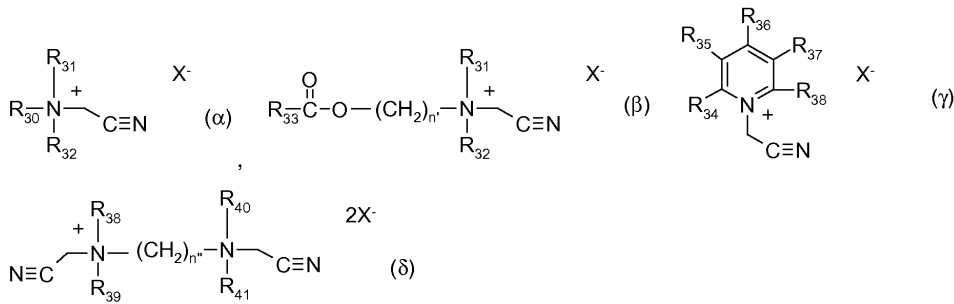


[0233]

[0234]

식 중,

- [0235] M은 수소 또는 알칼리 금속을 나타내고,
- [0236] R'₁₉는 비치환된 C₁-C₄알킬, 페닐, -C₁-C₂알킬렌-페닐 또는 프탈이미도C₁-C₈알킬렌을 나타낸다.
- [0237] 특히 바람직한 것은 CH₃COOH 및 그의 알칼리 염이다.
- [0238] 특히 바람직한 것은 또한 ε-프탈이미도 피옥시 헥산산 및 그의 알칼리 염이다.
- [0239] 또한 적합한 것은 디피옥시산, 예를 들어 1,12-디피옥시도데칸디산 (DPDA), 1,9-디피옥시아젤라산, 디피옥시브라실산, 디피옥시세바신산, 디피옥시이소프탈산, 2-테실디피옥시부탄-1,4-디오트산 및 4,4'-설포닐비스피옥시벤조산이다.
- [0240] 피옥시산 대신, 유기 피옥시산 전구체 및 H₂O₂를 또한 사용할 수 있다. 이러한 전구체는 상응하는 카르복실산 또는 상응하는 카르복실산 무수물 또는 상응하는 카르보닐클로라이드, 또는 과가수분해시 피옥시산을 형성할 수 있는 에스테르 또는 아마이드이다. 이러한 반응은 통상적으로 공지되어 있다.
- [0241] 피옥시산 표백 전구체는 공지되어 있고, 예를 들어 영국 특허 836988호; 864,798호; 907,356호; 1,003,310호 및 1,519,351호; 독일 특허 3,337,921호; EP-A-0185522호; EP-A-0174132호; EP-A-0120591호; 및 미국 특허 1,246,339호; 3,332,882호; 4,128,494호; 4,412,934호 및 4,675,393호와 같은 문헌에 상세히 기재되어 있다.
- [0242] 피옥시산 전구체는 종종 표백 활성화제로 지칭된다. 적합한 표백 활성화제에는 O- 및/또는 N-아실기 및/또는 비치환되거나 치환된 벤조일기를 갖는 표백 활성화제가 포함된다. 폴리아실화 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민 (TAED); 아실화 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸 글리콜 우레아 (TAGU), N,N-디아세틸-N,N-디메틸우레아 (DDU); 나트륨-4-벤조일옥시 벤젠 설포네이트 (SBOBS); 나트륨-1-메틸-2-벤조일옥시 벤젠-4-설포네이트; 나트륨-4-메틸-3-벤조일옥시 벤조에이트; 트리메틸 암모늄 툴루일옥시-벤젠 설포네이트; 아실화 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진 (DADHT); 하기 화학식 (6)의 화합물, 특히 상표명 SNOBS, SLOBS 및 DOBA로 공지된 활성화제; 아실화 다가 알코올, 특히 트리아세틴, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 2,5-디아세톡시-2,5-디하이드로푸란; 및 또한 아세틸화 소르비톨 및 만니톨 및 아실화 당 유도체, 특히 펜타아세틸글루코오스(PAG), 수크로오스 폴리아세테이트 (SUPA), 펜타아세틸프럭토오스, 테트라아세틸크실로오스 및 옥타아세틸락토오스뿐만 아니라 아세틸화, 임의적으로 N-알킬화된 글루카민 및 글루코노락톤이 바람직하다.
- [0243] [화학식 6]
-
- [0244]
- [0245] 식 중, R₂₂는 설포네이트기, 카르복실산기 또는 카르복실레이트기이고, R₂₁은 선형 또는 분지형 (C₇-C₁₅)알킬이다.
- [0246] 독일 특허 출원 DE-A-44 43 177호에 공지된 통상의 표백 활성화제의 조합물도 또한 사용할 수 있다. 피옥사이드와 함께 퍼이민산을 형성하는 니트릴 화합물도 표백 활성화제로 고려할 수 있다.
- [0247] 피옥시산 표백 전구체의 다른 유용한 유형은, 미국 특허 4,751,015호 및 4,397,757호, EP-A-0284292호 및 EP-A-331,229호에 기재된 바와 같은 양이온성, 즉 4차 암모늄 치환된 피옥시산 전구체 유형이다. 상기 유형의 피옥시산 표백 전구체의 예에는 2-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 에틸 나트륨-4-설포페닐 카르보네이트 클로라이드 - (SPCC), N-옥틸,N,N-디메틸-N10-카르보페녹시 테실 암모늄 클로라이드 - (ODC), 3-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 프로필 나트륨-4-설포페닐 카르복실레이트 및 N,N,N-트리메틸 암모늄 툴루일옥시 벤젠 설포네이트가 있다.
- [0248] 표백 전구체의 다른 특수한 유형은 EP-A-303,520호, WO 96/40661호 및 유럽 특허 458,396호, 790244호 및 464,880호에 기재된 바와 같은 양이온성 니트릴에 의해 형성된다. 니트릴 콰트 (nitril quat)로 공지된 이들 양이온성 니트릴은 다음 화학식을 갖는다.



[0249]

[0250]

식 중,

[0251]

R₃₀은 C₁-C₂₄알킬, C₁-C₂₄알케닐, C₁-C₂₄알킬을 갖는 알크아릴, 치환된 C₁-C₂₄알킬, 치환된 C₁-C₂₄알케닐, 치환된 아릴이고;

[0252]

R₃₁ 및 R₃₂는 각각 독립적으로 C₁-C₃알킬, 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬, -(C₂H₄O)_nH (여기서, n은 1 내지 6임), -CH₂-CN이며;

[0253]

R₃₃은 C₁-C₂₀알킬, C₁-C₂₀알케닐, 치환된 C₁-C₂₀알킬, 치환된 C₁-C₂₀알케닐, C₁-C₂₄알킬 및 하나 이상의 다른 치환기를 갖는 알크아릴이고,

[0254]

R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇ 및 R₃₈은 각각 독립적으로 수소, C₁-C₁₀알킬, C₁-C₁₀알케닐, 치환된 C₁-C₁₀알킬, 치환된 C₁-C₁₀알케닐, 카르복실, 설포닐 또는 시아노이고,

[0255]

R₃₈, R₃₉, R₄₀ 및 R₄₁은 각각 독립적으로 C₁-C₆알킬이고,

[0256]

n'은 1 내지 3의 정수이고,

[0257]

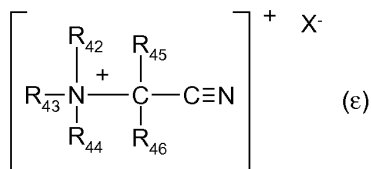
n''은 1 내지 16의 정수이고,

[0258]

X는 음이온이다.

[0259]

다른 니트릴 퀴트는 다음 화학식을 갖는다.



[0260]

[0261]

식 중,

[0262]

R₄₂ 및 R₄₃은 이들이 결합되는 질소 원자와 함께, 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 형성하며, 이 고리는 또한 C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시, C₁-C₅-알카노일, 페닐, 아미노, 암모늄, 시아노, 시안아미노 또는 클로로로 치환될 수 있고, 이 고리의 1 또는 2개의 탄소 원자는 또한 질소 원자, 산소 원자, N-R₄₇-기 및/또는 R₄₄-N-R₄₇-기로 치환될 수 있으며 (여기서, R₄₇은 수소, C₁-C₅-알킬, C₂-C₅-알케닐, C₂-C₅-알키닐, 페닐, C₇-C₉-아르알킬, C₅-C₇-시클로알킬, C₁-C₅-알카노일, 시아노메틸 또는 시아노임),

[0263]

R₄₄는 C₁-C₂₄-알킬, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬, C₂-C₂₄-알케닐, 바람직하게는 C₂-C₄-알케닐, 시아노메틸 또는 C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬이고,

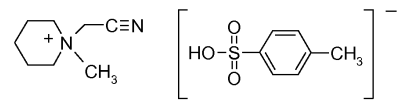
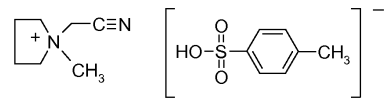
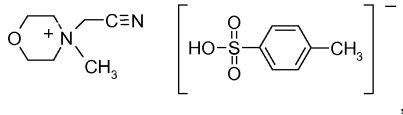
[0264]

R₄₅ 및 R₄₆은 서로에 대해 독립적으로 수소, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알케닐, C₁-C₄-알콕시-C₁-C₄-알킬, 페닐 또는 C₁-C₃-알킬페닐, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 페닐이고, 바람직하게는 R₄₆이 수소가 아닌 경우 잔기 R₄₅는 수소를 나

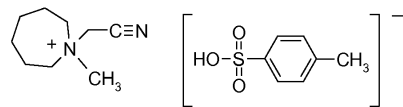
타내고,

[0265] X⁻는 음이온이다.

[0266] 화학식 (ε)의 니트릴 퀴트의 적합한 예는 다음과 같다.

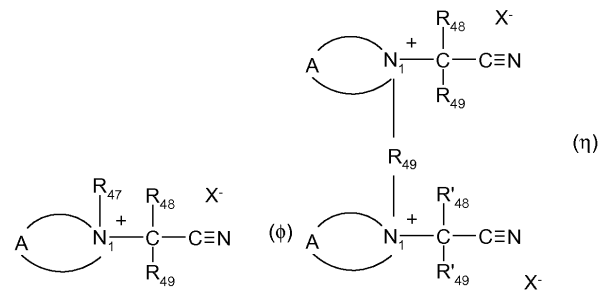


[0267] 및



[0268]

[0269] 다른 니트릴 퀴트는 다음 화학식을 갖는다.



[0270]

[0271] 식 중,

[0272] A는 N₁ 원자 이외에 복수의 원자에 의해 형성된 포화 고리이고, 상기 포화 고리 원자는 1개 이상의 탄소 원자 및 N₁ 원자 이외에 적어도 1개의 헤테로원자를 포함하며, 상기 1개의 헤테로원자는 O, S 및 N 원자로 구성된 군으로부터 선택되며, 화학식 (φ) 구조의 N₁ 원자에 결합된 치환기 R₄₇은 (a) C₁-C₈-알킬 또는 알콕실화 알킬 (여기서, 알콕시는 C₂₋₄임), (b) C₄-C₂₄시클로알킬, (c) C₇-C₂₄알크아릴, (d) 반복 또는 비반복 알콕시 또는 알콕실화 알코올 (여기서, 알콕시 단위는 C₂₋₄임), 또는 (e) -CR₅₀R₅₁-C≡N (여기서, R₅₀ 및 R₅₁은 각각 H, C₁-C₂₄알킬, 시클로알킬, 또는 알크아릴, 또는 반복 또는 비반복 알콕실 또는 알콕실화 알코올이고, 여기서 알콕시 단위는 C₂-C₄임)이고, 화학식 (φ)에서 R₄₈ 및 R₄₉ 치환기 중 적어도 하나는 H이고, R₄₈ 및 R₄₉ 치환기 중 나머지는 H, C₁-C₂₄알킬, 시클로알킬, 또는 알크아릴, 또는 반복 또는 비반복 알콕실 또는 알콕실화 알코올이며, 여기서 알콕시 단위는 C₂₋₄이고, Y는 1개 이상의 반대이온이다.

[0273] 상기 전구체는 조성물의 총 중량을 기준으로 12 중량% 이하, 바람직하게는 2 내지 10 중량%의 양으로 사용할 수 있다.

[0274] 통상적으로 공지된 추가적 표백 촉매, 예컨대 EP 1194514호, EP 1383857호 또는 W004/007657호에 기재된 바와 같은 전이 금속 착체를 또한 사용할 수 있다.

