

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5683960号  
(P5683960)

(45) 発行日 平成27年3月11日(2015.3.11)

(24) 登録日 平成27年1月23日(2015.1.23)

(51) Int.Cl.

F I

<b>DO6L 3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6L 3/12	
<b>CO7D 487/22</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7D 487/22	
<b>CO9B 43/32</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9B 43/32	CLA
<b>CO9B 47/26</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9B 47/26	CSP
<b>CO9B 67/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9B 67/20	G

請求項の数 13 (全 70 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-535492 (P2010-535492)  
 (86) (22) 出願日 平成20年11月25日(2008.11.25)  
 (65) 公表番号 特表2011-504515 (P2011-504515A)  
 (43) 公表日 平成23年2月10日(2011.2.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2008/054947  
 (87) 国際公開番号 W02009/069077  
 (87) 国際公開日 平成21年6月4日(2009.6.4)  
 審査請求日 平成22年5月26日(2010.5.26)  
 審判番号 不服2014-5442 (P2014-5442/J1)  
 審判請求日 平成26年3月24日(2014.3.24)  
 (31) 優先権主張番号 07121479.5  
 (32) 優先日 平成19年11月26日(2007.11.26)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 590005058  
 ザ プロクター アンド ギャンブル カ  
 ンパニー  
 アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ  
 ー, ワン プロクター アンド ギャンブ  
 ル プラザ (番地なし)  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100107537  
 弁理士 磯貝 克臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 式(1)

(PC) - L - (D) (1)

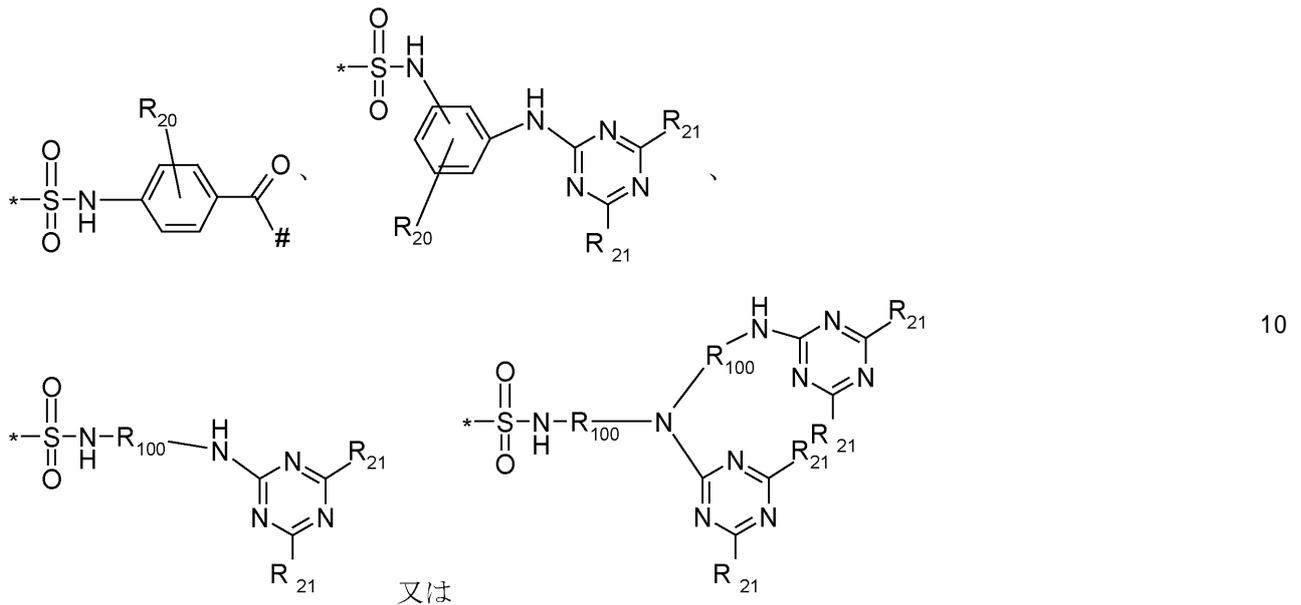
の Zn -、Ca -、Mg -、Na -、K -、Al、Si -、Ti -、Ge -、Ga -、Zr -、In -、又は Sn - フタロシアニン化合物であって、少なくとも1つのモノアゾ色素が結合基 L を介して共有結合により結合されており、式中、

PC は金属含有フタロシアニン環系であり、

D はモノアゾ色素のラジカルであり、及び

L は、基

## 【化 1】



であり、  
式中、

$R_{20}$  は、水素、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、又はハロゲンであり、  
 $R_{21}$  は独立して、D、水素、OH、Cl、又はFであり、但し、少なくとも1つはD  
であり、

$R_{100}$  は $C_1 \sim C_8$  アルキレンであり、

\* はPCの結合点であり、

# は前記色素の結合点である、化合物と、

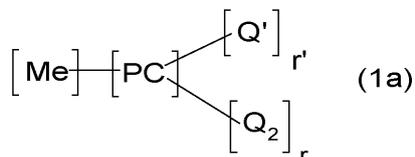
(b) 布地処理補助物質と、

を含む、布地処理のためのシェーディング組成物。

## 【請求項 2】

前記フタロシアニン化合物は式(1a)に従い、

## 【化 2】



式中、

PCはフタロシアニン環系であり、

Meは、Zn; Ca; Mg; Na; K; Al -  $Z_1$ ; Si(IV) -  $(Z_1)_2$ ; Ti(IV) -  $(Z_1)_2$ ; Ge(IV) -  $(Z_1)_2$ ; Ga(III) -  $Z_1$ ; Zr(IV) -  $(Z_1)_2$ ; In(III) -  $Z_1$  又は Sn(IV) -  $(Z_1)_2$  であり、

$Z_1$  は、アルカノレートイオン; ヒドロキシリイオン;  $R_0COO^-$ ;  $ClO_4^-$ ;  $BF_4^-$ ;  $PF_6^-$ ;  $R_0SO_3^-$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $NO_3^-$ ;  $F^-$ ;  $Cl^-$ ;  $Br^-$ ;  $I^-$ ; シトレートイオン; タータレートイオン又はオキサレートイオンで、 $R_0$  は水素; 又は非置換 $C_1 \sim C_{18}$  アルキルであり、

r は、0、1、2、3、又は4であり、

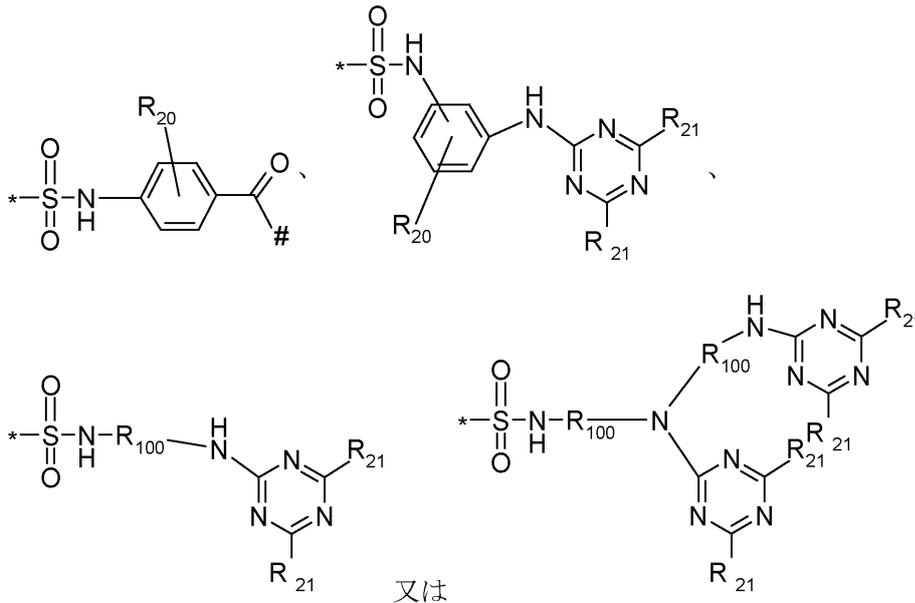
$r'$  は、1、2、3、又は4であり、

各 $Q_2$  は互いに独立して、 $-SO_3^- M^+$  又は基 -  $(CH_2)_m - COO^- M^+$  であり、  
式中、 $M^+$  は、 $H^+$ 、アルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンであり、mは0又は1~12の数であり、

各 $Q'$  は互いに独立して、式-L-Dの部分であり、式中、

D は、モノアゾ色素のラジカルであり、及び  
L は、基

【化 3】



10

であり、  
式中、

R<sub>20</sub> は、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルコキシ、又はハロゲンであり、  
R<sub>21</sub> は独立して、D、水素、OH、Cl、又は F であり、但し、少なくとも 1 つは D  
であり、

R<sub>100</sub> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキレンであり、

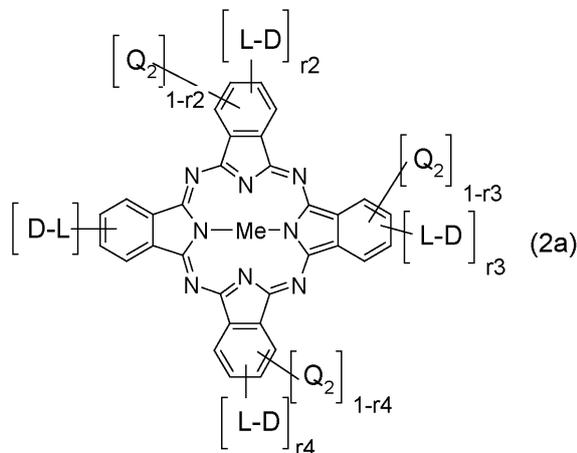
\* は、PC の結合点であり、

# は、前記色素の結合点である、請求項 1 に記載のシェーディング組成物。

【請求項 3】

前記フタロシアン化合物は式 (2a) に従い、

【化 4】



30

式中、

Me は、Zn、AlZ<sub>1</sub>、Si(IV) - (Z<sub>1</sub>)<sub>2</sub> 又は Ti(IV) - (Z<sub>1</sub>)<sub>2</sub> であり、

式中、Z<sub>1</sub> は、クロリド、フッ素、臭素、又はヒドロキシルであり、

各 Q<sub>2</sub> は互いに独立して、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>、又は基 - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> であり、

式中、M<sup>+</sup> は、H<sup>+</sup>、アルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンであり、m は 0 又は 1 ~ 12 の数であり、

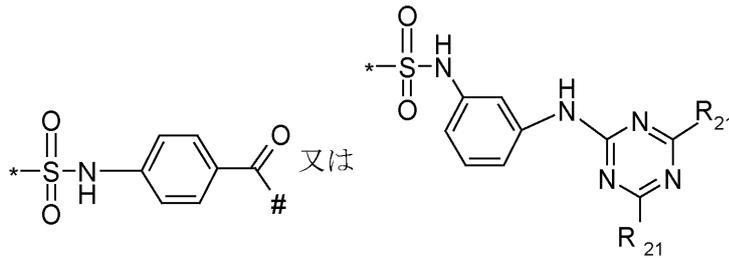
40

50

D は色素のラジカルであり、

L は、基

【化 5】



10

であり、式中、

$R_{21}$  は独立して、D、水素、OH、Cl、又はFであり、但し、少なくとも1つはDであり、

\* はPCの結合点であり、

# はDの結合点であり、

$r_2$  は0又は1であり、

$r_3$  は0又は1であり、及び

$r_4$  は0又は1である、請求項1又は2に記載のシェーディング組成物。

【請求項4】

前記式1の化合物において、MeはZn、Al、又はこれらの混合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載のシェーディング組成物。