[0275] H₂O₂, O₂, 공기, 퍼옥시 함유 화합물, 퍼옥시산 뿐만 아니라 그의 전구체, 추가적 표백 촉매 및 표백 활성물질들

본 발명의 금속 착제와의 임의의 조합으로 사용할 수 있다.

- [0276] 상기 조성물은, 본 발명에 따른 조합물 이외에, 예를 들어 비스-트리아지닐아미노-스틸벤디설피온산, 비스-트리아졸릴-스틸벤디설피온산, 비스-스티릴-비페닐 또는 비스-벤조푸라닐비페닐, α 비스-벤족살릴 유도체, 비스-벤즈이미다졸릴 유도체 또는 쿠마린 유도체 또는 피라졸린 유도체 계열로부터의 1종 이상의 광학 증백제를 포함할 수 있다.
- [0277] 상기 조성물은 1종 이상의 추가적 첨가제를 또한 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 예를 들어 오염물(dirt) 현탁제, 예컨대 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스; pH 조절제, 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트; 기포 조절제, 예컨대 비누; 분무 건조 및 과립화 특성을 조정하기 위한 염, 예컨대 나트륨 설페이트; 향수; 및 또한 필요한 경우, 정전기방지제 및 유연제, 예컨대 스택타이트; 표백제; 안료; 및/또는 토닝제(toning agent)이다. 이들 구성성분은 사용된 어떠한 표백제에 대해서도 안정해야 한다.
- [0278] 세제 조성물을 자동 식기세척기에서 사용하는 경우, 또한 통상적으로 은 부식 억제제를 함께 사용한다.
- [0279] 이러한 보조제는 세제 제형의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 특히 0.5 내지 5 중량%의 총량으로 첨가된다.
- [0280] 또한, 세제는 임의적으로 효소도 포함할 수 있다. 효소는 얼룩 제거를 위해 세제에 첨가될 수 있다. 이들 효소는 일반적으로, 예를 들어 혈액, 우유, 풀(grass) 또는 과일 주스와 같은 단백질 또는 전분에 의한 얼룩에 대한 작용을 개선시킨다. 바람직한 효소는 셀룰라아제 및 프로테아제, 특히 프로테아제이다. 셀룰라아제는 셀룰로오스 및 그의 유도체와 반응하여 이들을 글루코오스, 셀로비오스, 셀로올리고사카라이드로 가수분해하는 효소이다. 셀룰라아제는 오염물을 제거하고 또한 식물의 유연한 촉감을 증강시키는 효과를 갖는다.
- [0281] 통상적인 효소의 예에는 비제한적으로 다음이 포함된다.
- [0282] US-B-6,242,405호, 칼럼 14, 21-32행에 기재된 프로테아제;
- [0283] US-B-6,242,405호, 칼럼 14, 33-46행에 기재된 리파아제;
- [0284] US-B-6,242,405호, 칼럼 14, 47-56행에 기재된 아밀라아제; 및
- [0285] US-B-6,242,405호, 칼럼 14, 57-64행에 기재된 셀룰라아제.
- [0286] 알칼라아제 (Alcalase)(등록상표), 에스페라아제 (Esperase)(등록상표), 에버라아제 (Everlase)(등록상표), 사비나아제 (Savinase)(등록상표), 칸나아제 (Kannase)(등록상표), 및 두라짐 (Durazym)(등록상표)과 같은 시판되는 세제 프로테아제는, 예를 들어 노보자임스 사 (NOVOZYMES A/S)에 의해 시판되고 있다.
- [0287] 테르마밀 (Termamyl)(등록상표), 두라밀 (Duramyl)(등록상표), 스테인자임 (Stainzyme)(등록상표), 나탈라아제 (Natalase)(등록상표), 반 (Ban)(등록상표), 및 펀가밀 (Fungamyl)(등록상표)과 같은 시판되는 세제 아밀라아제는, 예를 들어 노보자임스 사에 의해 시판되고 있다.
- [0288] 셀루자임 (Celluzyme)(등록상표), 케어자임 (Carezyme)(등록상표), 및 엔돌라아제 (Endolase)(등록상표)와 같은 시판되는 세제 셀룰라아제는, 예를 들어 노보자임스 사에 의해 시판되고 있다.
- [0289] 리포라아제 (Lipolase)(등록상표), 리포라아제 울트라(등록상표), 및 리포프라임 (Lipoprime)(등록상표)와 같은 시판되는 세제 리파아제는, 예를 들어 노보자임스 사에 의해 시판되고 있다.
- [0290] 적합한 만나아제, 예컨대 만나나웨이 (Mannanaway)(등록상표)는 노보자임스 사에서 시판되고 있다.
- [0291] 세탁 제품 이외에, 경질 표면 세척제에서, 특히 자동 식기세척기에 사용되는 조성물에서, 하기 효소가 또한 통상적으로 사용된다: 프로테아제, 아밀라아제, 플롤라나아제, 큐티나아제 및 리파아제, 예컨대 BLAP(등록상표), 옵티마아제 (Optimase)(등록상표), 옵티클린 (Opticlean)(등록상표), 맥사칼 (Maxacal)(등록상표), 맥사팜 (Maxapem)(등록상표), 에스페라아제(등록상표) 및/또는 사비나아제 (Savinase)(등록상표)와 같은 프로테아제; 테르마밀(등록상표), 아밀라아제 (Amylase)-LT(등록상표), 막사밀(등록상표) 및/또는 두라밀(등록상표)과 같은 아밀라아제; 리포라아제(등록상표), 리포맥스 (Lipomax)(등록상표), 루마패스트 (Lumafast)(등록상표), 및/또는 리포짐 (Lipozym)(등록상표)과 같은 리파아제. 국제 특허출원 WO 92/11347호 및 WO 94/23005호에 기재된 바와 같이 사용될 수 있는 효소는 이들을 조기 불활성화로부터 보호하기 위하여 담체 상에 흡착되거나 및/또는 캡슐화된 물질에 매립될 수 있다. 이들은 본 발명에 따른 세척 제형에 5 중량%를 초과하지 않는 양, 특히 0.1 중량% 내지 1.2 중량%의 양으로 존재한다.

- [0292] 아밀라아제: 본 발명은 바람직하게는 세제에서 향상된 안정성을 갖는, 특히 향상된 산화 안정성을 갖는 아밀라아제를 사용한다. 이러한 아밀라아제는 비제한적으로 다음과 같이 예시된다: (a) 테르마밀(등록상표)로 공지된 비. 리케니포르미스 (*B. licheniformis*) 알파-아밀라아제의 위치 197에 위치한 메티오닌 잔기를 알라닌 또는 트레오닌 (바람직하게는 트레오닌)으로 치환한 돌연변이로도 나타낼 수 있는 WO 94/02597 (공개일: 1994년 2월 3일; 노보 노르디스크 사 (Novo Nordisk A/S))에 따른 아밀라아제, 또는 비. 아밀로리퀘파시엔스 (*B. amyloliquefaciens*), 비. 서브틸리스 (*B. subtilis*) 또는 비. 스테아로테르모필루스 (*B. stearothermophilus*)와 같은 유사한 모 (parent) 아밀라아제의 상동성 위치 변이체; (b) 씨. 밋친슨 (*C. Mitchinson*)의 207회 American Chemical Society National Meeting, March 13-17 1994에서 제시된 제목 "Oxidatively Resistant α -Amylases"의 논문에 제넨코 인터내셔널 (Genencor International)에 의해 기재된 바와 같은 안정성-향상된 아밀라아제. 자동 식기세척기 세제 중의 표백제는 알파-아밀라아제를 불활성화시키지만 제넨코에서 비. 리케니포르미스 NCIB8061로부터 제조한 아밀라아제의 산화 안정성은 향상시킨다는 것이 밝혀졌다. 임의의 다른 산화 안정성-향상된 아밀라아제도 사용될 수 있다.
- [0293] 프로테아제: 프로테아제 효소는 일반적으로 본 발명의 바람직한 실시양태에서 0.001 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 이 단백질분해 효소는 동물, 식물 또는 미생물(바람직함) 기원일 수 있다. 보다 바람직하게는 세균 기원의 세린 단백질분해 효소이다. 효소의 정제 또는 비정제 형태가 사용될 수 있다. 밀접한 구조적 효소 변이체처럼, 화학적으로 또는 유전적으로 변형된 돌연변이에 의해 생성된 단백질분해 효소가 정의에 포함된다. 적합한 시판되는 단백질분해 효소는 알칼리아제(등록상표), 에스페리아제(등록상표), 두라짐(등록상표), 사비나아제(등록상표), 맥사타아제 (Maxatase)(등록상표), 맥사칼(등록상표), 및 맥사팜(등록상표) 15 (단백질 처리된 맥사칼)을 포함한다. 푸라펙트 (Purafect)(등록상표) 및 서브틸리신 BPN 및 BPN'는 또한 시중에서 구입할 수 있다.
- [0294] 리파아제가 존재하면, 리파아제는 본 발명의 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 0.01 중량%를 차지하고, 임의적으로 석회비누 분산 특성을 갖는 계면활성제, 예컨대 알킬디메틸아민 N-옥사이드 또는 설로베타인 약 1 중량% 내지 약 5 중량%와 조합된다. 본원에서 사용하기에 적합한 리파아제에는 세균, 동물 및 진균 기원의 리파아제가 포함되며, 화학적 또는 유전학적 변형 돌연변이체도 포함된다.
- [0295] 본 발명의 조성물에 리파아제를 혼입할 때, 특정한 경우에, 오일상이지만 비가수분해성인 물질 소량(예컨대, 조성물의 0.5 중량% 미만)과 조합함으로써 그의 안정성 및 효능이 향상될 수 있다.
- [0296] 효소가 사용될 때, 효소는 세제 제형의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 4 중량%의 총량으로 존재할 수 있다.
- [0297] 세제 제형이 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형이면, 또한 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 6 중량%의 효소 안정화제를 임의적으로 포함할 수 있다. 효소 안정화제는 세제용 효소와 상용성인 임의의 안정화제일 수 있다. 이러한 계에는 고유하게는 다른 제형 활성제가 구비되어 있거나, 또는 예를 들어 세제에 이용가능한 효소의 제조자 또는 배합자에 의해, 별도로 첨가될 수 있다. 이러한 안정화제는, 예를 들어 칼슘 이온, 붕산, 프로필렌 글리콜, 단쇄 카르복실산, 보론산 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 세제 조성물의 유형 및 물리적 형태에 따라 상이한 안정화 문제를 해결하도록 고안된다.
- [0298] 표백 작용을 증강시키기 위하여, 상기 조성물은, 본원에 기재된 촉매 이외에 광촉매를 또한 포함할 수 있으며, 그 작용은 일중항산소 (singlet oxygen)의 발생을 기초한다.
- [0299] 본 발명에 따른 조성물에 있어서 추가적인 바람직한 첨가제는 염료 고정제 및/또는 중합체이며, 이는 텍스타일을 세탁하는 동안 세탁 조건하에서 텍스타일로부터 방출된 세탁액 중의 염료에 의한 얼룩을 방지한다. 바람직하게는, 이러한 중합체는 음이온성 또는 양이온성 치환기의 혼입에 의해 개질될 수 있는, 분자량이 특히 5000 내지 60,000 범위, 더 특히 10,000 내지 50,000 범위인 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸 또는 폴리비닐피리딘-N-옥사이드이다. 이러한 중합체는 일반적으로 세제 제형의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 2 중량%의 총량으로 사용된다. 바람직한 중합체는 WO-A-02/02865호 (특히 1 페이지, 마지막 단락 및 2 페이지, 첫째 단락 참조) 및 WO-A-04/05688호에 언급되어 있다.
- [0300] 본 발명의 세제 조성물이 경질 표면 세척제로서 사용될 때, 특히 본 발명의 조성물이 자동 식기세척기 제형에 사용될 때, 단순한 칼슘-석출 비누는 식기 상에 침착되는 경향이 있기 때문에 본 발명의 조성물에서 이를 소포제로서 사용하는 것을 피하는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 실제로, 포스페이트 에스테르는 이러한 문제로

부터 완전히 자유롭지 않으므로 배합자는 일반적으로 본 발명의 조성물 중 잠재적으로 침착가능한 소포제의 함량을 최소화하도록 선택할 것이다. 기포 억제제의 다른 예에는 파라핀, 파라핀/알코올 조합물, 또는 비스지방산 아마이드가 있다.

- [0301] 본원의 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형은 또한 1종 이상의 중금속 킬레이트제, 예컨대 히드록시에틸디포스포네이트 (HEDP)를 임의적으로 함유할 수 있다. 더욱 일반적으로, 본원에서 사용하기에 적합한 킬레이트제는 아미노 카르복실레이트, 아미노 포스포네이트, 다관능성-치환된 방향족 킬레이트제 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본원에서 사용하기에 적합한 다른 킬레이트제는 시판되는 데퀘스트(DEQUEST) 시리즈이고, 날코 사 (Nalco, Inc)의 킬레이트 화제이다. 임의적 킬레이트제로서 유용한 아미노카르복실레이트는 에틸렌디아민테트라아세테이트, N-히드록시에틸에틸렌디아민 트리아세테이트, 니트릴로트리아세테이트, 에틸렌디아민 테트라프로피오네이트, 트리에틸렌테트라아민헥사아세테이트, 디에틸렌트리아민-펜타아세테이트, 및 에탄올디글리신, 이들의 알칼리 금속, 암모늄 및 치환된 암모늄 염, 및 이들의 혼합물이다.
- [0302] 아미노포스포네이트는 또한 적어도 낮은 수준의 총 인이 세제 조성물에서 허용될 때 본 발명의 조성물에 킬레이트제로서 사용하기에 적합하며, 에틸렌디아민테트라키스(메틸렌포스포네이트)를 포함한다.
- [0303] 바람직하게는, 이들 아미노포스포네이트는 약 6개 초과와 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알케닐기를 함유하지 않는다.
- [0304] 본원에서 사용하기에 특히 바람직한 생분해성 킬레이트화제는 에틸렌디아민 디숙시네이트("EDDS")이다.
- [0305] 이들 킬레이트제 또는 전이금속 선택적 격리제(sequestant)는 사용되는 경우, 일반적으로 본원의 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형의 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 1 중량%를 차지할 것이다.
- [0306] 본원의 바람직한 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형은 분산제 중합체를 부가적으로 함유할 수 있다. 존재하는 경우, 분산제 중합체는 통상적으로 세제 조성물의 0 중량% 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 8 중량% 범위의 수준으로 존재한다. 분산제 중합체는 본 발명의 식기세척기 세제 조성물의 필름 형성 성능 (filming performance)을 개선시키는데 유용하며, 특히 pH가 더 높은 실시양태에서, 예컨대 세척 pH가 약 9.5를 초과하는 경우 유용하다. 특히 바람직한 것은 탄산칼슘 또는 규산마그네슘이 식기에 침착되는 것을 억제하는 중합체이다.
- [0307] 적합한 중합체는 바람직하게는 폴리카르복실산의 적어도 부분적으로 중화된 또는 알칼리 금속, 암모늄 또는 치환된 암모늄(예컨대 모노-, 디- 또는 트리에탄올암모늄)염이다. 알칼리 금속, 특히 나트륨염이 가장 바람직하다. 중합체의 분자량은 다양한 범위일 수 있지만, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 500,000, 더욱 바람직하게는 약 1,000 내지 약 250,000이다.
- [0308] 중합되어 적합한 분산제 중합체를 형성할 수 있는 불포화 단량체 산은 아크릴산, 말레산 (또는 말레산 무수물), 푸마르산, 이타콘산, 아코니트산, 메사콘산, 시트라콘산 및 메틸렌말론산을 포함한다. 카르복실레이트 라디칼을 함유하지 않는 단량체 부분, 예컨대 메틸 비닐 에테르, 스티렌, 에틸렌 등의 존재는, 이러한 부분이 분산제 중합체의 약 50 중량% 초과를 구성하지 않는다면 적합하다.
- [0309] 분자량이 약 3,000 내지 약 100,000, 바람직하게는 약 4,000 내지 약 20,000이고, 아크릴아미드 함량이 분산제 중합체의 약 50 중량% 미만, 바람직하게는 약 20 중량% 미만인 아크릴아미드 및 아크릴레이트의 공중합체를 또한 사용할 수 있다. 가장 바람직하게는, 이러한 분산제 중합체의 분자량은 약 4,000 내지 약 20,000이고, 아크릴아미드 함량은 중합체의 총 중량을 기준으로 약 0 중량% 내지 약 15 중량%이다.
- [0310] 특히 바람직한 분산제 중합체는 저분자량의 개질된 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, 화학식 $-(C(R_a)C(R_b)(C(O)OR_c))_n-$ 을 갖는데, 식 중에서, 겹으로 보기에 채워지지 않은 원자가는 사실상 수소에 의해 점유되며, 치환기 R_a , R_b 또는 R_c 중의 1개 이상, 바람직하게는 R_a 또는 R_b 는 탄소수가 1 내지 4인 알킬 또는 히드록시알킬기이고; R_a 또는 R_b 는 수소일 수 있고, R_c 는 수소 또는 알칼리 금속염일

수 있다. R_a 가 메틸이고, R_b 는 수소이며, R_c 가 나트륨인 치환된 아크릴 단량체가 가장 바람직하다.

- [0311] 적합한 저분자량 폴리아크릴레이트 분산제 중합체의 분자량은 바람직하게는 약 15,000 미만, 바람직하게는 약 500 내지 약 10,000, 가장 바람직하게는 약 1,000 내지 약 5,000이다. 본원에 사용되는 가장 바람직한 폴리아크릴레이트 공중합체의 분자량은 약 3,500이며, 아크릴산 약 70 중량% 및 메타크릴산 약 30 중량%를 포함하는 중합체의 완전히 중화된 형태이다.
- [0312] 본원에서 유용한 다른 분산제 중합체는 약 950 내지 약 30,000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함한다.
- [0313] 본 명세서에 유용한 또 다른 분산제 중합체에는 셀룰로오스 아세테이트 설페이트, 셀룰로오스 설페이트, 히드록시에틸 셀룰로오스 설페이트, 메틸 셀룰로오스 설페이트 및 히드록시프로필셀룰로오스 설페이트와 같은 셀룰로오스 설페이트 에스테르가 포함된다. 나트륨 셀룰로오스 설페이트는 상기 군 중에서 가장 바람직한 중합체이다.
- [0314] 다른 적합한 분산제 중합체는 카르복실레이트 다당류, 특히 전분, 셀룰로오스 및 알기네이트이다.
- [0315] 허용되는 분산제의 또 다른 군은 유기 분산제 중합체, 예컨대 폴리아스파테이트이다.
- [0316] 어느 정도의 압축이 필요한지에 따라서, 충전제 재료도 또한 본 발명의 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형에 존재할 수 있다. 이는 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척기 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형의 약 70 중량% 이하, 바람직하게는 0 중량% 내지 약 40 중량%의 양의 수크로오스, 수크오로스 에스테르, 황산나트륨, 황산칼륨 등을 포함한다. 바람직한 충전제는, 특히 미량의 불순물을 최소한으로 갖는 양호한 등급의 황산나트륨이다.
- [0317] 본원에서 사용되는 나트륨 설페이트는 바람직하게는 표백제와의 비반응성을 보장하는 충분한 순도를 갖고, 이를 또한 마그네슘-염 형태의 EDDS 또는 포스포네이트와 같은 격리제의 소량으로 처리할 수 있다. 표백제 분해를 피하기에 충분한 순도 면에서, 바람직한 사항은 구체적으로 본원에서 사용되는 임의의 실리케이트를 비롯한 pH 조절 성분에도 적용됨을 유념하기 바란다.
- [0318] 본 발명에 따른 세척 제형에 사용될 수 있는 유기 용매는, 특히 세척 제형이 액체 또는 페이스트 형태일 때, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알코올, 특히 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 tert-부탄올, 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 디올, 특히 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 및 이들의 혼합물, 및 상술한 계열의 화합물로부터 유도될 수 있는 에테르를 포함한다. 이러한 수혼화성 용매는 본 발명에 따른 세척 제형에 바람직하게는 20 중량%를 초과하지 않는 양, 특히 1 중량% 내지 15 중량%의 양으로 존재한다.
- [0319] 다수의 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 보다 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형은 완충될 것이며, 즉 이들은 산성 오염물의 존재하에서 pH 저하에 비교적 저항성이다. 그러나, 본원에서 다른 조성물은 현저히 낮은 완충능을 가질 수 있거나, 또는 실질적으로 완충되지 않을 수 있다. 권고되는 사용 수준에서 pH를 제어 또는 변화시키기 위한 기법은 일반적으로 완충액의 사용뿐만 아니라 부가적인 알칼리, 산, pH 증가제, 이 중 구획 용기 등의 사용을 포함하며, 이러한 기법은 당업자에게 잘 공지되어 있다.
- [0320] 특정 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형은 수용성 알칼리 무기염 및 수용성 유기 또는 무기 세척강화제로부터 선택되는 pH 조절 성분을 포함한다. pH 조절 성분은 경질 표면 세척 조성물, 바람직하게는 식기세척 세제 제형, 더욱 바람직하게는 자동 식기세척기 세제 제형이 1,000 내지 5,000 ppm의 농도로 물에 용해될 때, pH가 약 8 초과, 바람직하게는 약 9.5 내지 약 11 범위로 유지되도록 선택된다. 바람직한 비포스페이트 pH 조절 성분은 다음 군으로부터 선택될 수 있다:
- [0321] (i) 탄산나트륨 또는 세스퀴카르보네이트;
- [0322] (ii) 규산나트륨, 바람직하게는 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 비율이 약 1:1 내지 약 2:1인 함수 규산나트륨, 및 이와 제한된 양의 메타규산나트륨과의 혼합물;
- [0323] (iii) 시트르산나트륨;
- [0324] (iv) 시트르산;
- [0325] (v) 중탄산나트륨;