20

【請求項5】

前記式1の化合物において、MeはZnである、請求項4に記載のシェーディング組成物。

【請求項6】

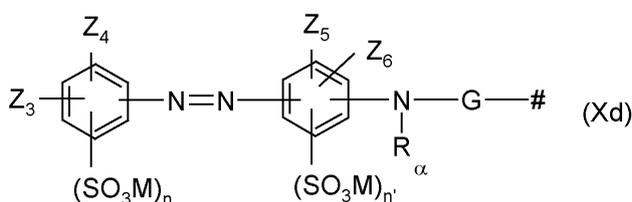
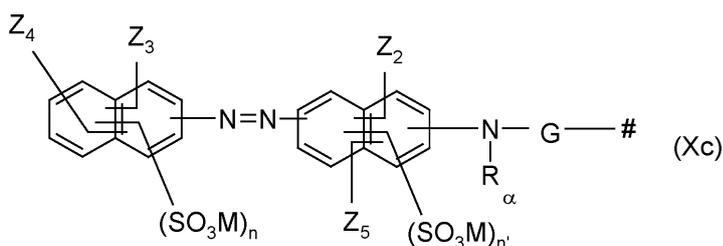
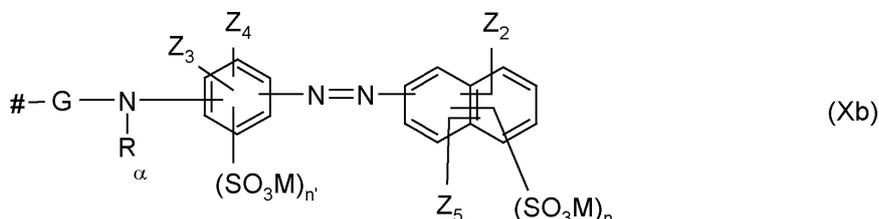
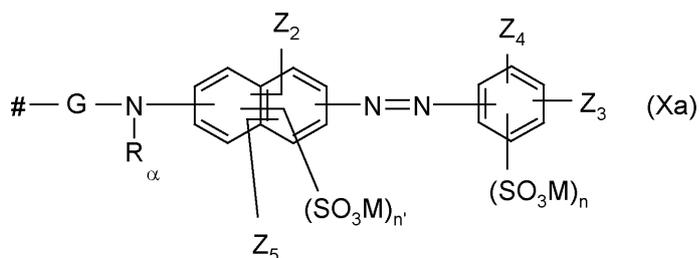
MeがZn金属イオンである式1の化合物類と、MeがAl金属イオンである式1の化合物(類)とのモル比が100:1~1:100になるように、MeがAlとZnとの混合物を含む、式1の化合物の混合物を含む、請求項4に記載のシェーディング組成物。

【請求項7】

前記式(1)の化合物において、各Dが互いに独立して、式Xa、Xb、Xc、又はXdから選択される色素ラジカルであり、

30

## 【化6】



式中、

# は架橋基 L に対する結合を示し、

R は、水素；直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_4$ -アルキル；直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_4$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基により置換されたもの；非置換アリール、又はアリールであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたものであり、

$Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、及び $Z_6$ は互いに独立して、水素；直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_4$ -アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_4$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_4$ -アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；ハロゲン；OH； $SO_2CH_2CH_2SO_3H$ ； $NO_2$ ；COOH； $COOC_1 \sim C_4$ アルキル； $NH_2$ ； $NHC_1 \sim C_4$ アルキルであって該アルキル基がOH、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、CN、又はCOOHからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの； $N(C_1 \sim C_4$ アルキル) $C_1 \sim C_4$ アルキルであって該アルキル基が互いに独立して、OH、 $NH_2$ 、C

10

20

30

40

50

$C_1 \sim C_4$  アルキル、CN、及びCOOHからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの；NH-アリール；NH-アリールであって該アリールがヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；NHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル又はNHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであり、

Gは、直接結合；COOC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレン；非置換アリーレン；アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレン、又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；又は-CO-アリーレンであり、

nは、0、1、2、又は3であり、

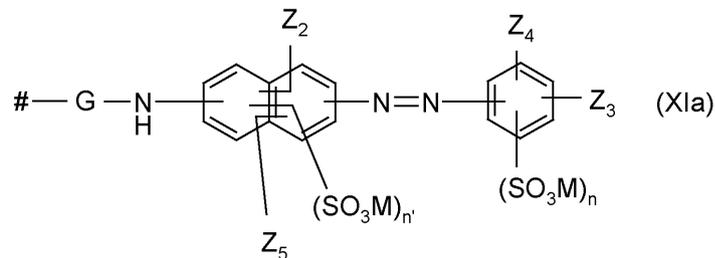
n'は、0、1、又は2であり、

各Mは互いに独立して、水素、アルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンである、請求項1~6のいずれか1項に記載のシェーディング組成物。

#### 【請求項8】

前記式(1)の化合物において、各Dは互いに独立して、式XIa、XIb、XIc、又はXI dから選択される色素ラジカルであり、

#### 【化7】



式中、

#は、架橋基Lに対する結合を示し、

Z<sub>2</sub>は、非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル；C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシ、又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、フェニル、ナフチル及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの、又はOHであり、

Z<sub>3</sub>は、水素；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル；C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシ、又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；OH；NO<sub>2</sub>；NH<sub>2</sub>；NHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルであって該アルキルがOH、NH<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、CN、又はCOOHからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの；NHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル又はNHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルであり、

$Z_4$  は、水素；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル； $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの； $OH$ ； $NO_2$ ； $NH_2$ ； $NHC_1 \sim C_2$  アルキルであって該アルキル基が  $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、 $CN$ 、又は  $COOH$  からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの； $NHCO C_1 \sim C_2$  アルキル又は  $NHCOOC_1 \sim C_2$  アルキルであり、

10

$Z_5$  は、水素；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル、又は  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたものであり、

$G$  は、直接結合； $COOC_1 \sim C_2$  アルキレン；非置換 アリーレン；アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び  $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  アルキレン又は  $C_1 \sim C_2$  - アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び  $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたものであり、

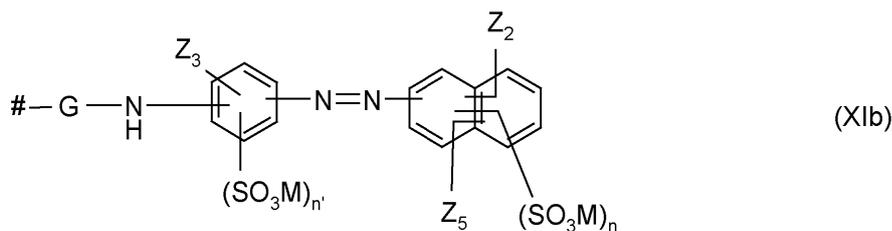
20

$n$  は、0、1、2、又は3であり、

$n'$  は、0、1、又は2であり、

各  $M$  は互いに独立して、水素、 $Na^+$ 、又は  $K^+$  であり、

【化8】



(X1b)

30

式中、

# は、架橋基 L に対する結合を示し、

$Z_2$  は、非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル； $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ又は  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの、又は  $OH$  であり、

40

$Z_3$  は、水素；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル； $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ又は  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジ

50

ルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；OH；NO<sub>2</sub>；NH<sub>2</sub>；NHC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルであって該アルキル基がOH、NH<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、CN、又はCOOHからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの；NHCOCC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル又はNHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルであり、

Z<sub>5</sub>は、水素；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル、又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたものであり、

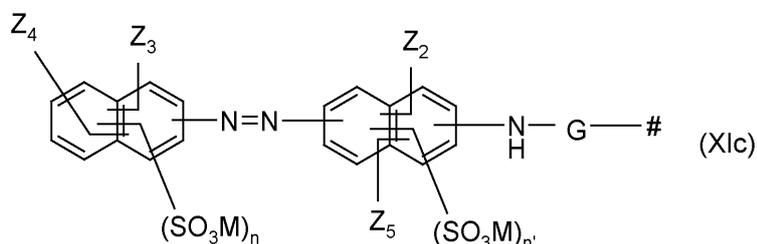
Gは、直接結合；COCC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキレン；非置換アリーレン；アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、及びC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基により置換されたもの；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキレン又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、及びC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基により置換されたものであり、

nは0、1、2、又は3であり、

n'は0、1、又は2であり、

各Mは互いに独立して、水素、Na<sup>+</sup>、又はK<sup>+</sup>であり、

【化9】



式中、

#は、架橋基Lに対する結合を示し、

Z<sub>2</sub>は、水素；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル；C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシ又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；OH；NO<sub>2</sub>であり、

Z<sub>3</sub>は、水素；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル；C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシ又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；OH；NO<sub>2</sub>；NH<sub>2</sub>；NHC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルであって該アルキル基がOH、NH<sub>2</sub>；C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、CN、又はCOOHからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの；NHCOCC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル又はNHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルであり、

Z<sub>4</sub>は、水素；非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル；C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C

10

20

30

40

50

$C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの； $OH$ ； $NO_2$ ； $NH_2$ ； $NHC_1 \sim C_2$  アルキルであって該アルキル基が  $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、 $CN$ 、又は  $COOH$  からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの； $NHCOC_1 \sim C_2$  アルキル又は  $NHCOOC_1 \sim C_2$  アルキルであり、

$Z_5$  は、水素；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル； $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ又は  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；または  $NO_2$  であり、

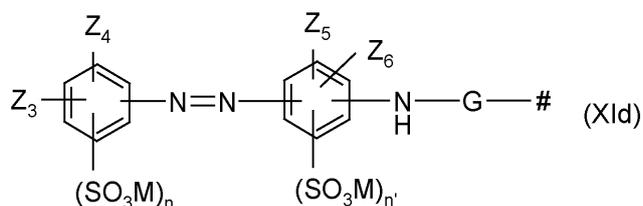
$G$  は、直接結合； $COOC_1 \sim C_2$  アルキレン；非置換アリーレン；アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び  $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  アルキレン、又は  $C_1 \sim C_2$  - アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び  $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたものであり、

$n$  は、0、1、2、又は3であり、

$n'$  は、0、1、又は2であり、

各  $M$  は互いに独立して、水素、 $Na^+$ 、又は  $K^+$  であり、

【化10】



式中、

# は、架橋基  $L$  に対する結合を示し、

$Z_3$  は、水素；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル； $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ又は  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの； $SO_2CH_2CH_2SO_3H$ ；又は  $NO_2$  であり、

$Z_4$  は、非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル； $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ又は  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ

10

20

30

40

50

-  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；OH； $SO_2CH_2CH_2SO_3H$ ；又は $NO_2$ であり、

$Z_5$  は、水素；非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルキル； $C_1 \sim C_2$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシ又は $C_1 \sim C_2$ -アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；OH； $NO_2$ ； $NH_2$ ； $NHC_1 \sim C_2$ アルキルであって該アルキル基がOH、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、CN、又はCOOHからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいもの； $NHCOCC_1 \sim C_2$ アルキル又は $NHCOOC_1 \sim C_2$ アルキルであり、

10

$Z_6$  は、非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルキル； $C_1 \sim C_2$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシ、又は $C_1 \sim C_2$ -アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；又は $NO_2$ であり、

20

Gは、直接結合； $COOC_1 \sim C_2$ アルキレン；非置換アリーレン；アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、及び $C_1 \sim C_2$ アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたもの；非置換 $C_1 \sim C_2$ アルキレン、又は $C_1 \sim C_2$ -アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、及び $C_1 \sim C_2$ アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されたものであり、

30

nは、0、1、2、又は3であり、

n'は、0、1、又は2であり、

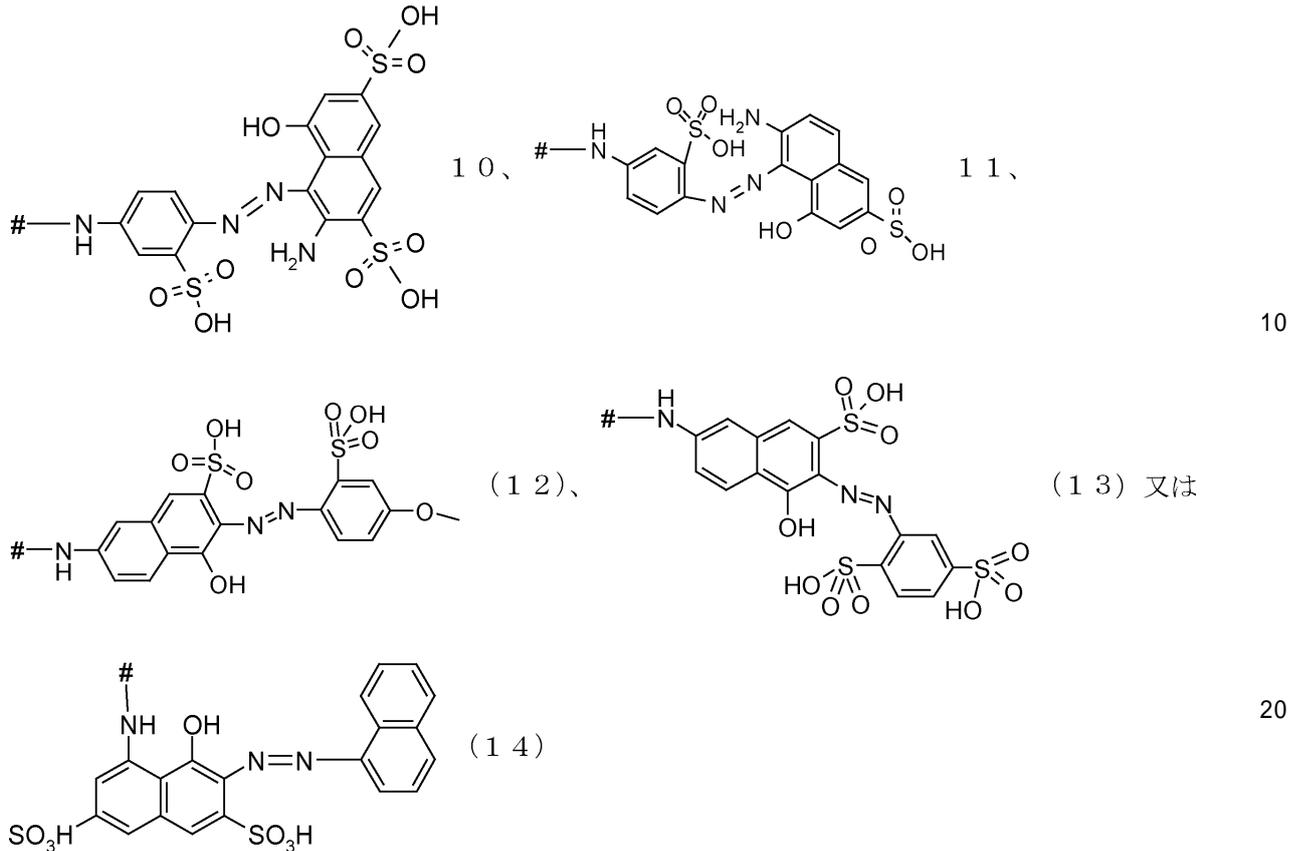
各Mは互いに独立して、水素、 $Na^+$ 、又は $K^+$ である、

請求項1～7のいずれか1項に記載のシェーディング組成物。

【請求項9】

前記式(1)の化合物において、各Dは互いに独立して、式10、11、12、13、又は14の色素ラジカルであり、

## 【化 1 1】



式中、# は架橋基 L に対する結合を示す、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のシェーディング組成物。

## 【請求項 1 0】

洗浄剤製剤 (WAF) である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、

I) 前記洗浄剤製剤の総重量基準で 5 ~ 70 wt % の A) 少なくとも 1 つのアニオン性界面活性剤及び / 又は B) 少なくとも 1 つの非イオン性界面活性剤と、

II) 前記洗浄剤製剤の総重量基準で 0 ~ 60 wt % の C) 少なくとも 1 つのビルダー物質と、

III) 前記洗浄剤製剤の総重量基準で 0 ~ 30 wt % の D) 少なくとも 1 つの過酸化剤、並びに、任意で、少なくとも 1 つの活性化剤及び / 又は少なくとも 1 つの触媒と、

IV) 前記洗浄剤製剤の総重量基準で 0.00001 ~ 5 wt % の E) 式 (1) の化合物の粒状物であって、前記粒状物の総重量基準で 2 ~ 75 wt % の式 (1) の化合物と、10 ~ 95 wt % の少なくとも 1 つの更なる添加剤と、0 ~ 15 wt % の水と、を含む粒状物と、

V) 前記洗浄剤製剤の総重量基準で 0 ~ 60 wt % の F) 少なくとも 1 つの更なる添加剤と、

VI) 前記洗浄剤製剤の総重量基準で、0 ~ 5 wt % の G) 水と、を含む組成物。

## 【請求項 1 1】

前記布地処理補助成分は、少なくとも 1 つの柔軟仕上げ剤を含む、柔軟仕上げ剤製剤 (FSF) である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物で、織物繊維材料 (布地) を処理することを含む、布地のためのシェーディング方法。

## 【請求項 1 3】

織物繊維材料をシェーディングするための、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物

10

20

30

40

50

の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の結合基を介して結合されたフタロシアニンとモノアゾ色素との分子の組合せである新規な化合物、及びそれらの調製方法に関する。更なる態様は、これらの化合物を用いた、織物材料のための改善されたシェーディング方法、及びまたシェーディング組成物である。

【背景技術】

【0002】

漂白及び増白においてよく用いられる方法は、漂白及び増白効果を改善するためにスミレ色又は青色色素を併用することである。このような色素を蛍光増白剤とともに用いる場合、異なる2つの目的を果たすことが可能である。一方では、布地の黄色みを補正することによって増白度の向上を達成することができることであり、この場合には、布地上の蛍光増白剤によりもたらされる白色の色合いが大幅に保持される。他方では、当該色素を用いて、布地上の蛍光増白剤によってもたらされる増白効果の色合いの変化を対象物に生じさせることができる。こうして、増白効果の所望の色合いを調整することが可能である。

【0003】

紙及び織物布地のような材料のシェーディング方法は、例えばDE 3 1 2 5 4 9 5により既知である。

【0004】

これらの開示されたシェーディング方法は、光触媒と色素との物理的混合物を使用しているが、これらの色素は使用のたびに蓄積し、数回使用しただけで布地が着色してしまうため、洗剤又は柔軟剤の配合において常用するには適していない。

【0005】

更に、2つの構成成分の混合物の使用では、それら2つの構成成分の適切な比率が常に要求される。

【0006】

蓄積の問題を克服するために、PCT国際公開特許WO 2006/024612は光触媒及び色素の分子の組合せを提案している。種々多様な光触媒及び色素の部類が開示されている。しかしながらPCT国際公開特許WO 2006/024612に開示されている特定の組合せはなおも、顕著な蓄積が起こり、また色素共役体が十分に迅速に光分解されないという欠点を有している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】DE 3 1 2 5 4 9 5

【特許文献2】PCT国際公開特許WO 2006/024612

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

驚くべきことに、フタロシアニンがスルホン化フタロシアニンであり、それに結合された色素が特定の結合基を介して結合されたモノアゾ色素であるとき、光分解は十分に迅速となるため、繰り返し処理した後も処理された布地上に色の形成が起こらないということが今回見出された。これらの化合物を使用する改善されたシェーディング方法はまた、布地上への染着をも改善する。これらの新規な化合物はまた、付加的な光吸収及び分子のフタロシアニン部分へのエネルギー転移により、非常に効率的な光触媒でもある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の1つの態様は、(a)式(1)(PC)-L-(D)(1)、のZn-、C

10

20

30

40

50

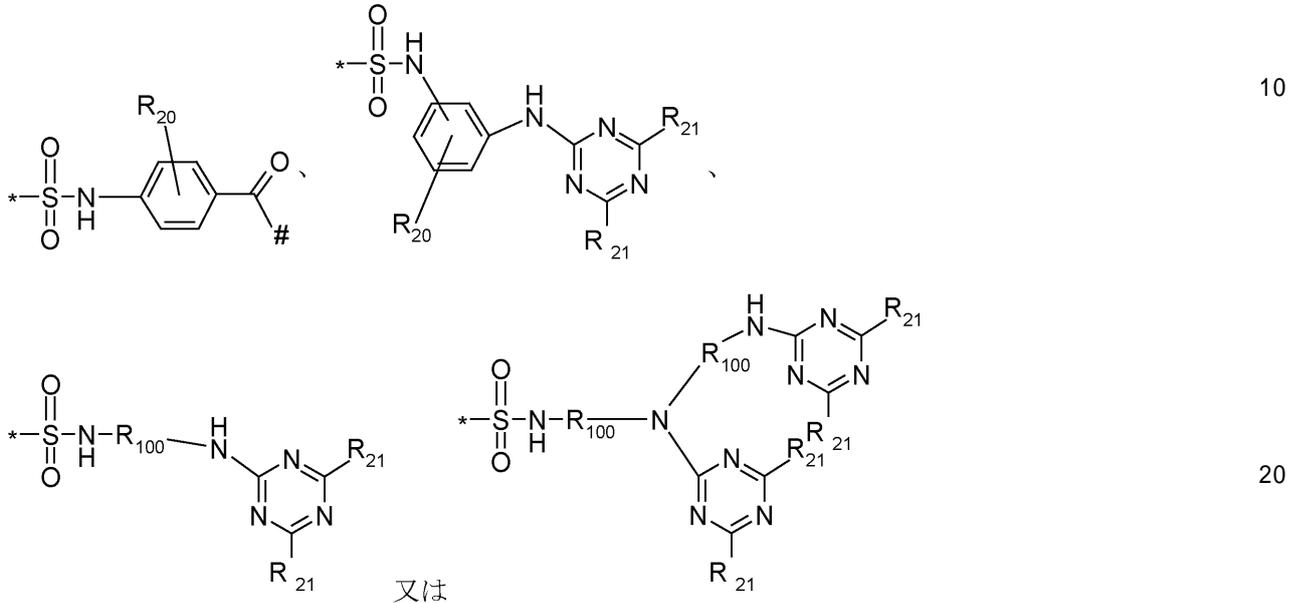
a -、Mg -、Na -、K -、Al、Si -、Ti -、Ge -、Ga -、Zr -、In -、又はSn - フタロシアニン化合物であって、少なくとも1つのモノアゾ色素が結合基Lを介して共有結合によって結合しているフタロシアニン化合物と、式中、

PCは、金属含有フタロシアニン環系であり、

Dは、モノアゾ色素のラジカルであり、及び

Lは、基

【化1】



であり、

式中、

R<sub>20</sub>は、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルコキシ、又はハロゲンであり、

R<sub>21</sub>は、独立してD、水素、OH、Cl、又はFであり、但し少なくとも1つはDであり、

R<sub>100</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキレンであり、

\*はPCの結合点であり、

#は色素の結合点である、化合物と、

(b)布地処理補助物質と、

を含むシェーディング組成物である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

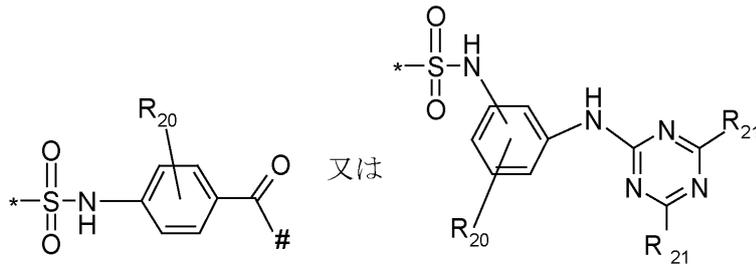
本発明の特定の実施形態では、式(1)(PC)-L-(D)(1)、のフタロシアニン化合物とは、式(1)のZn-、Ca-、Mg-、Na-、K-、Al、Si-、Ti-、Ge-、Ga-、Zr-、In-、又はSn-フタロシアニン化合物であり、少なくとも1つのモノアゾ色素が結合基Lを介して共有結合により結合しており、式中、

PCは、金属含有フタロシアニン環系であり、

Dは、モノアゾ色素のラジカルであり、及び

Lは、基

## 【化2】



であり、式中、

$R_{20}$  は、水素、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、又はハロゲンであり、  
 $R_{21}$  は独立して、D、水素、OH、Cl、又はFであり、但し少なくとも1つはDであり、

\* はPCの結合点であり、

# は色素の結合点である。

## 【0011】

$C_1 \sim C_8$  アルキルは、直鎖若しくは分枝鎖アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、又はイソプロピルである。

## 【0012】

$C_1 \sim C_8$  アルコキシは直鎖若しくは分枝鎖であり、例えば、メトキシ、プロポキシ、又はオクトキシである。

## 【0013】

ハロゲンは、F、Cl、Br、又はI、好ましくはClである。

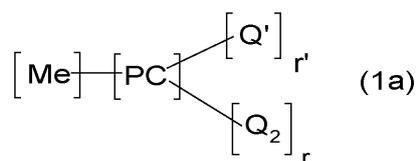
## 【0014】

$C_1 \sim C_8$  アルキレンは、例えば、直鎖若しくは分枝鎖メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、又はペンチレンである。

## 【0015】

例えば式1の化合物は、式(1a)を有するものであり、

## 【化3】



式中、

PCは、金属含有フタロシアニン環系であり、

Meは、Zn、Ca、Mg、Na、K、Al -  $Z_1$ 、Si(IV) -  $(Z_1)_2$ 、Ti(IV) -  $(Z_1)_2$ 、Ge(IV) -  $(Z_1)_2$ 、Ga(III) -  $Z_1$ 、Zr(IV) -  $(Z_1)_2$ 、In(III) -  $Z_1$  又はSn(IV) -  $(Z_1)_2$  であり、

$Z_1$  は、アルカノレートイオン、ヒドロキシルイオン、 $R_0COO^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $R_0SO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、シトレートイオン、タータレートイオン、又はオキザレートイオンであり、式中、 $R_0$  は、水素、又は非置換 $C_1 \sim C_{18}$  アルキルであり、

rは0、1、2、3、又は4であり、

r'は1、2、3、又は4であり、

各 $Q_2$ は互いに独立して、 $-SO_3^-M^+$  又は基 -  $(CH_2)_m - COO^-M^+$  であり、式中、 $M^+$  は、 $H^+$ 、アルカル金属イオン、又はアンモニウムイオンであり、mは0又は1~12の数であり、