- [0326] (vi) 붕산나트륨, 바람직하게는 보락스;
- [0327] (vii) 수산화나트륨; 및
- [0328] (viii) (i)-(vii)의 혼합물.
- [0329] 바람직한 실시양태는 소량의 실리케이트(즉, 약 3 중량% 내지 약 10 중량%의 SiO₂)를 함유한다.
- [0330] 상기 특수한 유형의 매우 바람직한 pH 조절 성분계의 예는 과립 시트르산나트륨과 무수 탄산나트륨의 2원 혼합물, 및 과립 시트르산나트륨 삼수화물, 시트르산 일수화물 및 무수 탄산나트륨의 3원 혼합물이다.
- [0331] 자동 식기세척기에 사용되는 조성물에서 pH 조절 성분의 양은 바람직하게는 조성물의 약 1 중량% 내지 약 50 중량%이다. 바람직한 실시양태에서, pH 조절 성분은 조성물에 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 양으로 존재한다. 초기 세척 용액의 pH가 약 9.5 내지 약 11인 조성물에 있어서, 특히 바람직한 자동 식기세척기 세제 제형 실시양태는 자동 식기세척기 세제 제형의 중량 기준으로 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 시트르산나트륨과 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 7 중량% 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 약 8 중량% 내지 약 20 중량%의 탄산나트륨을 포함한다.
- [0332] 필수 pH 조절제는 다양한 수용성, 알칼리 금속, 암모늄 또는 치환된 암모늄 보레이트, 히드록시셀포네이트, 폴리아세테이트 및 폴리카르복실레이트를 포함하는 당업계에 공지된 비포스페이트 세척강화제로부터 선택되는 다른 임의적 세척강화제 염에 의해 보충될 수 있다 (즉, 경우 중에서 격리를 개선시키기 위함). 상기 재료의 알칼리 금속, 특히 나트륨의 염이 바람직하다. 대안적인 수용성, 비인 (non-phosphorus) 유기 세척강화제가 이들의 격리 특성으로 인해 사용될 수 있다. 폴리아세테이트 및 폴리카르복실레이트 세척강화제의 예는 에틸렌디아민 테트라아세트산, 니트릴로트리아세트산, 타르트레이트 모노숙신산, 타르트레이트 디숙신산, 옥시디숙신산, 카르복시메톡시숙신산, 멜리트산의 나트륨, 칼륨, 리튬, 암모늄 및 치환된 암모늄 염, 및 나트륨 벤젠 폴리카르복실레이트 염이다.
- [0333] 세제 제형은, 예를 들어 분말, 과립, 정제, 겔 및 액체 형태의 다양한 물리적 형태를 취할 수 있다. 그의 예에는, 특히 통상의 고성능 세제 분말, 초압축형 고성능 세제 분말 및 정제가 포함된다. 한가지 중요한 물리적 형태는 세탁기에 첨가되는 소위 농축 과립 형태이다.
- [0334] 또한 소위 압축형 또는 초압축형 세제도 중요하다. 세제 생산 분야에서, 증가된 양의 활성 물질을 함유하는 상기 세제를 생산하는 경향이 있다. 세탁 절차 동안 에너지 소비를 최소화하기 위하여, 압축형 또는 초압축형 세제는, 예를 들어 40°C 미만의 낮은 세탁 온도 또는 심지어 실온 (25°C)에서도 효과적으로 작용할 필요가 있다. 이러한 세제는 일반적으로 세제 생산에 필요한 물질 또는 충전제, 예를 들어 황산나트륨 또는 염화나트륨을 단지 소량 함유한다. 이러한 물질의 총량은 세제 제형의 총 중량을 기준으로 일반적으로 0 내지 10 중량%, 특히 0 내지 5 중량%, 더 특히 0 내지 1 중량%이다. 이러한 (초)압축형 세제의 벌크 밀도는 일반적으로 650 내지 1000 g/L, 특히 700 내지 1000 g/L, 더 특히 750-1000 g/L이다.
- [0335] 세제 제형은 또한 정제 형태일 수 있다. 정제의 장점은 분배의 용이성 및 취급의 편리성이다. 정제는 고품 세제 제형의 가장 압축된 형태이며, 부피 밀도가 일반적으로, 예를 들어 0.9 내지 1.3 kg/L이다. 신속한 용해를 달성하기 위하여, 이러한 정제는 일반적으로 다음과 같은 특수한 용해 보조제를 함유한다.
- [0336] - 발포제로서 카르보네이트/히드로젠 카르보네이트/시트르산;
- [0337] - 봉해제, 예컨대 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스 또는 가교된 폴리(N-비닐-피롤리돈);
- [0338] - 신속하게 용해되는 재료, 예컨대 나트륨 (칼륨) 아세테이트, 또는 나트륨 (칼륨) 시트레이트;
- [0339] - 신속하게 용해되는, 수용성 경질 코팅 제제, 예컨대 디카르복실산.
- [0340] 정제는 또한 상기 용해 보조제의 조합을 포함할 수도 있다.
- [0341] 세제 제형은 또한 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 35 중량%의 물을 함유하는 수성 액체 형태, 또는 5 중량% 이하, 바람직하게는 0 중량% 내지 1 중량%의 물을 함유하는 비수성 액체 형태일 수 있다. 비수성 액체 세제 제형은 다른 용매를 담체로 포함할 수 있다. 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올과 같은 저분자량 일차 또는 이차 알코올이 상기 목적에 적합하다. 사용되는 가용화 계면활성제는 바람직하게는 1가 알코올이지만, 예를 들어 2 내지 약 6개의 탄소 원자 및 2 내지 약 6개의 히드록시 기를 함유하는

폴리올 (예컨대 1,3-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 1,2-프로판디올)도 또한 사용될 수 있다. 상기 담체는 세제 제형의 총 중량을 기준으로 일반적으로 5 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%의 총량으로 사용된다. 세제 제형은 또한 소위 "단위 액체 투여량" 형태로 사용할 수 있다.

[0342] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 촉매를 포함하며 분말 형태 또는 과립형 세제, 세척 또는 표백 조성물에 혼입되기에 적합한 과립에 관한 것이다. 이러한 과립은 바람직하게는 다음을 포함한다:

[0343] a) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 상기 정의된 1종 이상의 화학식 (1)의 금속 착체 화합물 및 1종 이상의 퍼옥사이드,

[0344] b) 과립의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%의 1종 이상의 결합제,

[0345] c) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 캡슐화 재료,

[0346] d) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가적 첨가제, 및

[0347] e) 과립의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 물.

[0348] 모든 중량%는 과립의 총 중량을 기준으로 한다.

[0349] 또는 대안적으로 과립은 다음을 포함할 수 있다.

[0350] a) 1 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 40 중량%, 특히 1 중량% 내지 30 중량%의 1종 이상의 화학식 (1)의 금속 착체 화합물 및 1종 이상의 퍼옥사이드-형성 물질,

[0351] b) 1 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 99 중량%, 특히 20 중량% 내지 80 중량%의 1종 이상의 결합제,

[0352] c) 0 중량% 내지 20 중량%, 특히 1 내지 20 중량%의 1종 이상의 캡슐화 재료,

[0353] d) 0 중량% 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가적 첨가제 및

[0354] e) 0 중량% 내지 20 중량%의 물.

[0355] 모든 중량%는 과립의 총 중량을 기준으로 한다.

[0356] 화학식 (1)의 금속 착체 화합물 및 상기 퍼옥사이드 또는 퍼옥사이드-형성 물질[성분 a)]에 있어서, 상기 정의된 바람직한 사항이 과립에도 적용된다. 또한, 적합한 과립화 재료를 사용하여 촉매 자체를 과립화할 수 있다.

[0357] 결합제(b)로서, 수용성, 분산성 또는 수용화성인 음이온성 분산제, 비이온성 분산제, 중합체 및 왁스를 고려할 수 있다.

[0358] 사용되는 음이온성 분산제는, 예를 들어 염료, 안료 등을 위한 시판되는 수용성 음이온성 분산제이다.

[0359] 특히, 방향족 설포산과 포름알데히드의 축합생성물, 방향족 설포산과 비치환된 또는 염소화된 디페닐 또는 디페닐 옥사이드 및 임의적인 포름알데히드의 축합생성물, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 중합된 유기 설포산의 나트륨염, 중합된 알킬나프탈렌설포산의 나트륨염, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨염, 알킬아릴설포네이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트의 나트륨염, 폴리알킬화 다핵성 아릴설포네이트, 아릴설포산과 히드록시아릴 설포산의 메틸렌-결합된 축합생성물, 디알킬설포숙신산의 나트륨염, 알킬 디글리콜 에테르 설페이트의 나트륨염, 폴리나프탈렌메탄설포네이트의 나트륨염, 리그노설포네이트 또는 옥시리그노설포네이트 및 헤테로사이클릭 폴리설포산과 같은 생성물을 고려할 수 있다.

[0360] 특히 적합한 음이온성 분산제는 나프탈렌설포산과 포름알데히드의 축합생성물, 중합된 유기 설포산의 나트륨염, (모노-/디-) 알킬나프탈렌설포네이트, 폴리알킬화 다핵성 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및 나프탈렌설포산과 폴리클로로메틸디페닐의 축합생성물이다.

[0361] 적합한 비이온성 분산제는 바람직하게는, 특히 35°C 이상의 융점을 갖고 물에 유화성, 분산성 또는 가용성인 화합물이며, 예컨대 다음과 같은 화합물이다.

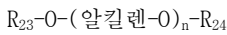
[0362] 1. 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 지방 알코올, 특히 세틸 알코올;

[0363] 2. 바람직하게는 2 내지 80 mol의 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드(여기서, 에틸렌 옥사이드 단위의 일부는 치환된 에폭사이드, 예컨대 스티렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드로 대체될 수 있음)와 8 내지 22개의 탄소 원자의 고급 불포화 또는 포화 모노알코올, 지방산, 지방 아민 또는 지방 아마이드, 또는 벤질 알코올,

페닐 페놀, 벤질 페놀 또는 알킬 페놀 (여기서, 알킬 라디칼은 4 이상의 탄소 원자를 가짐)과의 부가 생성물;

- [0364] 3. 알킬렌 옥사이드, 특히 프로필렌 옥사이드, 축합 생성물(블록 중합체);
 - [0365] 4. 디아민, 특히 에틸렌디아민과 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드의 부가물;
 - [0366] 5. 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 지방산과 하나 이상의 히드록시-저급 알킬 또는 저급 알콕시-저급 알킬기를 갖는 일차 또는 이차 아민의 반응 생성물, 또는 상기 히드록시알킬기-함유 반응 생성물의 알킬렌 옥사이드 부가 생성물;
 - [0367] 6. 바람직하게는 장쇄 에스테르기를 갖는 소르비탄 에스테르 또는 에톡실화 소르비탄 에스테르, 예를 들면 4 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트 또는 4 내지 20개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트;
 - [0368] 7. 프로필렌 옥사이드와 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 3가 내지 6가 지방족 알코올, 예컨대 글리세롤 또는 펜타에리트리톨의 부가 생성물; 및
 - [0369] 8. 지방 알코올 폴리글리콜 혼합 에테르, 특히 3 내지 30 mol의 에틸렌 옥사이드 및 3 내지 30 mol의 프로필렌 옥사이드와 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 지방족 모노알코올의 부가 생성물.
- [0370] 특히 적합한 비이온성 분산제는 하기 화학식 (7)의 계면활성제이다.

[0371] [화학식 7]



[0373] 식 중,

[0374] R_{23} 은 C_8-C_{22} 알킬 또는 C_8-C_{18} 알케닐이고;

[0375] R_{24} 는 수소, C_1-C_4 알킬, 6개 이상의 탄소 원자를 가지는 시클로지방족 라디칼, 또는 벤질이고;

[0376] "알킬렌"은 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이고;

[0377] n은 1 내지 60의 수이다.

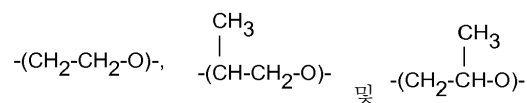
[0378] 화학식 (7)에서 치환기 R_{23} 및 R_{24} 는 유리하게는 각각 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 불포화 또는 바람직하게는 포화 지방족 모노알코올의 탄화수소 라디칼이다. 탄화수소 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. R_{23} 및 R_{24} 는 바람직하게는 각각 서로에 대해 독립적으로 9 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다.

[0379] 고려할 수 있는 지방족 포화 모노알코올에는 천연 알코올, 예를 들어 라우릴 알코올, 미리스틸 알코올, 세틸 알코올 또는 스테아릴 알코올; 및 또한 합성 알코올, 예를 들어 2-에틸헥산올, 1,1,3,3-테트라메틸부탄올, 옥탄-2-올, 이소노닐 알코올, 트리메틸헥산올, 트리메틸노닐 알코올, 데칸올, C_9-C_{11} 옥소-알코올, 트리데실 알코올, 이소트리데실 알코올 및 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 일차 알코올 (알폴 (Alfol))이 포함된다. 이러한 알폴의 일부 예는 알폴(8-10), 알폴(9-11), 알폴(10-14), 알폴(12-13) 및 알폴(16-18)이다 ("알폴"은 사솔 사 (Sasol Limited)의 등록 상표명이다).

[0380] 불포화 지방족 모노알코올은, 예를 들어 도데세닐 알코올, 헥사데세닐 알코올 및 올레일 알코올이다.

[0381] 알코올 라디칼은 단독으로 또는 2종 이상의 성분의 혼합물 형태, 예컨대 대두 지방산, 팜핵유 지방산 또는 텔로우 오일로부터 유도된 알킬 및/또는 알케닐기의 혼합물로 존재할 수 있다.

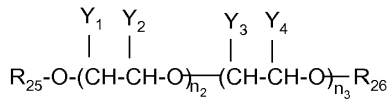
[0382] (알킬렌-O) 사슬은 바람직하게는 하기 화학식의 2가 라디칼이다.



[0384] 시클로지방족 라디칼의 예에는 시클로헥틸, 시클로옥틸, 바람직하게는 시클로헥실이 포함된다.

[0385] 비이온성 분산제로서 하기 화학식 (8)의 계면활성제를 고려할 수 있다.

[0386] [화학식 8]



[0387]

[0388] 식 중,

[0389] R₂₅는 C₈-C₂₂알킬이고;

[0390] R₂₆은 수소 또는 C₁-C₄알킬이고;

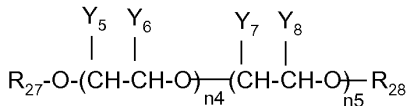
[0391] Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄는 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고;

[0392] n₂는 0 내지 8의 수이고;

[0393] n₃은 2 내지 40의 수이다.

[0394] 더 중요한 비이온성 분산제는 하기 화학식 (9)에 상응한다.

[0395] [화학식 9]



[0396]

[0397] 식 중,

[0398] R₂₇은 C₉-C₁₄알킬이고;

[0399] R₂₈은 C₁-C₄알킬이고;

[0400] Y₅, Y₆, Y₇ 및 Y₈는 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고, 라디칼 Y₅, Y₆ 중 하나 및 라디칼 Y₇, Y₈ 중 하나는 항상 수소이고;

[0401] n₄ 및 n₅는 각각 서로에 대해 독립적으로 4 내지 8의 정수이다.