各 $Q'$ は互いに独立して、式-L-Dの部分であり、式中、

Dはモノアゾ色素のラジカルであり、及び

10

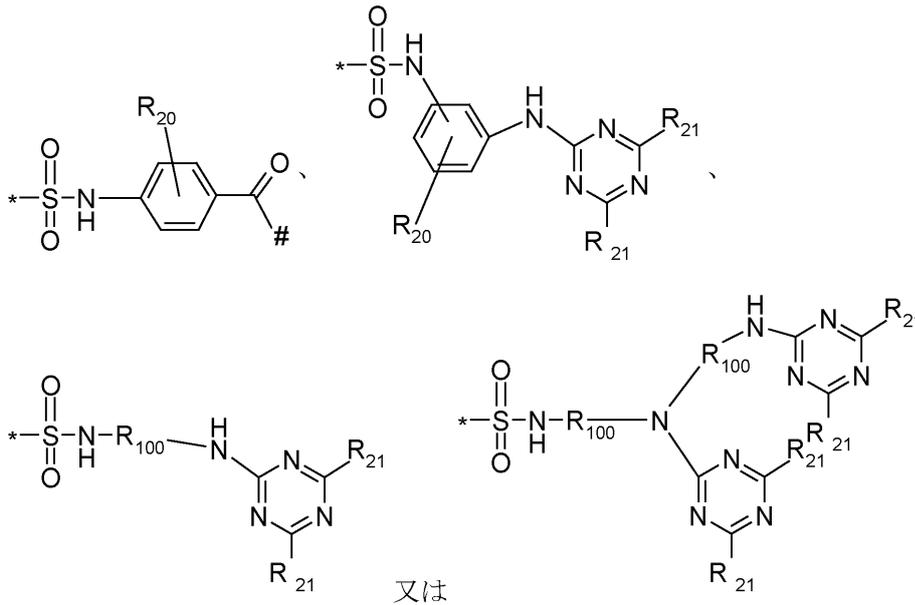
20

30

40

50

L は、基  
【化 4】



10

であり、  
式中、

$R_{20}$  は、水素、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、又はハロゲンであり、  
 $R_{21}$  は独立して、D、水素、OH、Cl、又はFであり、但し少なくとも1つはDで  
あり、

20

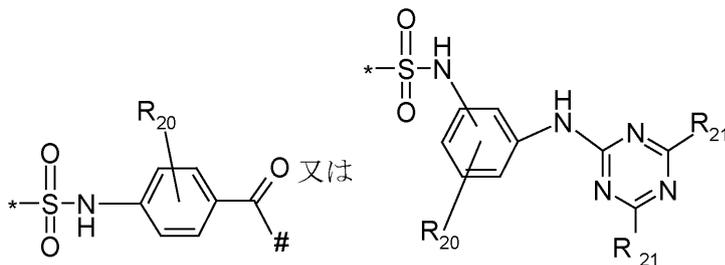
$R_{100}$  は  $C_1 \sim C_8$  アルキレンであり、

\* は PC の結合点であり、  
# は D の結合点である。

【0016】

好ましくは L は、基

【化 5】



30

である。

【0017】

好ましくは、 $r$  と  $r'$  との合計は 2 ~ 6 であり、より好ましくは合計は 2 ~ 4 である。

40

【0018】

好ましくは、Me は Zn、 $AlZ_1$ 、 $Si(IV) - (Z_1)_2$  又は  $Ti(IV) - (Z_1)_2$  であり、式中、 $Z_1$  は上記で定義した通りの意味を有する。

【0019】

より好ましくは、Me は Zn、 $AlZ_1$ 、 $Si(IV) - (Z_1)_2$ 、又は  $Ti(IV) - (Z_1)_2$  であり、式中、 $Z_1$  は、塩素、フッ素、臭素、又はヒドロキシルである。Zn が特に好ましい。いくつかの場合には、Al が好ましい場合もある。あるいは、異なる金属イオン類を含むフタロシアニン化合物の混合物を使用してもよい。例えば、研究開示 (Research Disclosure) 第 182041 号に記載されるような Zn 及び Al の混合物が好ましい場合もある。Zn 金属イオンは弱い光において、Al は強い光において好まし

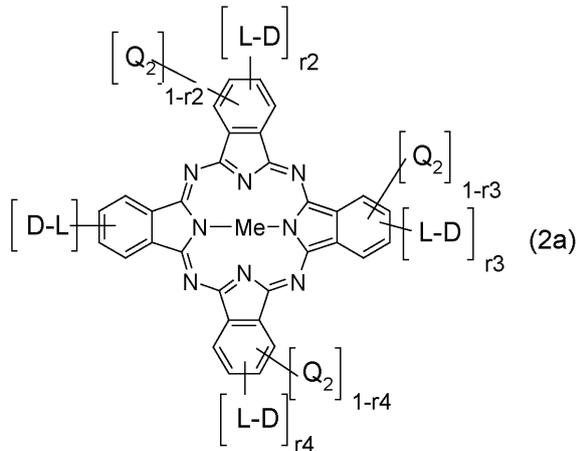
50

いことがあり、7～9といった比較的低いpHに対してはZn、9以上といったより高いpH、例えばpH11までのpHにおいてはAlが好ましいことがある。比率は使用条件に対して最適化することができる。Zn金属イオンを有する式1の化合物類とAl金属イオンを有する式1の化合物(類)のモル比が約100:1～1:100、又は約10:1～1:10、又は約3:1～1:3である式1の化合物(類)のブレンドが特に有用である場合がある。

【0020】

本発明の好ましい実施形態では、式(1)の化合物は、式(2a)を有するものであり、

【化6】



式中、

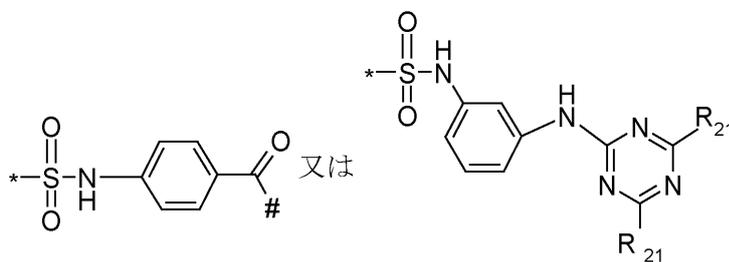
Meは、Zn、Al、 $Z_1$ 、Si(IV)-(Z<sub>1</sub>)<sub>2</sub>、又はTi(IV)-(Z<sub>1</sub>)<sub>2</sub>であり、式中、Z<sub>1</sub>は、塩素、フッ素、臭素、又はヒドロキシルであり、

各Q<sub>2</sub>は互いに独立して、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>又は基-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>であり、式中、M<sup>+</sup>は、H<sup>+</sup>、アルカル金属イオン、又はアンモニウムイオンであり、mは0又は1～12の数であり、

Dは色素のラジカルであり、

Lは、基

【化7】



であり、式中、

R<sub>21</sub>は独立して、D、水素、OH、Cl、又はFであり、但し少なくとも1つはDであり、

\*はPCの結合点であり、

#はDの結合点であり、

r<sub>2</sub>は0又は1であり、

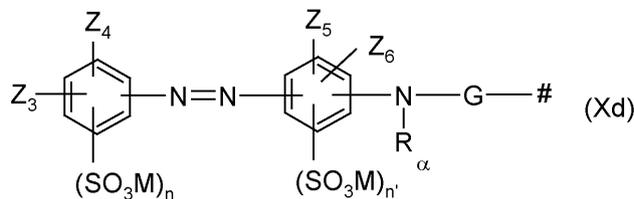
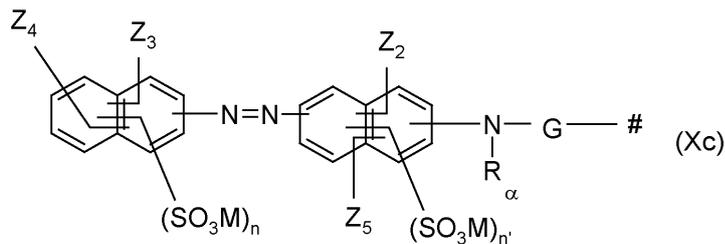
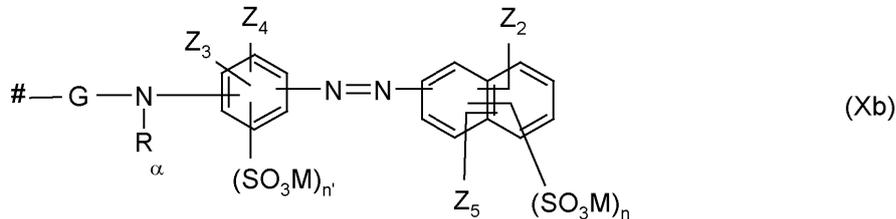
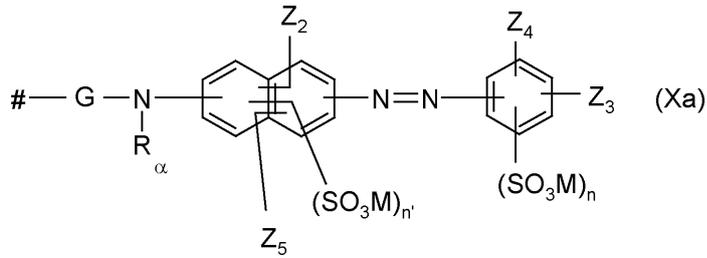
r<sub>3</sub>は0又は1であり、及び

r<sub>4</sub>は0又は1である。

【0021】

例えば、各Dは互いに独立して、式Xa、Xb、Xc、又はXdの色素ラジカルであり、

## 【化 8】



式中、

# は架橋基 L に対する結合を示し、

R は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_4$ -アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_4$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシ、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、非置換アリール、又はアリールであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたものであり、

$Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、及び $Z_6$  は互いに独立して、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_4$ -アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_4$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択された少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_4$ -アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、ハロゲン、 $OH$ 、 $SO_2CH_2CH_2SO_3H$ 、 $NO_2$ 、 $COOH$ 、 $COOC_1 \sim C_4$ アルキル、 $NH_2$ 、 $NHC_1 \sim C_4$ アルキルであって該アルキル基が $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $CN$ 、又は $COOH$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、 $N(C_1 \sim C_4$ アルキル) $C_1 \sim C_4$ アルキルであって該アルキル基が互いに独立して、 $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、

10

20

30

40

50

CN、及びCOOHからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、NH-アリール、NH-1アリールであって該アリールが、ヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、NHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、又はNHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであり、

Gは、直接結合、COOC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレン、非置換アリーレン、アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、非置換C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレン、又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、又は-CO-アリーレンであり、

nは0、1、2、又は3であり、

n'は0、1、又は2であり、

各Mは互いに独立して、水素、アルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンである。

【0022】

ナフチル基における置換基は、個々の炭素原子に結合されていない場合は、ナフチルラジカルのいずれの環において結合されることもできる。これは、例えば構造式Xa、Xb、及びXcにおいて両方の環を貫通している水平線によって表される。

【0023】

例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレンはメチレン、エチレン、プロピレン、又はブチレンである。

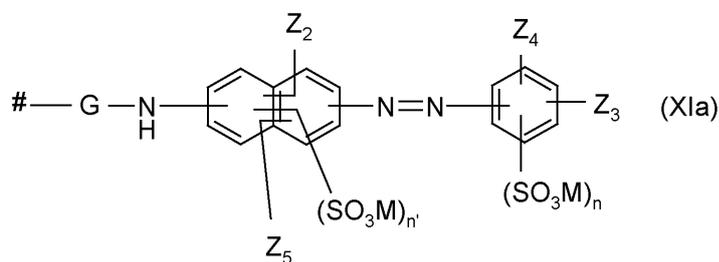
【0024】

アリーレンとは本発明の場合には、フェニレン又はナフチレン、好ましくはフェニレンを意味する。

【0025】

好ましくは、各Dは互いに独立して、式XIa、XIb、XIc、又はXI dの色素ラジカルであり、

【化9】



式中、

#は架橋基Lに対する結合を示し、

Z<sub>2</sub>は、直鎖若しくは分枝鎖の非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル、直鎖若しくは分枝鎖C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキシル、カルボ-C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、又はOHであり、

Z<sub>3</sub>は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキル、直鎖若しくは分枝鎖C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>-アルキルであってヒドロキシル、シアノ、SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>、カルボキ

10

20

30

40

50

シル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $OH$ 、 $NO_2$ 、 $NH_2$ 、 $NHC_1 \sim C_2$  アルキルであって該アルキル基が  $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、 $CN$ 、又は  $COOH$  からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、 $NHCOC_1 \sim C_2$  アルキル、又は  $NHCOOC_1 \sim C_2$  アルキルであり、