[0402] 화학식 (7) 내지 (9)의 비이온성 분산제는 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 혼합물로서는 화학식 (7)의 비-말단기 종료 지방 알코올 에톡실레이트, 예컨대 R₂₃이 C₈-C₂₂알킬이고 R₂₄는 수소이고 알킬렌-0 사슬이 라디칼 -(CH₂CH₂-O)-인 화학식 (7)의 화합물 및 또한 화학식 (9)의 말단기 종료 지방 알코올 에톡실레이트를 고려할 수 있다.

[0403] 화학식 (7), (8) 및 (9)의 비이온성 분산제의 예에는 C₁₀-C₁₃지방 알코올, 예컨대 C₁₃옥소-알코올과 3 내지 10 mol의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드의 반응 생성물 및 1 mol의 C₁₃지방 알코올과 6 mol의 에틸렌 옥사이드 및 1 mol의 부틸렌 옥사이드의 반응 생성물이 포함되며, 상기 부가 생성물은 각각 C₁-C₄알킬, 바람직하게는 메틸 또는 부틸에 의해 말단기 종료될 수 있다.

[0404] 이러한 분산제는 단독으로 또는 2종 이상의 분산제의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 음이온성 또는 비이온성 분산제 대신 또는 그에 부가적으로, 본 발명에 따른 과정은 수용성 유기 중합체를 결합제로서 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 단독으로 또는 2종 이상의 중합체의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

[0405] 고려할 수 있는 수용성 중합체는, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 공중합체, 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피리딘-N-옥사이드, 비닐피롤리돈과 장쇄 α-올레핀의 공중합체, 비닐피롤리돈과 비닐 이미다졸의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴레이트의 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈 및 디메

틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4차화된 공중합체, 비닐카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼원공중합체, 비닐피롤리돈 및 메타크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼원공중합체, 스티렌 및 아크릴산의 공중합체, 폴리카르복실산, 폴리아크릴아미드, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 말레산과 불포화 탄화수소의 공중합체, 및 또한 상기 중합체의 혼합 중합 생성물이다.

[0406] 유기 중합체중에서, 특히 바람직한 것은 폴리에틸렌 글리콜, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 또한 폴리아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트이다.

[0407] 적합한 수용화성 또는 수분산성 결합제에는 또한 파라핀 왁스가 포함된다

[0408] 캡슐화 재료 (c)에는 특히 수용성 및 수분산성 중합체 및 왁스가 포함된다. 이들 재료 중에서, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 또한 폴리아크릴레이트, 파라핀, 지방산, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트가 바람직하다.

[0409] 고려할 수 있는 추가적 첨가제 (d)는, 예를 들어 습윤제, 분진 제거제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 및 또한 용해 촉진제, 광학 증백제 및 격리제이다.

[0410] 본 발명에 따른 과립의 제조는, 예를 들어

[0411] a) 건조/성형하는 단계가 이어지는 용액 또는 현탁액 또는

[0412] b) 성형 및 고화 단계가 이어지는 용융물 중 활성 성분의 현탁액

[0413] 에서 출발하여 실시할 수 있다.

[0414] a) 우선 음이온성 또는 비이온성 분산제 및/또는 중합체 및 임의적인 추가적 첨가제를 모두 물에 용해시키고, 필요한 경우 가열하면서 균질 용액을 얻을 때까지 교반한다. 생성된 수용액에 본 발명에 따른 촉매를 용해 또는 현탁시킨다. 용액의 고형분 함량은 용액의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 40 내지 50 중량%이어야 한다. 용액의 점도는 200 mPas 미만이 바람직하다.

[0415] 본 발명에 따른 촉매를 포함하는, 상기와 같이 제조된 수용액을 이어서 건조 단계 처리하여 잔류량을 제외하고는 모든 물을 제거하고 그와 동시에 고체 입자(과립)를 형성한다. 공지 방법이 수용액으로부터 과립을 제조하는데 적합하다. 원칙적으로, 연속 방법 및 불연속 방법이 모두 적합하다. 연속 방법, 특히 분무-건조 및 유동층 과립화 공정이 바람직하다.

[0416] 뜨거운 공기가 순환하는 챔버에 활성 성분 용액을 분무하는 분무-건조 공정이 특히 적합하다. 상기 용액의 미세화 (atomisation)는, 예를 들어 유니터리 노즐 또는 바이너리 노즐을 이용하여 실시되거나 빠르게 회전하는 디스크의 스피닝 효과에 의해 실시된다. 입자 크기를 증가시키기 위하여, 분무-건조 공정은 챔버의 필수 부분을 형성하는 유동층내에서 고체 핵을 사용하는 액체 입자의 추가적인 응집과 조합될 수 있다 (소위 유체 분무). 통상의 분무-건조 공정에 의해 수득된 미립자(<100 μm)는 핵으로서, 필요한 경우 배출가스 흐름으로부터 분리된 후, 추가의 처리 없이, 응집화를 위하여 분무-건조기의 미세화기(atomiser)의 미세화 콘 (atomizing cone)에 활성 성분의 액체 방울과 함께 직접 공급된다.

[0417] 과립화 단계 동안, 물은 본 발명에 따른 촉매, 결합제 및 추가적 첨가제를 포함하는 용액으로부터 빠르게 제거될 수 있다. 미세화 콘에서 형성되는 방울의 응집화 또는 고체 입자를 사용한 방울의 응집화가 일어나는 것을 분명하게 의도한 것이다.

[0418] b) 본 발명에 따른 촉매는 용융 과립화 이전에 별도의 단계에서 건조되며, 필요한 경우 모든 고체 입자의 크기가 50 μm 미만이 되도록 밀 (mill)에서 건조-분쇄된다. 상기 건조는 이 목적을 위한 통상의 장치, 예를 들어 패들 건조기, 진공 캐비닛 또는 냉동-건조기에서 실시된다.

[0419] 캡슐화 재료 (c)에는, 예를 들어 수용성, 수분산성 또는 수용화성 중합체 및 왁스가 포함된다.

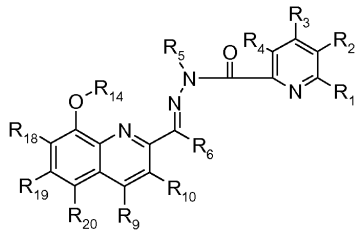
[0420] 추가적 첨가제 (d)로는, 예를 들어 습윤제, 분진 제거제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 및 또한 용해

촉진제, 광학 증백제 및 격리제가 고려된다.

[0421] 본 발명의 다른 생성물 형태에는 공업용 및 연구소용 세척을 위해 특별히 개발된 생성물 형태, 예를 들어 세척 용도의 개별적인 표백 단계에 투여될 수 있는, 물 또는 유기 용매 중의 촉매의 액체 용액 또는 분말 또는 과립과 같은 고체 형태가 포함된다.

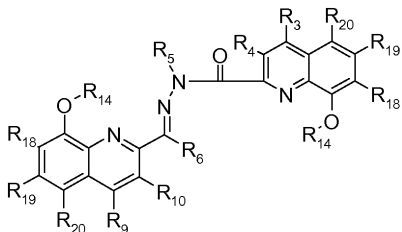
[0422] 또한 본 발명은 하기 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)의 신규한 리간드에 관한 것이다.

[0423] [화학식 2b]



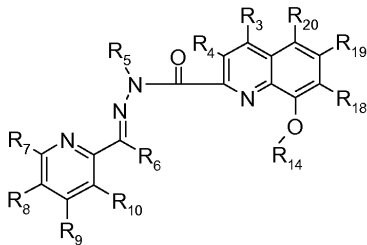
[0424]

[0425] [화학식 2c]



[0426]

[0427] [화학식 2d]



[0428]

[0429] 식 중,

[0430] R₁, R₂, R₃, R₄는 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고;

[0431] R₅는 H를 나타내고;

[0432] R₆은 H, OH, C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐을 나타내고;

[0433] R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;

[0434] R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나,

[0435] R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하고;

- [0436] R₁₄는 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이고;
- [0437] R₁₈, R₁₉ 및 R₂₀은 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, 시아노, 할로젠, 니트로, -OH, -COOR₁₃, -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 수소, 양이온, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),
- [0438] -SR₁₄, -SO₂R₁₄, -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 아릴임),
- [0439] -NR₁₅R₁₆, -(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆, -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₅R₁₆]₂, -N(R₁₄)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇, -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇]₂, -N(R₁₄)-N-R₁₅R₁₆ 또는 -N(R₁₄)-N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ (여기서, R₁₄는 상기한 바와 같고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나, R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이다.
- [0440] R₁, R₂, R₃, R₄가 H, OH, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇ 또는 C₁-C₁₈알킬을 나타내고;
- [0441] R₅는 H를 나타내고;
- [0442] R₆은 H, OH, C₁-C₄알킬 또는 페닐을 나타내고;
- [0443] R₇, R₈, R₉, R₁₀은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, OH, 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, -NR₁₅R₁₆, -N⁺R₁₅R₁₆R₁₇이고;
- [0444] R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 서로에 대해 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환되거나 치환된 페닐이거나,
- [0445] R₁₅ 및 R₁₆은 이들을 연결하는 질소 원자와 함께 추가적 헤테로원자를 함유할 수 있는 비치환되거나 치환된 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하고;
- [0446] R₁₄는 수소 또는 C₁-C₄알킬 또는 페닐이고;
- [0447] R₁₈, R₁₉ 및 R₂₀은 서로에 대해 독립적으로 수소, C₁-C₁₈알킬, 페닐, 시아노, 할로젠, 니트로, -OH, -COOR₁₃, -SO₃R₁₃ (여기서, R₁₃은 수소 또는 알칼리 금속 양이온임),
- [0448] -SR₁₄, -SO₂R₁₄ 또는 -OR₁₄ (여기서, R₁₄는 수소 또는 C₁-C₄알킬임)인
- [0449] 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)의 화합물이 바람직하다.
- [0450] 본 발명의 추가적 측면은 하기 (1)의 금속 착체이다.
- [0451] [화학식 1]
- [0452] [L_nMe_mX_p]^zY_q
- [0453] 식 중,
- [0454] Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,
- [0455] X는 배위 또는 가교 라디칼이고,
- [0456] n 및 m은 각각 서로에 대해 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,
- [0457] p는 0 내지 32의 정수이고,
- [0458] z는 금속 착체의 전하이고,

[0459]

Y는 반대이온이고,

[0460]

q는 z/(Y의 전하)이고,

[0461]

L은 상기 정의된 화학식 (2b), (2c) 또는 (2d)의 리간드이다.

[0462]

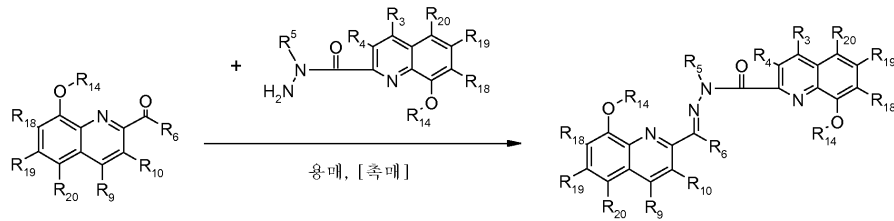
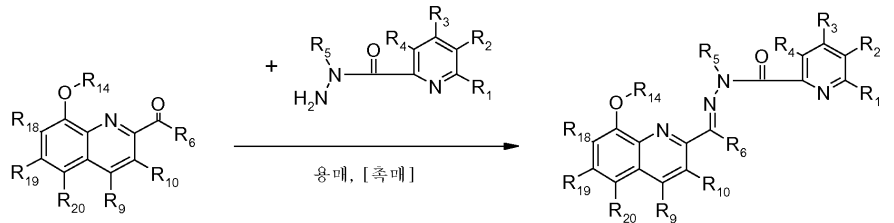
상기한 모든 바람직한 (용도와 관련된) 사항은 또한 금속 착체에도 그대로 적용된다.