$Z_4$  は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $OH$ 、 $NO_2$ 、 $NH_2$ 、 $NHC_1 \sim C_2$  アルキルであって該アルキル基が  $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、 $CN$ 、又は  $COOH$  からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、 $NHCOC_1 \sim C_2$  アルキル、又は  $NHCOOC_1 \sim C_2$  アルキルであり、

$Z_5$  は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたものであり、

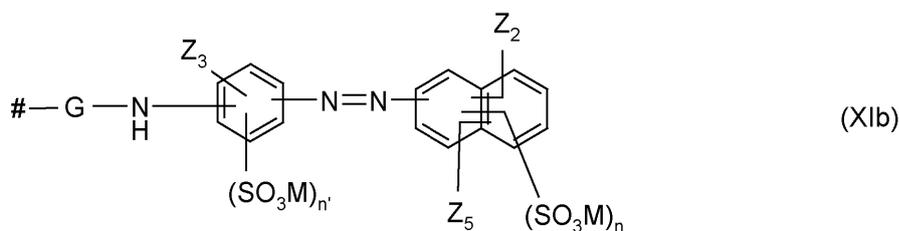
$G$  は、直接結合、 $COOC_1 \sim C_2$  アルキレン、非置換アリーレン、アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び  $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、非置換  $C_1 \sim C_2$  アルキレン、又は  $C_1 \sim C_2$  - アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び  $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたものであり、

$n$  は 0、1、2、又は3であり、

$n'$  は 0、1、又は2であり、

各  $M$  は互いに独立して、水素、 $Na^+$ 、又は  $K^+$  であり、

【化10】



式中、

# は架橋基  $L$  に対する結合を示し、

$Z_2$  は、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルコキ

10

20

30

40

50

シであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、又はOHであり、

$\text{Z}_3$  は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、OH、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHC}_1 \sim \text{C}_2$  アルキルであって該アルキル基がOH、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキル、 $\text{CN}$ 、又は $\text{COOH}$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、 $\text{NHCOC}_1 \sim \text{C}_2$  アルキル、又は $\text{NHCOOC}_1 \sim \text{C}_2$  アルキルであり、

$\text{Z}_5$  は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキル、又は直鎖若しくは分枝鎖  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたものであり、

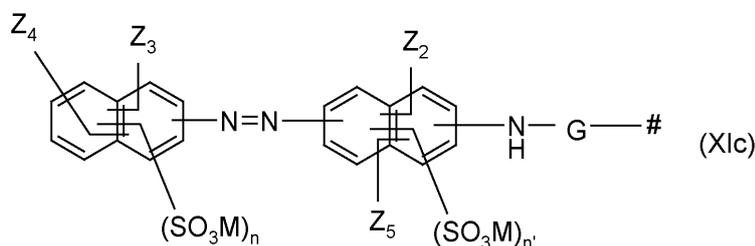
G は、直接結合、 $\text{COOC}_1 \sim \text{C}_2$  アルキレン、非置換アリーレン、アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、非置換  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキレン、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたものであり、

n は 0、1、2、又は3であり、

n' は 0、1、又は2であり、

各Mは互いに独立して、水素、 $\text{Na}^+$ 、又は $\text{K}^+$ であり、

#### 【化11】



式中、

# は架橋基 L に対する結合を示し、

$\text{Z}_2$  は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、OH、 $\text{NO}_2$  であり、

$\text{Z}_3$  は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及

びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $OH$ 、 $NO_2$ 、 $NH_2$ 、 $NHC_1 \sim C_2$ アルキルであって該アルキル基が $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $CN$ 、又は $COOH$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、 $NHCOC_1 \sim C_2$ アルキル、又は $NHCOOC_1 \sim C_2$ アルキルであり、

$Z_4$ は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルキル、直鎖若しくは分枝鎖 $C_1 \sim C_2$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $OH$ 、 $NO_2$ 、 $NH_2$ 、 $NHC_1 \sim C_2$ アルキルであって該アルキル基が $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $CN$ 、又は $COOH$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、 $NHCOC_1 \sim C_2$ アルキル、又は $NHCOOC_1 \sim C_2$ アルキルであり、

$Z_5$ は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルキル、直鎖若しくは分枝鎖 $C_1 \sim C_2$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖 $C_1 \sim C_2$ -アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $NO_2$ であり、

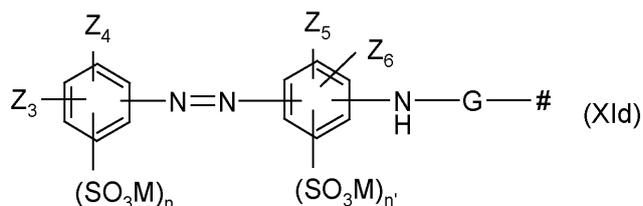
$G$ は、直接結合、 $COOC_1 \sim C_2$ アルキレン、非置換アリーレン、アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、及び $C_1 \sim C_2$ アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、非置換 $C_1 \sim C_2$ アルキレン、又は $C_1 \sim C_2$ -アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、及び $C_1 \sim C_2$ アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたものであり、

$n$ は0、1、2、又は3であり、

$n'$ は0、1、又は2であり、

各 $M$ は互いに独立して、水素、 $Na^+$ 、又は $K^+$ であり、

【化12】



式中、

#は架橋基 $L$ に対する結合を示し、

$Z_3$ は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換 $C_1 \sim C_2$ -アルキル、直鎖若しくは分枝鎖 $C_1 \sim C_2$ -アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若

10

20

30

40

50

しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $SO_2CH_2CH_2SO_3H$ 、又は $NO_2$ であり、

$Z_4$  は、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $OH$ 、 $SO_2CH_2CH_2SO_3H$ 、又は $NO_2$ であり、

$Z_5$  は、水素、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、 $OH$ 、 $NO_2$ 、 $NH_2$ 、 $NHC_1 \sim C_2$  アルキルであって該アルキル基が $OH$ 、 $NH_2$ 、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、 $CN$ 、又は $COOH$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよいもの、 $NHCOC_1 \sim C_2$  アルキル、又は $NHCOOC_1 \sim C_2$  アルキルであり、

$Z_6$  は、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルキル、直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、直鎖若しくは分枝鎖の非置換  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシ、又は直鎖若しくは分枝鎖  $C_1 \sim C_2$  - アルコキシであってヒドロキシル、シアノ、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、ナフチル、及びピリジルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、又は $NO_2$ であり、

$G$  は、直接結合、 $COOC_1 \sim C_2$  アルキレン、非置換アリーレン、アリーレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの、非置換  $C_1 \sim C_2$  アルキレン、又は $C_1 \sim C_2$  - アルキレンであってヒドロキシル、シアノ、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、カルボキシル、カルボ -  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、及び $C_1 \sim C_2$  アルキルからなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたものであり、

$n$  は 0、1、2、又は3であり、

$n'$  は 0、1、又は2であり、

各  $M$  は互いに独立して、水素、 $Na^+$ 、又は $K^+$ である。

【0026】

特に好ましいフタロシアニン化合物は式(3a)を有し、

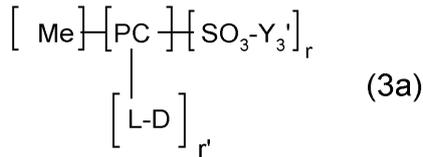
10

20

30

40

## 【化 1 3】



式中、

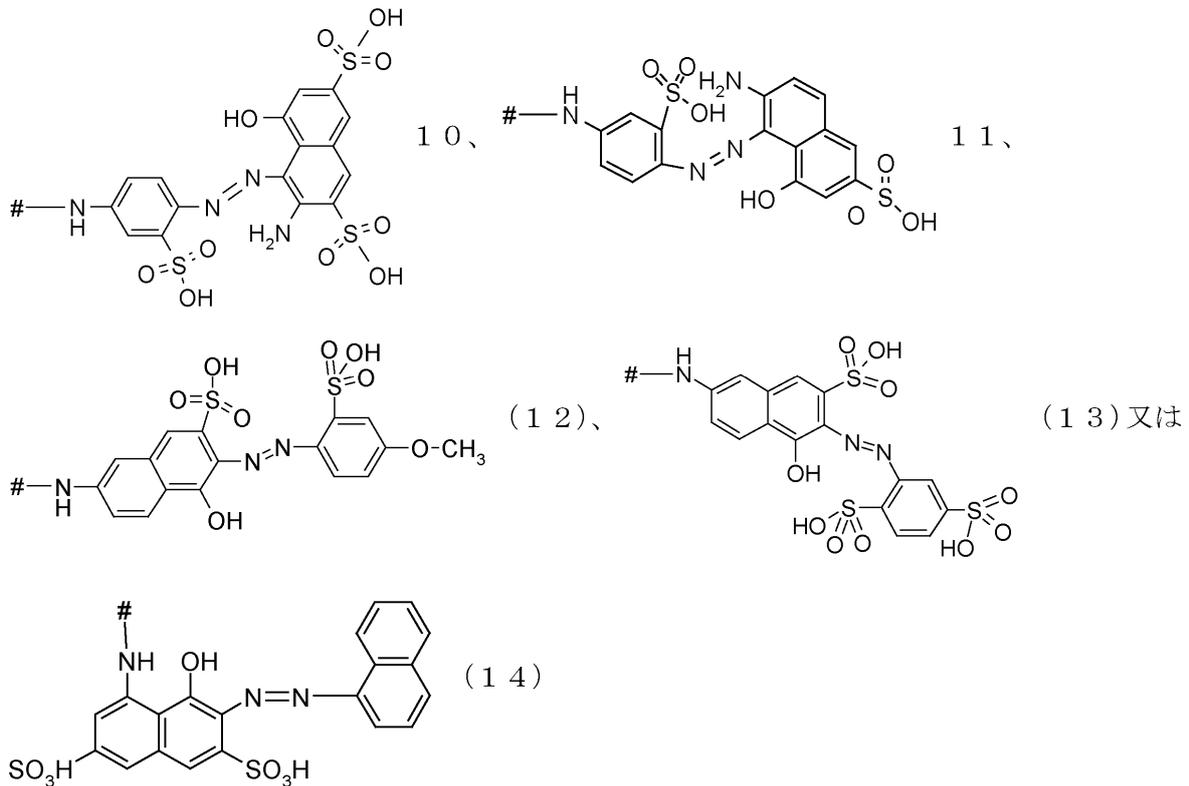
PC、L、及びDは(好ましいものを含め包含し)上記で定義した通りであり、Meは、Zn又はAl-Z<sub>1</sub>であり、Z<sub>1</sub>は塩素、フッ素、臭素、又はヒドロキシルであり、

Y<sub>3</sub>'は水素、アルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンであり、及びrは0~4のいずれかの数、好ましくは1~4のいずれかの数であり、r'は1~4のいずれかの数である。

## 【0027】

特に好適な個々の色素ラジカルDは、式10、11、12、13、又は14のものである。

## 【化 1 4】



式中、#は架橋基Lに対する結合を示す。

## 【0028】

-SO<sub>3</sub>Hにより表される色素のスルホン酸基はまた、それらの塩、特にNa、K、若しくはLi塩などのアルカリ金属塩の形態又はアンモニウム塩として存在してもよい。フリーの酸及び対応する塩類の混合物もまた包含される。

## 【0029】

特に好適な個々のフタロシアニンは次式によって表され、式中、フタロシアニオン環におけるスルホン化度は2と3の間である。

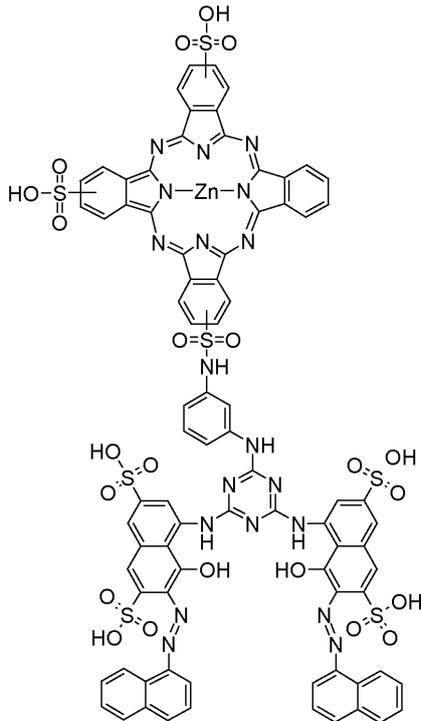
10

20

30

40

## 【化 15】



10

20

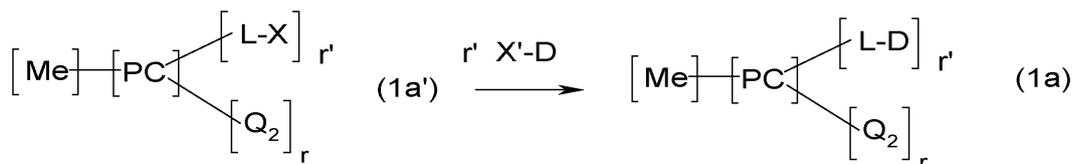
## 【0030】

媒質の pH 値に応じて、フタロシアニン環のスルホン酸基並びに色素基のスルホン酸基は、多少解離される場合がある。

## 【0031】

本発明の更なる実施形態は、式(1a)の化合物を生成するための方法に関し、

## 【化 16】



30

式中、X 及び X' は脱離基であり、そして

他の全ての置換基は、全ての好ましい場合及び定義を包含し、上記に定義した通りの意味を有する。

## 【0032】

金属フタロシアニンの合成のためには、次の2つの異なる経路に従い得る。すなわち、最初に金属を含まないフタロシアニン誘導体を合成し、続いて金属塩と錯体化するか、あるいは、金属イオンを同時に組み込むことによって単純なベンゼノイド前駆体からフタロシアニン環系を合成する。