[0463]

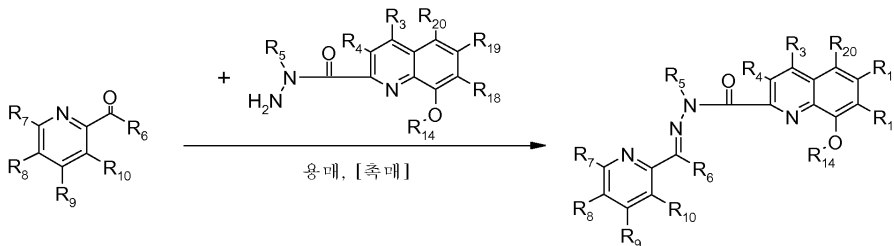
본 발명의 또 다른 측면은 화학식 (2b), (2c) 및 (2d)의 화합물의 제조 방법이다. 적합한 방법은 예를 들어 모든 치환기가 상기 정의된 의미와 같은 하기 반응식으로 도시하였다.

[0464]

출발 재료는 공지되어 있거나 표준 공정에 따라 제조할 수 있다.



[0465]



[0466]

[0467]

상기 반응은 바람직하게는 용매 없이 또는 유기 용매 중에서, 더 바람직하게는 알코올 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올, t-부탄올, n-옥탄올-(1), 및 에틸렌 글리콜; 방향족 용매, 예컨대 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 및 벤젠; 탄화수소 용매, 예컨대 헵탄, 및 석유 에테르, 에스테르 용매, 예컨대 에틸 아세테이트, 및 메틸 아세테이트; 아미드 용매, 예컨대 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디에틸아세트아미드, 디에틸프로피온아미드, 및 1-메틸피롤리돈; 에테르 용매, 예컨대 디에틸 에테르, 디옥산, 및 테트라하이드로푸란; 및 극성 용매, 예컨대 디메틸설폭사이드 중에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 2-프로판올 중 임의의 것이다.

[0468]

반응 온도는 -78℃ 내지 사용되는 용매의 비등점, 바람직하게는 0℃ 내지 100℃, 더 바람직하게는 10℃ 내지 60℃이다.

[0469]

히드라이드의 몰비는 카르보닐 유도체에 대해 0.1 내지 100배, 바람직하게는 0.5 내지 10배, 더 바람직하게는 0.8 내지 1.2배일 수 있다.

[0470]

유리하게는 촉매가 사용된다. 바람직한 촉매는 루이스산이다. 더 바람직하게는 브뢴스테드산이 사용된다. 산은 유기산 또는 무기산, 루이스산 또는 브뢴스테드산일 수 있다.

[0471]

유기산의 예는 카르복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산 등이다. 또한 아미노산, 예컨대 류신, 알라닌 또는 프롤린이 적합하다. 바람직하게는 설펡산, 예컨대 메탄 설펡산, p-톨루엔설펡산, 벤젠 설펡산, 트리플루오로메탄 설펡산이 사용된다. 또한 소위 초강산, 예컨대 황산과 SO₃, FSO₃H, ClSO₃H, H[B(OSO₃H)₄] 또는 HSBF₆의

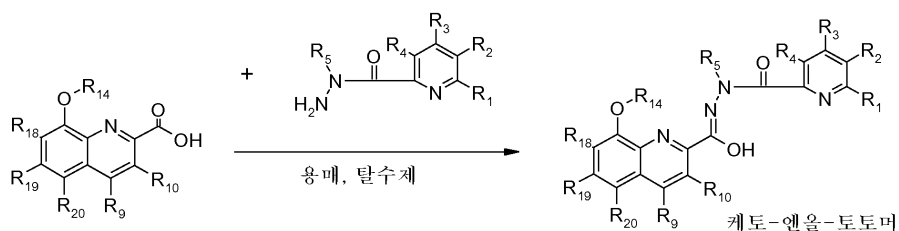
혼합물도 사용할 수 있다. HCl 또는 HBr과 같은 할로젠화수소가 가장 바람직하다.

[0472] 반응은 또한 루이스산의 존재하에서도 가능하다. 루이스산의 예는 보로트리플루오라이드, 인 및 알루미늄의 브롬화물, 및 바람직하게는 붕소, 알루미늄, 인, 안티몬, 비소, 철, 아연 및 주석의 염소화물이다. 문헌 [March's Advanced Organic Chemistry (John Wiley & Sons, Inc.), 제5판, 제8장]에는 상기 축합 반응을 촉매화할 수 있는 산이 기재되어 있다.

[0473] 용매의 양 (질량)은 반응물의 질량을 기준으로 0.5 내지 50배, 바람직하게는 1 내지 10배, 더 바람직하게는 1 내지 5배이다.

[0474] 반응 종결점은, 예를 들어 박막 크로마토그래피, 기체 크로마토그래피 또는 고성능 액체 크로마토그래피를 통해 확인할 수 있다. 반응 후, 예를 들어, 여과, 액체-액체 분리, 컬럼 크로마토그래피, 또는 반응 혼합물체의 빈용매 (poor solvent)의 첨가에 의한 결정화, 또는 증류에 의한 통상의 생성물 분리법을 통해 반응 혼합물로부터 생성물을 수득할 수 있다.

[0475] R₆이 히드록실기인 화합물을 하기 반응식에 따라 제조할 수 있다.



[0476] 상기한 바람직한 사항 및 조건은 이 반응에도 또한 적용된다.

[0477] 카르복실산 유도체에 대한 히드라이드의 몰비는 0.1 내지 100배, 바람직하게는 0.5 내지 10배, 더 바람직하게는 0.8 내지 1.2배일 수 있다.

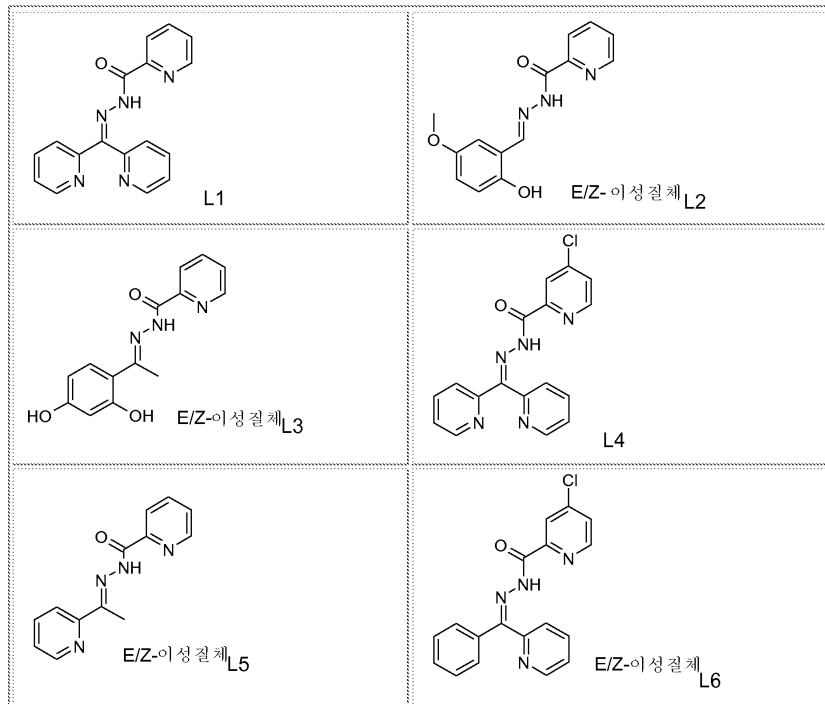
[0478] 유리하게는 물은 탈수제, 실리카겔, 또는 분자체를 사용하여 반응 동안 제거된다. 탈수제의 예는 N,N'-디시클로헥실카르보디이미드 (DCC) 및 N,N'-카르보닐디이미다졸이다. 문헌 [March's Advanced Organic Chemistry (John Wiley & Sons, Inc.), 제5판, 제10-23장 (Esterification of Carboxylic Acids)]에, 상기 축합 반응을 촉매화할 수 있는 이러한 탈수제가 기재되어 있다.

[0479] 화학식 (1)의 금속 착체는 통상적인 공정에 따라 제조된다. 적합한 방법은 화학식 (2)의 리간드와 적합한 금속 염을 바람직한 몰비로 반응시키는 것이다.

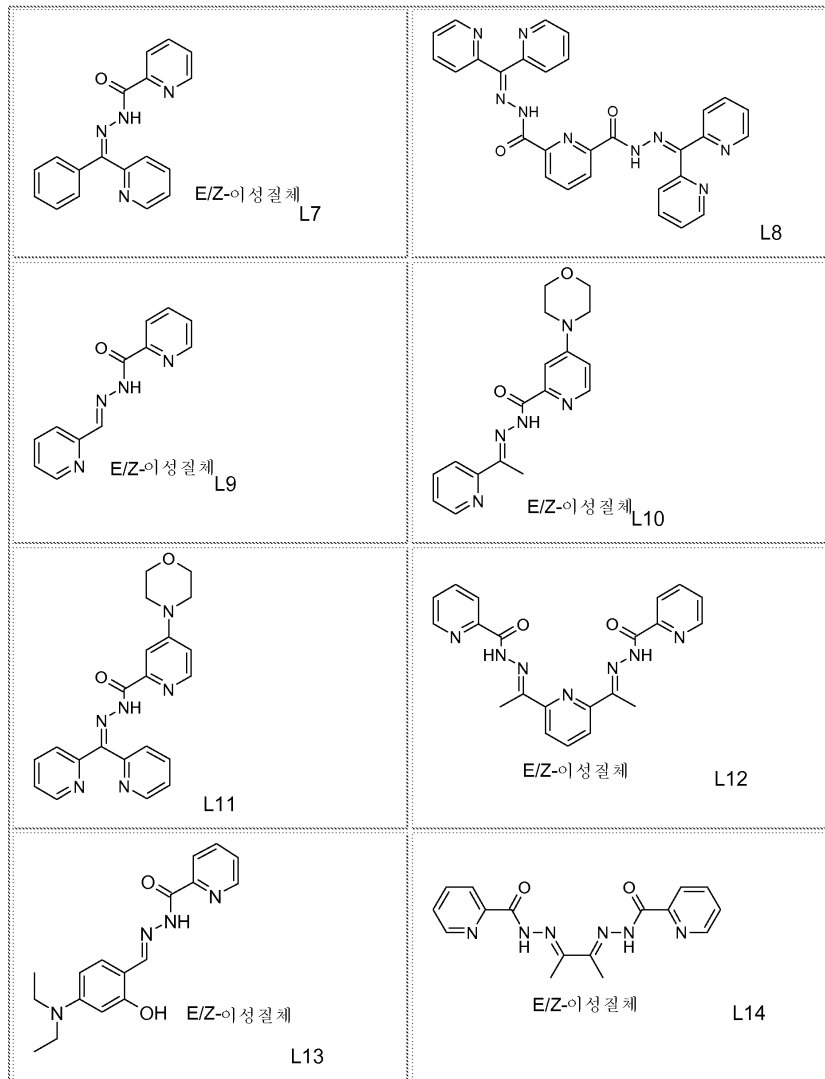
[0480] 특히 적합한 개별적 리간드를 하기 표 A에 요약하였다.

[0482]

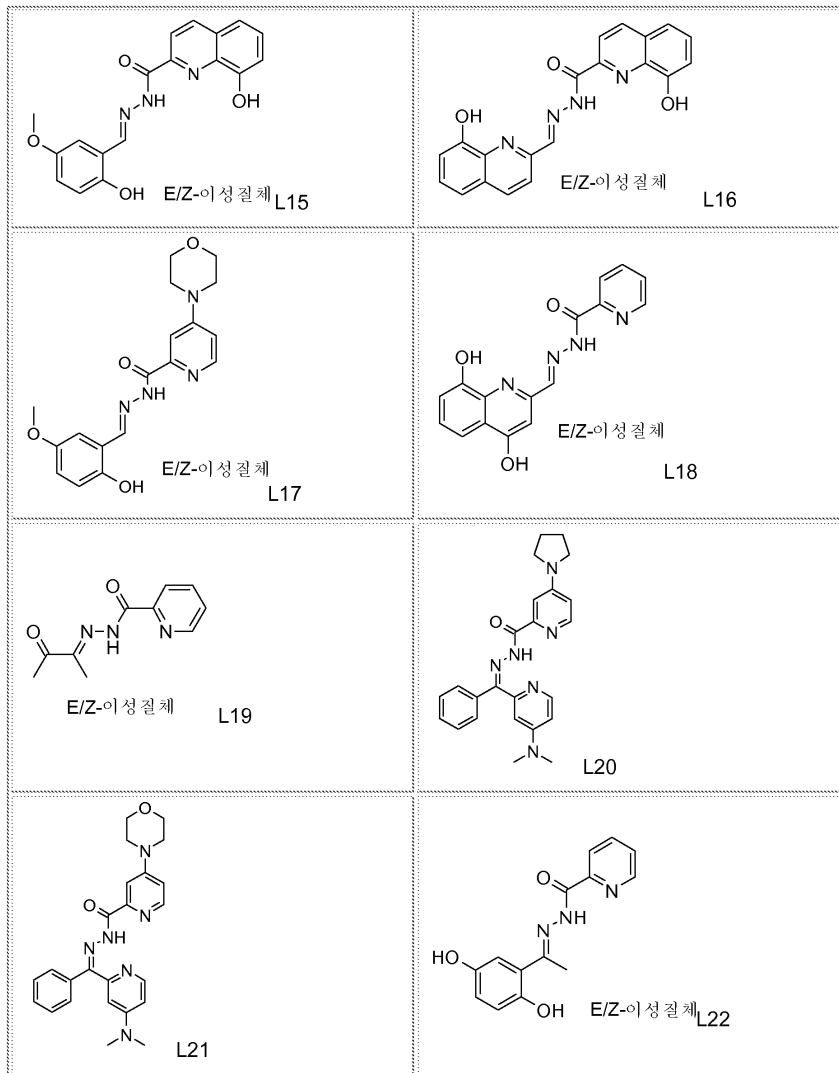
[표 A]



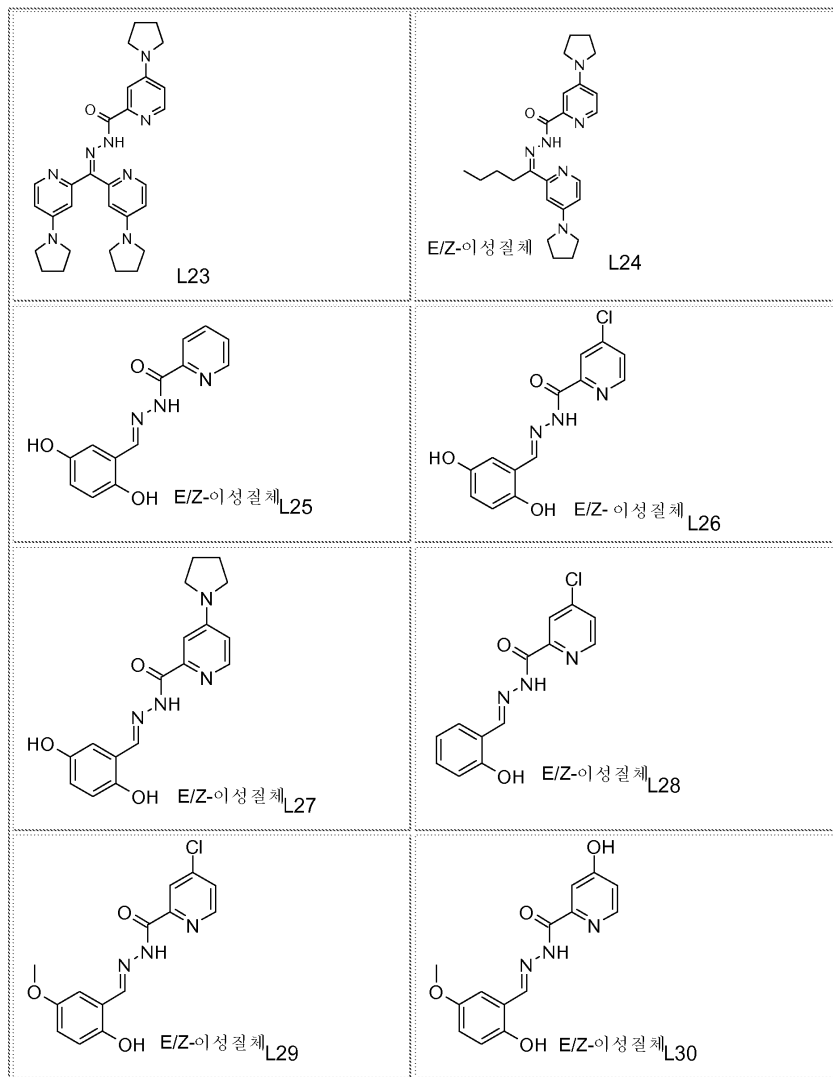
[0483]



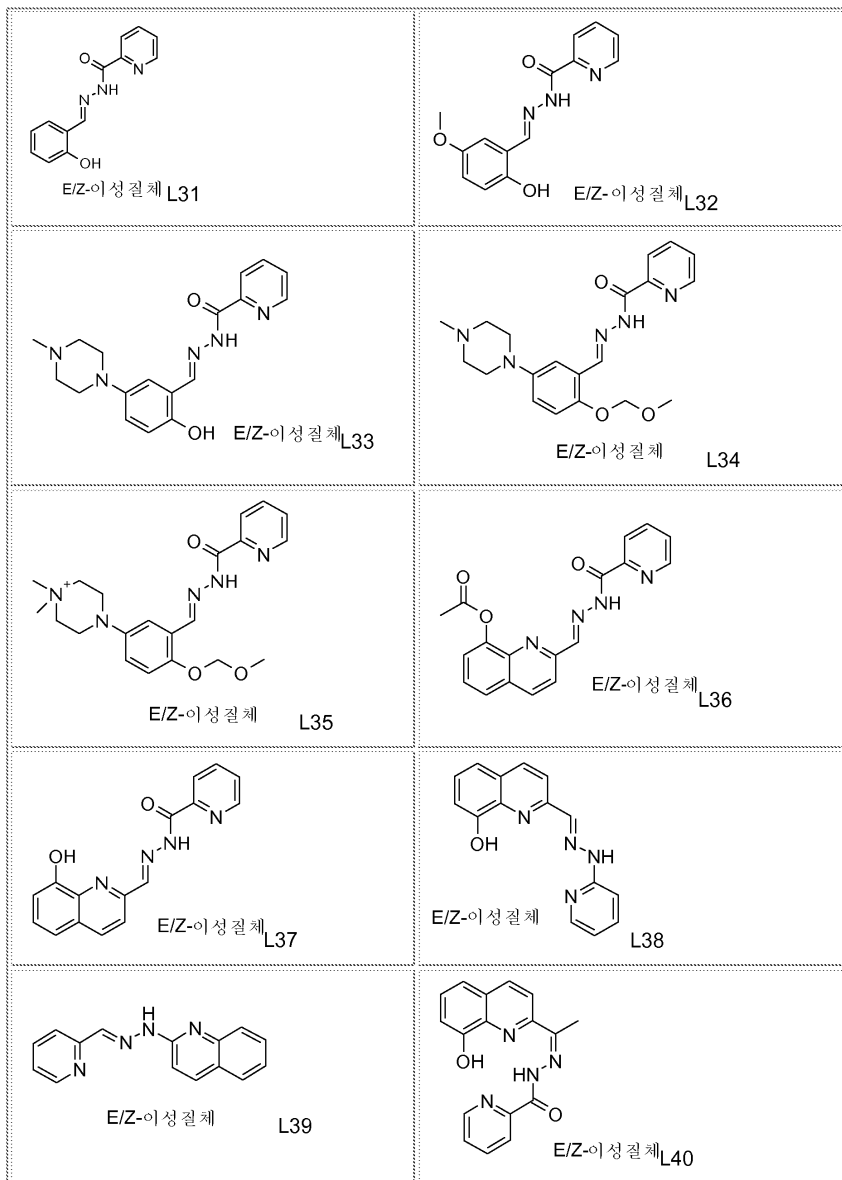
[0484]



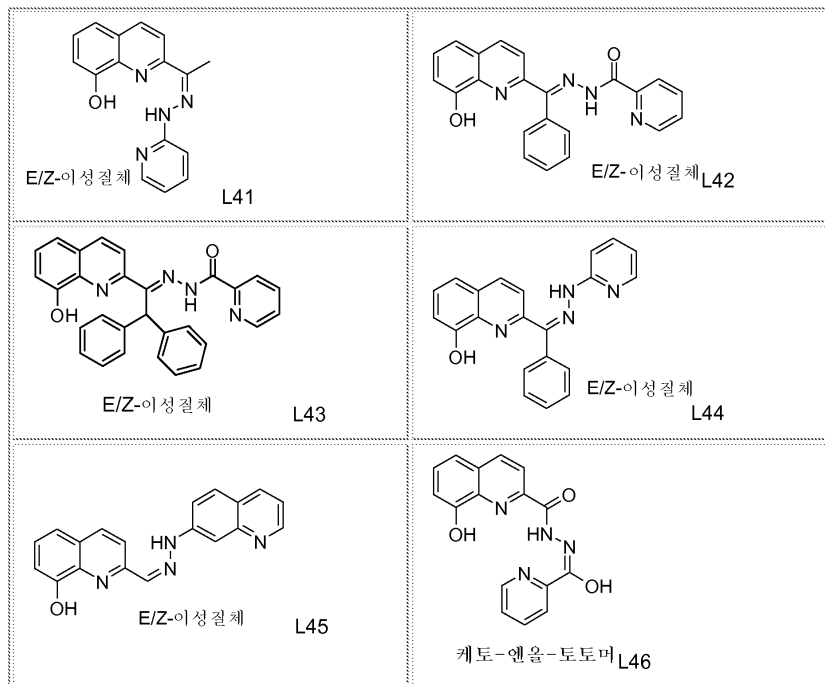
[0485]



[0486]



[0487]



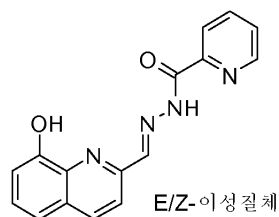
[0488]

[0489] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 역할을 한다.

[0490] 달리 지시하지 않는 한 부 및 백분율은 중량 기준이다. 온도는 달리 지시하지 않는 한 섭씨 온도이다.

[0491]

실시예



[0492]

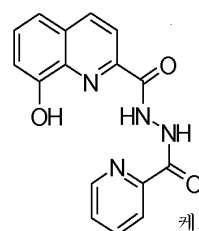
합성 실시예 A1: (화합물 101, L37)의 제조

[0493]

8 mL의 에탄올 중 0.28 g의 2-피콜리닐 히드라지드의 혼합물을 40°C로 가열하고, 15분 동안 이 온도에서 교반하였다. 4 mL의 에탄올 중 0.35 g의 8-히드록시퀴놀린-2-카르복살데히드의 고온 용액을 나누어 첨가하였다. 마지막으로 0.25 mL의 진한 염산을 첨가하였다. 40°C에서 1시간 동안 반응 혼합물을 교반한 후, 오렌지색 분말을 여과해내고 물로 세척하였다. 용리제로서 톨루엔/메탄올 (9:1)을 사용한 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔) 후, 생성물을 단리하여 0.11 g의 베이지색 분말을 수득하였다.

¹H NMR ([D₆]DMSO): δ = 16.15 (s, 1H), 9.66 (s, 1H), 8.84 (d, 1H), 8.63 (d, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.19 (t, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.80-7.84 (m, 1H), 7.64 (t, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.35 (d, 1H).

[0494]



[0495]

합성 실시예 A2: (화합물 102, L46)의 제조

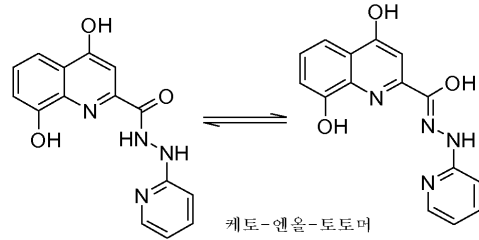
[0496]

0.45 g의 N,N'-카르보닐디이미다졸 및 0.54 g의 8-히드록시퀴놀린-2-카르복살산을 2 mL의 THF 중에서 함께 혼합

하였다. 혼합물을 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 1 mL의 THF 중 0.31 g의 2-피콜리닐 히드라지드의 혼합물을 냉수로 냉각시키면서 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 실온으로 천천히 가온시켰고, 16시간 동안 교반하였다. 증류하여 에탄올을 제거한 후, 잔여물을 아세톤 중에 용해시켰고, 물을 첨가하여 재침전시켰다. 생성물을 여과해내고, 고진공하 80°C에서 4시간 동안 건조시켜 0.86 g의 연한 베이지색 분말을 수득하였다.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.42 (s, 1H), 10.85 (s, 1H), 10.21 (s, 1H), 8.75 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.04-8.12 (m, 2H), 7.70 (t, 1H), 7.62 (t, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.21 (d, 1H).