## 【0033】

フタロシアニン環系の形成の前又は後に置換基を導入することができる。前者のケースでは、これは4つの環全てにおいて置換基を有する誘導体をもたらす、一方後者のケースでは、置換度は変動可能となる。

40

## 【0034】

好適な置換基の導入により、既知の手順( DE 1 5 6 9 7 8 3、DE 1 5 6 9 7 2 9、DE 2 0 2 1 2 5 7、DE 1 7 9 4 2 9 8 )を経て、水溶性のフタロシアニンを得ることができる。光活性剤として使用するためのこのような金属フタロシアニンの合成及び使用もまた既知である( DE 0 0 8 1 4 6 2 及びそこに引用されている参考文献 )。

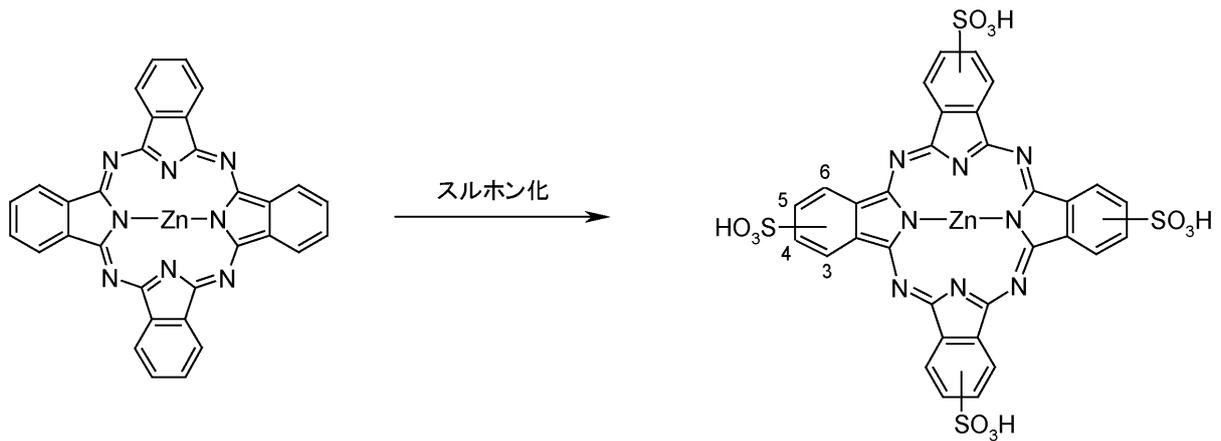
## 【0035】

水溶性のフタロシアニンを得るための好適な方法は、スルホネート基の導入である。こ

50

の導入は、例えば、非置換金属フタロシアニンのスルホン化により行うことができる。

【化17】



10

【0036】

一般には、スルホン化フタロシアニンは純粋な物質ではなく、異なる位置異性体の複雑な混合物である。SO<sub>3</sub>H基は、3、4、5、又は6位に配置されることができる。スルホン化度もまた変動し、通常は整数ではない。例えば、亜鉛フタロシアニンの四ナトリウム塩は既知の手順 [ J . グリフィス ( J. Griffiths ) ら、染料及び顔料、33巻、65～78 ( 1997 ) 及びそこに引用された文献 ] を経て調製することができる。

20

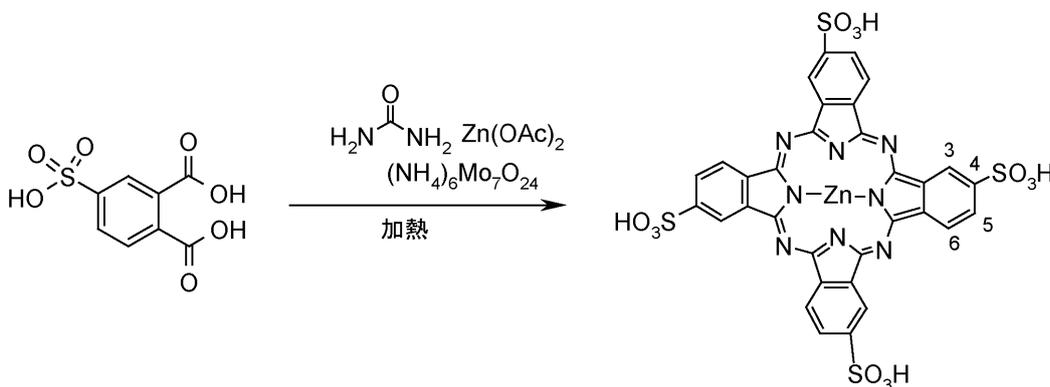
【0037】

スルホン化金属フタロシアニンを得るための他の方法は、溶融縮合においてスルホフタル酸を金属塩、尿素、及びモリブデート触媒と反応させるものである。得られたフタロシアニンもまた異性体の混合物であるが、この場合は位置異性体のみが見られる。

【0038】

スルホン化の位置は対応するフタル酸によって決まる。4 - スルホフタル酸が使用される場合、4位又は5位にのみスルホン酸基を有する四スルホン化金属フタロシアニンが得られる。

【化18】



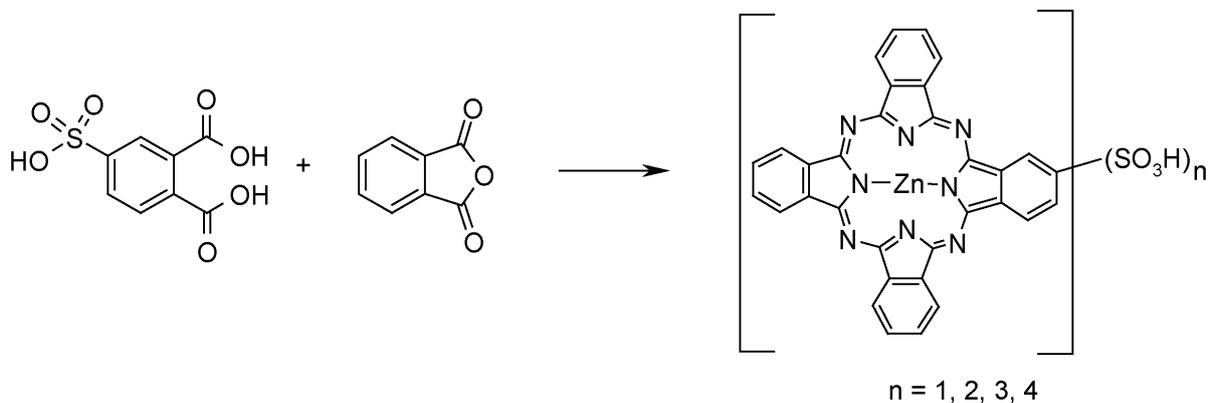
30

40

【0039】

スルホン酸基の含有量はフタル酸を添加することによって調節することができる。こうしてこの溶融方法を用いてスルホン化度 DS = 1 ~ 4 のスルホン化亜鉛フタロシアニン誘導体を調製することができる。

## 【化 1 9】



10

## 【0040】

本出願においては、フタロシアニン分子はモノアゾ色素分子と特定の結合基を介して共有結合により結合されている。この結合を実現するための簡便な方法は、既知の手順（DE2812261、DE0153278）の後のスルホ塩素化反応による金属フタロシアニンスルホニルクロリドの合成である。スルホ塩素化剤の量を変化させることによって、所望のスルホクロリド含有度を調節することができる。フタロシアニンのスルホ塩素化反応は一般に、主要な生成物をもたらすが、副生成物としてより低度の又はより高度のスルホニルクロリド基が少量検出される。

20

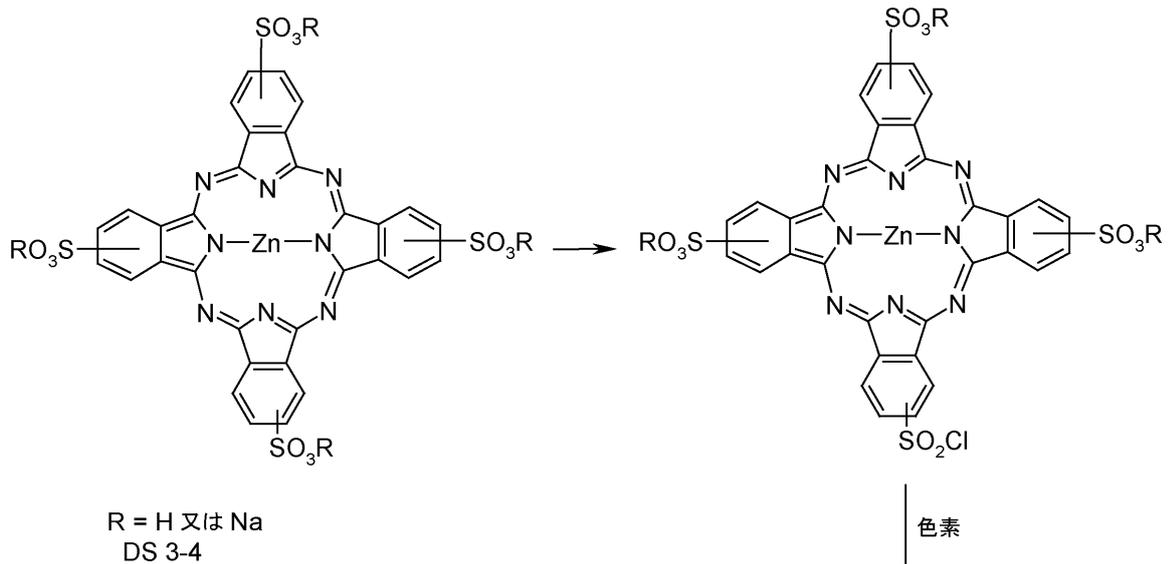
## 【0041】

次いで結果として得られる反応性フタロシアニン - スルホニルクロリドをアミノ基を有する好適な色素と更に反応させることができる。

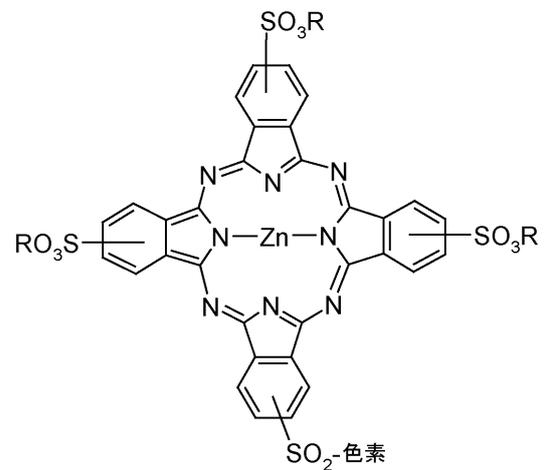
## 【0042】

合成を例示するため、アミノ官能化アゾ色素に結合された亜鉛及びアルミニウムフタロシアニンをもたらす下記の合成例を示す。合成は下記の経路に示されるように行われる。得られうる位置異性体の中から、1つのみが示される。副生成物の形成（SO<sub>3</sub>R及びSO<sub>2</sub>Clの程度）は示されていない。