[0497]



합성 실시예 A3:

(화합물 103)의 제조

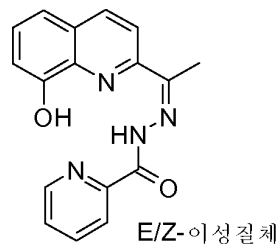
[0498]

0.30 g의 잔틴요산을 2 mL의 테트라하이드로푸란 (THF) 중 0.23 g의 N,N'-카르보닐디이미다졸의 혼합물에 첨가하였다. 현탁액을 2시간 동안 실온에서 교반하였다. 2 mL의 THF에 용해된 0.14 g의 2-히드라지노 피리딘을 냉수로 냉각하면서 적가하였다. 생성된 현탁액을 20시간 동안 실온에서 교반하였다. 5 mL의 물을 첨가한 후, 황색 현탁액을 추가 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성물을 여과해내고, 물로 세척하고 고진공하 80°C에서 건조시켜 0.18 g의 진한 황색 분말을 수득하였다.

[0499]

¹H NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.25 (s, 1H), 9.93 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.40-7.59 (m, 4H), 7.11 (d, 1H), 6.72 (t, 1H), 6.65 (d, 1H).

[0500]



합성 실시예 A4:

(E/Z-이성질체 (화합물 104, L40)의 제조

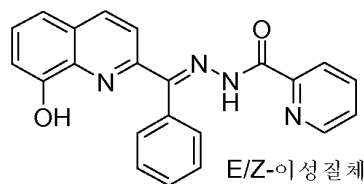
[0501]

0.11 g의 2-피콜리닐히드라지드를 2 mL의 1-부탄올에 용해시켰다. 교반하에서 혼합물을 50°C로 가열한 후, 2 mL의 1-부탄올 중 0.15 g의 2-아세틸-8-히드록시-퀴놀린 (특허 출원 WO 2004/007461호에 기재된 합성 프로토콜에 따라 제조됨)의 혼합물을 적가하였다. 반응 혼합물을 20분 동안 50°C에서 교반한 후, 진한 염산 2 방울을 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 2시간 동안 50°C에서 교반한 후, 생성물을 여과해내고, 2-부탄올, 포화 NaHCO₃ 용액으로 세척하고, 마지막으로 메탄올로 세척하였다. 진공하에서 건조시킨 후, 0.07 g의 생성물을 황적색 분말로 수득하였다.

[0502]

UV (MeOH): λ_{max} = 292 nm, 용융점 = 200°C.

[0503]



합성 실시예 5:

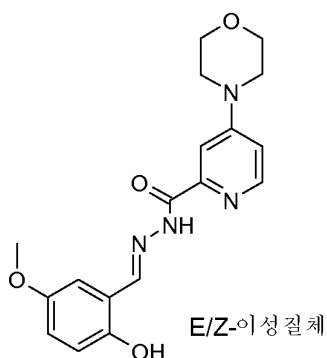
(화합물 105, L42)의 제조

[0504]

6 mL의 에탄올 중 0.2 g의 (8-히드록시-퀴놀린-2-일)-페닐-메탄논 (특허 출원 WO 2004/007461호에 기재된 2-아세틸-8-히드록시-퀴놀린의 합성 프로토콜에 따라 제조함; 메틸 마그네슘브로마이드 대신에 시약 페닐 마그네슘 클로라이드를 사용함)의 고온 용액을 2 mL의 에탄올 중 0.11 g의 2-피콜리닐 히드라지드의 혼합물에 80°C의 온

[0505]

도에서 첨가하였다. 생성된 황색 반응 혼합물에 진한 염산 1 방울을 적가하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 2시간 동안 교반한 후, 포화 NaHCO₃ 용액을 첨가하였다. 이어서, 생성물을 여과해내고, 물로 세척하고, 진공하 80℃에서 건조시켜 0.18 g의 진한 황색 분말을 수득하였다. UV (MeOH): λ_{max} = 261 nm; 용융점 = 229-239℃.



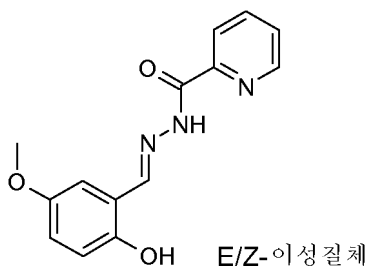
[0506] 합성 실시예 A6: (화합물 106, L17)의 제조

[0507] 문헌 [J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2008) pp. 1706-1710]에 기재된 절차에 따라, 6 mL의 에탄올 중 0.97 g의 2-히드록시-5-메톡시-벤즈알데히드의 혼합물을 25 mL의 에탄올 중 1.41 g의 4-모르폴린-4-일-피리딘-2-카르복실산 히드라이드의 혼합물에 적가하였다. 마지막으로 0.5 mL의 진한 염산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 교반한 후, 황색 침전물을 여과해내고 20 mL의 에탄올로 2회 세척하였다. 진공하 80℃에서 건조시킨 후, 생성물을 단리하여 2.08 g의 베이지색 분말을 수득하였다.

[0508] ¹H NMR ([D₆]DMSO): δ = 13.68 (s, 1.3H), 10.50 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.25 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 6.97-6.92 (m, 2H), 3.84 (s, 4H), 3.77 (s, 4H), 3.74 (s, 3H).

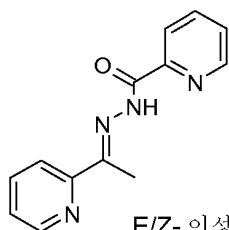
[0509] 출발 재료인 4-모르폴린-4-일-피리딘-2-카르복실산 히드라이드를 문헌 [J. Org. Chem. (Vol. 64, No. 13, 1999), p. 4659]에 기재된 절차에 따라 합성하였다. 그로부터의 1.75 g의 4-클로로-피리딘-2-카르복실산 히드라이드 및 8.80 g의 모르폴린의 혼합물을 14시간 동안 90℃에서 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 20 mL의 에탄올을 첨가하였다. 무색 침전물을 여과하여 제거하였다. 생성물이 침전되도록 여과물을 밤새 방치하였다. 생성물을 여과해내고 진공하에서 건조시켜 0.39 g의 베이지색 분말을 수득하였다.

[0510] ¹H NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.05 (s, 1H), 8.21 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 6.72 (dd, 1H), 3.84 (m, 4H), 3.38 (m, 4H).



[0511] 합성 실시예 A7: (화합물 107, L2)의 제조

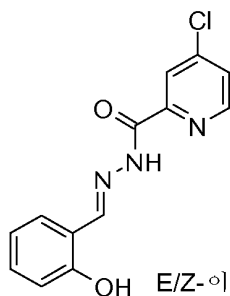
[0512] 문헌 [J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2008), pp. 1706-1710]에 기재된 절차에 따라 6 mL의 에탄올 중 0.97 g의 2-히드록시-5-메톡시-벤즈알데히드의 혼합물을 25 mL의 에탄올 중 1.41 g의 2-피콜리닐 히드라이드의 혼합물에 적가하였다. 마지막으로 0.5 mL의 진한 염산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 환류시킨 후, 침전물을 여과해내고 진공하 80℃에서 건조시켜 1.41 g의 목적 생성물을 수득하였다. 용융점: 159-167℃.



E/Z-이성질체

[0513] 합성 실시예 A8: (화합물 108, L5)의 제조

[0514] 문헌 [J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2008) pp. 1706-1710]에 기재된 절차에 따라 6 mL의 에탄올 중 0.77 g의 2-아세틸피리딘의 혼합물을 25 mL의 에탄올 중 0.87 g의 2-피콜리닐 히드라지드의 혼합물에 적가하였다. 마지막으로 0.5 mL의 진한 염산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 환류시킨 후, 목적 생성물을 여과해내고, 진공하 80°C에서 건조시켜 1.36 g의 황색 분말을 수득하였다. 용융점: 186-191°C.



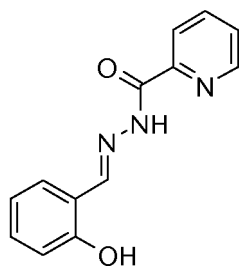
E/Z-이성질체

[0515] 합성 실시예 A9: (화합물 109, L28)의 제조

[0516] 문헌 [J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2008), pp. 1706-1710]에 기재된 절차에 따라 15 mL의 에탄올 중 0.6 g의 4-클로로-피리딘-2-카르복실산 히드라지드의 혼합물을 15분 동안 40°C에서 교반하였다. 5 mL의 에탄올 중 0.39 g의 2-히드록시-벤즈알데히드의 혼합물을 적가하였다. 마지막으로 0.5 mL의 진한 염산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3일 동안 교반한 후, 목적 생성물을 여과해내고, 물로 세척하고, 진공하 70°C에서 건조시켜 0.61 g의 무색 분말을 수득하였다.

¹³C NMR ([D₆]DMSO): δ = 159.27, 157.59, 150.89, 150.44, 150.10, 144.65, 131.55, 129.77, 126.94, 122.73, 119.30, 118.50, 116.42.

[0517]



E/Z-이성질체

[0518] 합성 실시예 A10: (화합물 110, L31)의 제조

[0519] 문헌 [J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2008), pp. 1706-1710]에 기재된 절차에 따라 15 mL의 에탄올 중 0.43 g의 2-피콜리닐 히드라지드의 혼합물을 15분 동안 40°C에서 교반하였다. 5 mL의 에탄올 중 0.39 g의 2-히드록시-벤즈알데히드의 혼합물을 적가하였다. 마지막으로 0.25 mL의 진한 염산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반한 후, 목적 생성물을 여과해내고, 물로 세척하고, 진공하 70°C에서 건조시켜 0.60 g의 무색 분말을 수득하였다.

¹H NMR ([D₆]DMSO): δ = 12.52 (s, 1H), 11.43 (s, 1H), 8.86 (s, 1H), 8.74 (d, 1H), 8.15 (m, 1H), 8.08 (m, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.34 (m, 1H), 6.97-6.92 (m, 2H).

[0520]

[0521] 적용 실시예

[0522] 적용 실시예 B1: (용액 중에서 모린 (morin)의 퍼옥사이드 표백)

[0523] 10 μM 촉매 용액 (물 또는 메탄올 중 Mn(II) 클로라이드 테트라하이드레이트와 표 1에 주어진 리간드의 1:1 착체)를 시간 t=0에 10 mM 카르보네이트 완충액 중 160 μM 모린의 용액 (10 mmol/L 과산화수소를 함유하여 pH 10 임)에 첨가하였다. 용액을 자석 교반기가 구비된 23°C의 자동 온도 조절 용기에 넣었다. 용액의 소광 (extinction)을 10분에 걸쳐 410 nm에서 측정하였다. 5분 후 탈색 수치는 백분율로 나타내었다.

표 1

리간드	5분 후 탈색 정도(%)
L2	86
L17	55
L28	50
L31	85
L37	90
L42	78
촉매 부재 대조군	13

[0525] 본 발명의 화합물의 존재하에서의 표백 작용은 10 mM 과산화수소 단독의 대조 샘플과 비교하여 우수하였다.

[0526] 적용 실시예 2: (세척제 중에서의 퍼옥사이드 표백 작용)

[0527] 7.5 g의 백색 면 직물 및 2.5 g의 찻물 얼룩진 면 직물을 80 ml의 세척액 중에서 처리하였다. 세척액은 표준 세척제 (ECE, 456 IEC)를 7.5 g/L의 농도로 함유하였다. 과산화수소의 농도는 8.6 mmol/L이었다. 촉매 농도 (망간(II) 클로라이드 테트라하이드레이트와 표 2에 주어진 리간드의 1:1 착체, 소량의 수산화리튬을 첨가하여 메탄올 용액 중에서 제조함)는 50 μmol/L이었다. 세척 과정은 리니테스트 (LINITEST) 장치 중에서 강철 비이커 안에서 30분 동안 40°C에서 수행하였다. 표백 결과를 평가하기 위하여, 촉매 첨가없이 수득한 수치와 비교하여, 처리에 의한 얼룩의 밝기 DY의 증가 (CIE에 따른 밝기의 차이)를 분광광도계로 측정하였다.

표 2

Mn과 리간드의 1:1 착체	DY 증가
L2	3.4
L5	2.7
L17	2
L28	3.5
L31	2
L40	2.3
L42	6

[0529] 망간 착체는 매우 우수한 표백 작용을 나타내었다.