## 【化20】



10



20

30

## 【0043】

より低いスルホン化度及び類似の活性化度を有する亜鉛フタロシアニン誘導体の合成、及び対応する亜鉛フタロシアニンアゾ色素へのカップリングもまた可能である。

## 【0044】

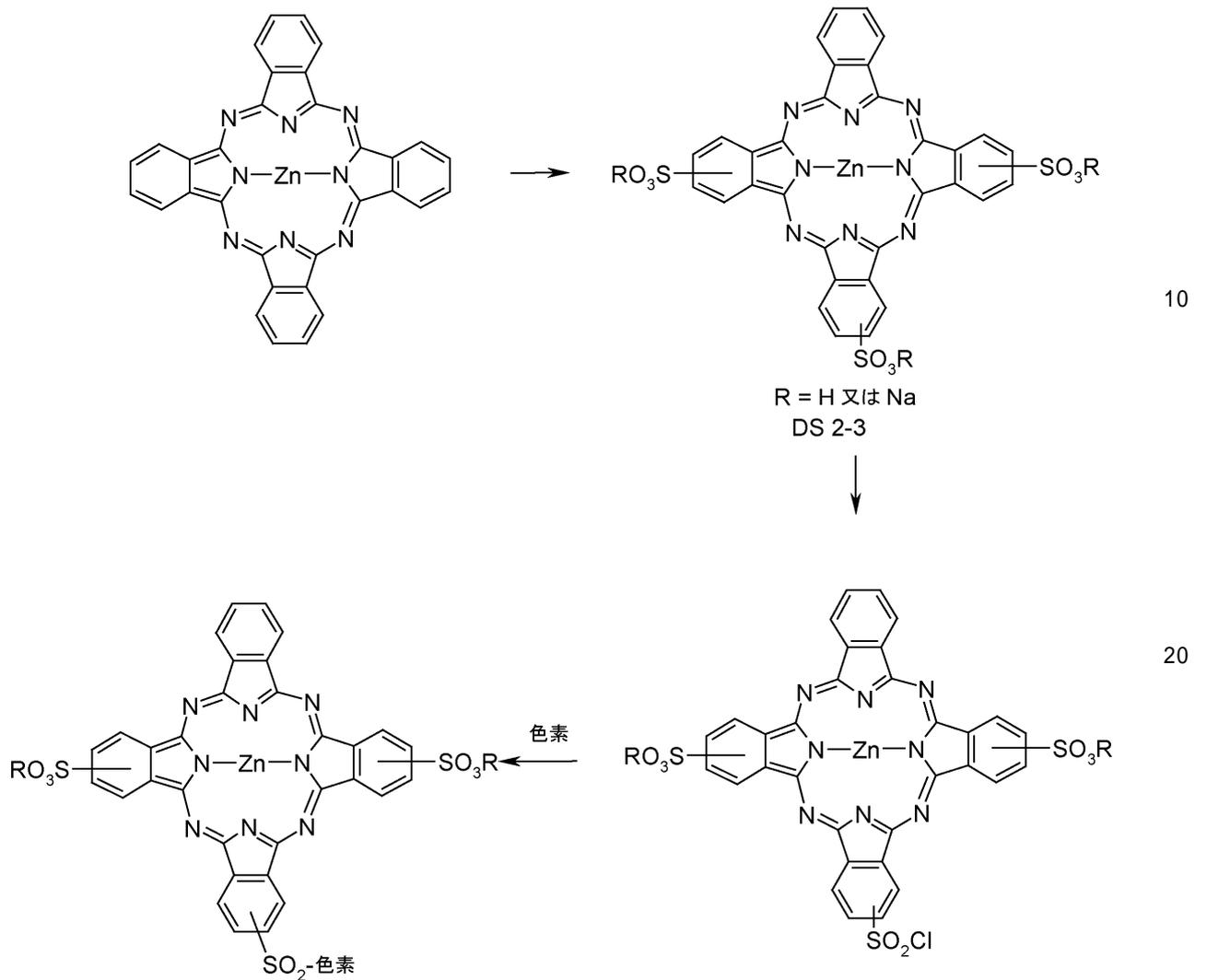
厳密にトリスルホン化された亜鉛フタロシアニン誘導体の合成は、文献[ J . E . ヴァンリエル ( J . E . van Lier ) 、 ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリー ( Journ. Med. Chem. ) ( 1997 ) 、 40 ( 24 ) 3897 ] から、ハウ素トリ ( 4 - スルホ ) サブフタロシアニンの環拡大反応による生成物として既知である。

## 【0045】

よりスルホン化度の低い金属化フタロシアニンの合成もまた、スルホン化反応を修正することによって、すなわち反応時間の短縮及び / 又は反応温度の低下によって実行可能である。

40

## 【化 2 1】



## 【 0 0 4 6】

本発明の他の態様は、織物繊維材料を、少なくとも1つのモノアゾ色素が結合基Lを介して共有結合により結合されている、式(1) (PD) - L - (D) (1)、のZn -、Ca -、Mg -、Na -、K -、Al -、Si -、Ti -、Ge -、Ga -、Zr -、In -、又はSn - フタロシアニン化合物を少なくとも1つ含む組成物で処理することを特徴とする、織物繊維材料のためのシェーディング方法であり、

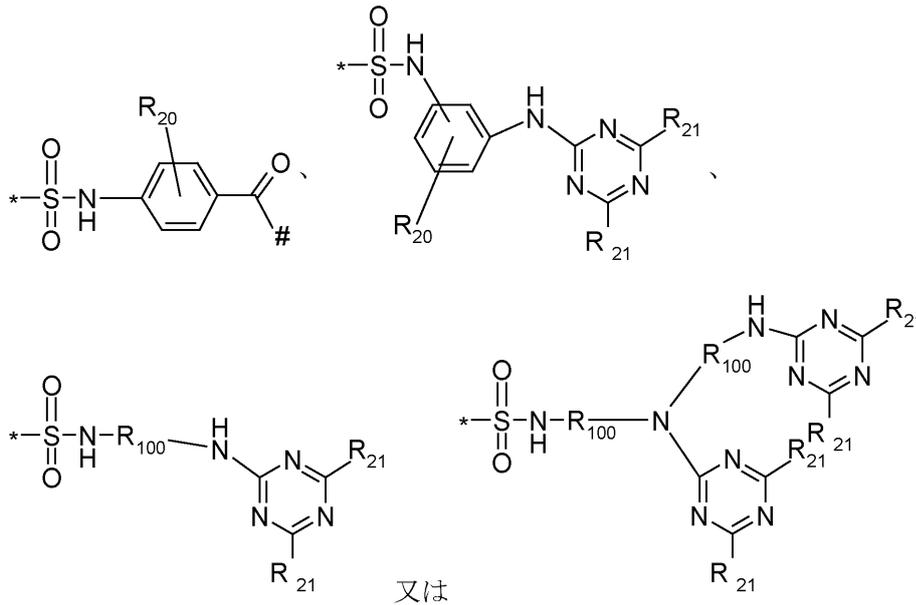
式中、

PCは、金属含有フタロシアニン環系であり、

Dは、モノアゾ色素のラジカルであり、及び

Lは、基

## 【化 2 2】



10

であり、  
式中、

$R_{20}$  は、水素、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシ、又はハロゲンであり、  
 $R_{21}$  は独立して、D、水素、OH、Cl、又はFであり、但し少なくとも1つはDであり、

20

$R_{100}$  は $C_1 \sim C_8$  アルキレンであり、

\* はPCの結合点であり、

# は色素の結合点である。

## 【0047】

かかるシェーディング方法において、本発明の化合物は典型的に洗剤製剤において使用される。使用される化合物の量は、例えば、織物材料の重量基準で0.0001~1重量%、好ましくは0.001~0.5重量%である。

## 【0048】

以下では、シェーディング組成物との用語は、このような組成物もまた包含することを意味する。

30

## 【0049】

少なくとも1つのモノアゾ色素が結合基Lを介して共有結合により結合している式(1) (PD) - L - (D) (1)、のZn -、Ca -、Mg -、Na -、K -、Al -、Si -、Ti -、Ge -、Ga -、Zr -、In -、又はSn - フタロシアニン化合物の少なくとも1つを含むシェーディング組成物もまた本発明の範囲内であり、式中、

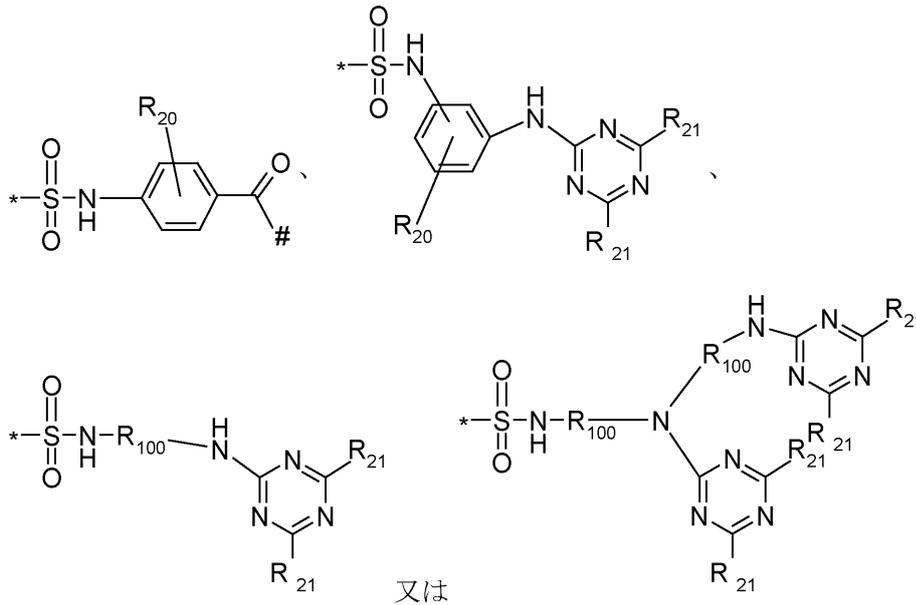
PCは、金属含有フタロシアニン環系であり、

Dはモノアゾ色素のラジカルであり、及び

Lは、基

40

【化23】



10

であり、  
式中、

R<sub>20</sub> は、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルコキシ、又はハロゲンであり、  
R<sub>21</sub> は独立して、D、水素、OH、Cl、又はFであり、但し少なくとも1つはDであり、

20

R<sub>100</sub> はC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキレンであり、  
\* はPCの結合点であり、  
# は色素の結合点である。

【0050】

式(1)の化合物の少なくとも1つを含む組成物及び方法は、220 ~ 320°の相対色相角を生じ、式(1)の化合物は光安定性がよくない。このことは、シェーディング組成物の式(1)の化合物が光により破壊されるということの意味する。用語「光」は、可視光(400 ~ 800 nm)を意味する。好ましくはそれは日光である。

30

【0051】

色座標及び色差は、国際的に標準化されたCIE L A B三刺激値、  
a\* = 赤 - 緑(+、-)  
b\* = 黄 - 青(+、-)  
L\* = 明度(光 = 100)  
C\* = 彩度  
H\* = 色相(角度0° = 赤、90° = 黄、180° = 緑、270° = 青)、  
及び色差、E\*、H\*、C\*、L\*、a\*、及びb\*を、試料の識別番号と共に用いて表される。

40

【0052】

この国際的に受け入れられているシステムは、CIE(「国際照明委員会(Commission Internationale de l'Eclairage)」)によって開発された。それは、例えばDIN 6174、1979 ~ 01年、並びにDIN 5033 - 3、1992 ~ 07年の一部である。

【0053】

式(1)の化合物の少なくとも1つを含む組成物及び方法は、220 ~ 320°の相対色相角を生じ、式(1)の化合物は組成物が日光に曝されると分解される。好ましくは、式(1)の化合物は、それらが織物繊維材料上に適用された場合、光、好ましくは日光によって破壊される。

【0054】

50

式(1)の少なくとも1つの化合物を含む組成物は、 $220 \sim 320^\circ$ の相対色相角を生じ、式(1)の化合物の減少速度は、組成物が日(光)に曝された場合2時間当たり少なくとも1%、好ましくは少なくとも2%である。

【0055】

例えば、構成成分の分解は分光光度法で判定できる。

【0056】

好ましくは、織物繊維材料に適用されたときの式(1)の化合物の分解は、その織物繊維材料をこれらの化合物で繰り返し処理しても織物繊維材料の色を変化させない。

【0057】

好適な織物繊維材料の例は、絹、毛、ポリアミド、アクリル、又はポリウレタンでできた材料であり、特に、セルロース繊維材料であり、及び全ての種類のブレンドである。かかる繊維材料は例えば、綿、亜麻、黄麻、及び麻などの天然セルロース繊維、並びに再生セルロースである。綿でできた織物繊維材料が好ましい。混合繊維、例えば綿とポリエステル繊維又はポリアミド繊維との混合物中に存在するヒドロキシル含有繊維もまた好適である。

10

【0058】

シェーディング組成物はいずれの物理形態であってもよく、好ましくは固体又は液体形態である。典型的な固体形態は粉末、錠剤、又は粒状物である。

【0059】

粒状物は固体製剤として好ましい。

20

【0060】

前述したシェーディング組成物は以下を含む顆粒の形態であってよい。

a) 粒状物の総重量基準で $2 \sim 75$ 重量%(wt%)の、少なくとも1つの、本明細書中上記で定義した式(1)のフタロシアニン化合物、

b) 粒状物の総重量基準で $10 \sim 95$ wt%の、少なくとも1つの更なる添加剤、及び

c) 粒状物の総重量基準で $0 \sim 15$ wt%の、水。

【0061】

構成成分a)～c)のwt%の合計は常に100%である。

【0062】

通常、本シェーディング方法は、洗濯方法の一部である。それは洗濯方法のいずれの工程の一部であることも可能である(つけ置き、主洗浄、後処理)。この方法は洗濯機中で行うことができる。あるいは、この洗浄方法は手で行ってもよい。通常、温度は、 $5 \sim 95$ である。

30

【0063】

洗浄剤及びクリーニング剤は通常、全洗濯手順の間、洗浄液が $6.5 \sim 11$ 、好ましくは $7.5 \sim 11$ のpH値を有するように処方される。

【0064】

洗浄方法における布地：液の重量比は通常 $1 : 4 \sim 1 : 40$ 、好ましくは $1 : 4 \sim 1 : 30$ である。

【0065】

洗浄手順は洗濯機内で行ってもよい。

40

【0066】

種々のタイプの洗濯機がある。例えば、

- 垂直の回転軸を有する上部投入型洗濯機であって、これらの洗濯機は通常約 $45 \sim 83$ リットルの容量を有し、温度約 $10 \sim 50$ 及び約 $10 \sim 60$ 分の洗浄サイクルでの洗浄方法のために使用される。このようなタイプの洗濯機は米国においてよく使用される。

- 水平の回転軸を有する前方投入型洗濯機であって、これらの洗濯機は通常約 $8 \sim 15$ リットルの容量を有し、 $30 \sim 95$ の温度及び約 $10 \sim 60$ 分の洗浄サイクルでの洗浄方法のために使用される。このようなタイプの洗濯機はヨーロッパにおいてよく使用される。

50

- 垂直の回転軸を有する上部投入型の洗濯機、これらの洗濯機は通常約26～52リットルの容量を有し、5～25の温度及び8～15分の洗浄サイクルで洗浄方法のために使用される。このようなタイプの洗濯機は日本においてよく使用される。

【0067】

本発明による組成物はまた、つけ置き方法においても使用され、この場合には、しみのついた織物が0.1～24時間洗剤及び/又は漂白洗濯添加剤の溶液又は懸濁液中に攪拌せずに置かれる。つけ置きは、例えばバケツ中又は洗濯機中で行うことができる。通常は織物は、つけ置き方法の後洗浄され及び/又はすすがれる。

【0068】

式1の化合物が粒状物中に存在する場合、粒状物はカプセル化されることも、またカプセル化されないことも可能である。

10

【0069】

カプセル化材料としては特に、水溶性及び水分散性ポリマー及びワックスが挙げられる。それらの材料のうち好ましいものは、ポリエチレングリコール、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、加水分解ポリビニルアセタート、ビニルピロリドンとビニルアセタートとのコポリマー、更にはポリアクリレート、パラフィン、脂肪酸、エチルアクリレートのメタクリレート及びメタクリル酸とのコポリマー、並びにポリメタクリレートである。

【0070】

粒状物は、粒状物の総重量基準で2～75wt%、好ましくは2～60wt%、とりわけ5～55wt%の構成成分a)を含有してよい。

20

【0071】

本発明による製剤における粒状物は、粒状物の総重量基準で10～95wt%、好ましくは10～85wt%、とりわけ10～80wt%、の少なくとも1つの更なる添加剤(構成成分b))を含有する。

【0072】

かかる更なる添加剤は、アニオン性又は非イオン性分散剤、水溶性有機ポリマー、無機塩、10～80重量%の量の低分子量有機酸若しくはそれらの塩又は湿潤剤、崩壊剤、例えば粉末化若しくは繊維性セルロース、微結晶セルロース等、充填剤、例えばデキストリン等、非水溶性若しくは水溶性染料又は顔料、更には溶解促進剤及び光学的光沢剤であってよい。ゼオライトなどのケイ酸アルミニウム、更にはタルク、カオリン、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、又は三ケイ酸マグネシウムなどの化合物もまた少量で、例えば、全製剤の重量基準で0～10重量%の量で使用されてもよい。

30

【0073】

使用されるアニオン性分散剤は、例えば、染料、顔料等のために市販されている水溶性アニオン性分散剤である。

【0074】

下記の製品が特に考えられる。芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、芳香族スルホン酸と非置換又は塩素化ビフェニル若しくはビフェニルオキシド及び任意でホルムアルデヒドとの縮合生成物、(モノ-/ジ-)アルキルナフタレンスルホネート、重合有機スルホン酸のナトリウム塩、重合アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、重合アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、アルキルアリアルスルホネート、アルキルポリグリコールエーテルサルフェートのナトリウム塩、ポリアルキル化多核アリアルスルホネート、アリアルスルホン酸とヒドロキシアリアルスルホン酸とのメチレン結合縮合生成物、ジアルキルスルホコハク酸のナトリウム塩、アルキルジグリコールエーテルサルフェートのナトリウム塩、ポリナフタレンメタンスルホネートのナトリウム塩、リグノ-若しくはオキシリグノ-スルホネート、又は複素環式ポリスルホン酸。

40

【0075】

特に好適なアニオン性分散剤は、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒドとの縮合生成物、重合有機スルホン酸のナトリウム塩、(モノ-/ジ-)アルキルナフタレンスルホ

50

ネート、ポリアルキル化多核アリールスルホネート、重合アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、リグノスルホネート、オキシリグノスルホネート、及びナフタレンスルホン酸のポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物である。

【0076】

好適な非イオン性分散剤は特に、乳化性、分散性、又は可溶性の、好ましくは少なくとも35の融点を有する化合物、例えば以下の化合物である。

1. 8～22個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、特にセチルアルコール、  
2. 好ましくは2～80モルのアルキレンオキシド、特にエチレンオキシドであって、エチレンオキシド単位のいくつかが置換エポキシド、例えばスチレンオキシド及びノ又はプロピレンオキシドで置き換えてもよいエチレンオキシドと、8～22個の炭素原子を有する高級不飽和若しくは飽和モノアルコール、脂肪酸、脂肪族アミン、又は脂肪族アミドとの、あるいはベンジルアルコール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、又はそのアルキルラジカルが少なくとも4個の炭素原子を有するアルキルフェノールとの、付加生成物、

3. アルキレンオキシド、特にプロピレンオキシドの縮合生成物（ブロックポリマー）

4. ジアミン、特にエチレンジアミンとのエチレンオキシド/プロピレンオキシド付加物、

5. 8～22個の炭素原子を有する脂肪酸と、少なくとも1つのヒドロキシ低級アルキル若しくは低級アルコキシ低級アルキル基を有する一級又は二級アミンとの反応生成物、又はこのようなヒドロキシアルキル基含有反応生成物のアルキレンオキシド付加生成物、

6. ソルビタンエステル、好ましくは長鎖エステル基を有するもの、又はエトキシ化ソルビタンエステル、例えば4～10個のエチレンオキシド単位を有するポリオキシエチレンソルビタンモノウレート若しくは4～20個のエチレンオキシド単位を有するポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、

7. プロピレンオキシドの、3～6個の炭素原子を有する三価～六価の脂肪族アルコール、例えばグリセロール又はペンタエリスリトールとの付加生成物、及び

8. 脂肪族アルコールポリグリコール混合エーテル、特に3～30モルのエチレンオキシド及び3～30モルのプロピレンオキシドの8～22個の炭素原子を有する脂肪族モノアルコールとの付加生成物。

【0077】

特に好適な非イオン性分散剤は次式の界面活性剤であり、



式中、

$R_{22}$  は、 $C_8 \sim C_{22}$  アルキル又は  $C_8 \sim C_{18}$  アルケニルであり、

$R_{23}$  は、水素、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、少なくとも6個の炭素原子を有する脂環式ラジカル又はベンジル、 $C_8 \sim C_{12}$  アルケニルであり、

「アルキレン」は2～4個の炭素原子を有するアルキレンラジカルであり、及び

$n$  は1～60の整数である。

【0078】

式(10)における置換基  $R_{22}$  及び  $R_{23}$  は、有利にはそれぞれ8～22個の炭素原子を有する不飽和又は好ましくは飽和の脂肪族モノアルコールの炭化水素ラジカルである。この炭化水素ラジカルは直鎖状であっても分枝状であってもよい。 $R_{22}$  及び  $R_{23}$  は好ましくは、それぞれ互いに独立して9～14個の炭素原子を有するアルキルラジカルである。

【0079】

考えられる脂肪族飽和モノアルコールとしては、天然アルコール、例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、又はステアリルアルコール、更には合成アルコール、例えば、2-エチルヘキサノール、2,4-ジメチル-ペンタン-2-オール、オクタン-2-オール、イソノニルアルコール、トリメチルヘキサノール、ト

リメチルノニルアルコール、デカノール、 $C_9 \sim C_{11}$  オキシ - アルコール、トリデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、及び 8 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖一級アルコール（アルフォール（Alfols））が挙げられる。こうしたアルフォール（Alfols）のいくつかの例は、アルフォール（Alfol）（8 ~ 10）、アルフォール（9 ~ 11）、アルフォール（10 ~ 14）、アルフォール（12 ~ 13）、及びアルフォール（16 ~ 18）である。（「アルフォール」はサソール社（the Sasol Corp.）の登録商標である。）

【0080】

不飽和脂肪族モノアルコールは例えば、ドデセニルアルコール、ヘキサデセニルアルコール、及びオレイルアルコールである。

10

【0081】

アルコールラジカルは、単独で、又は 2 つ以上の構成成分の混合物、例えば、大豆脂肪酸、パーム核脂肪酸、又はタロー油由来のアルキル及び / 又はアルケニル基の混合物の形態で存在してよい。このような顆粒は例えば、PCT 国際公開特許 WO 2006 / 024612 に記載されている。

【0082】

分散剤（1 つ又は複数）の代わりに又はそれに追加して、本発明による粒状物は、分散性をも有する場合のある水溶性有機ポリマーを含んでもよい。このようなポリマーは単独で、又は 2 つ以上のポリマーの混合物として使用されてよい。水溶性ポリマー（フィルム形成特性を有する場合もあるが、必須ではない）として、例えば、ゼラチン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、エチルアクリレートとメチルメタクリレートとメタクリル酸（アンモニウム塩）とのコポリマー、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン、ビニルアセテート、ビニルピロリドンと長鎖オレフィンとのコポリマー、ポリ（ビニルピロリドン / ジメチルアミノエチルメタクリレート）、ビニルピロリドン / ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー、ビニルピロリドン / ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのコポリマー、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとの四級化コポリマー、ビニルカプロラクタム / ビニルピロリドン / ジメチルアミノエチルメタクリレートのターポリマー、ビニルピロリドンとメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー、カプロラクタム / ビニルピロリドン / ジメチルアミノエチルメタクリレートのターポリマー、スチレンとアクリル酸とのコポリマー、ポリカルボン酸、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、加水分解及び非加水分解ポリビニルアセテート、マレイン酸と不飽和炭化水素とのコポリマー、更には上記のポリマーの混合重合生成物が考えられる。更なる好適な物質は、ポリエチレングリコール（MW = 2000 ~ 20000）、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー（MW > 3500）、アルキレンオキシド、特にプロピレンオキシドの縮合生成物（ブロック重合生成物）、ビニルピロリドンとビニルアセテートとのコポリマー、ジアミン、特にエチレンジアミンとのエチレンオキシド - プロピレンオキシド付加生成物、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、アクリル酸のスルホン化スチレンとのコポリマー、アラビアゴム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、マルトデキストリン、デンプン、スクロース、ラクトース、「イソマルト（Isomalt）」の名称で入手可能なもののような酵素変性された後水和された糖、甘蔗糖、ポリアスパラギン酸及びトラガカントである。

20

30

40

【0083】

それらの水溶性有機ポリマーの中でも、特に好ましいのは、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、加水分解ポリビニルアセテート、ビニルピロリドンとビニルアセテートとのコポリマー、マルトデキストリン、ポリアスパラギン酸、更には、ポリアクリレート及びポリメタクリレートである。

【0084】

50

無機酸として使用する場合、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ポリリン酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、亜硫酸塩、ホウ酸塩、ハロゲン化物、及びピロリン酸塩が考えられ、好ましくはアルカリ金属塩の形態である。例えば、アルカリ金属クロリド、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属ポリリン酸塩、及びアルカリ金属硫酸塩、並びに洗浄剤及び/又は洗浄剤添加剤製剤において使用される水溶性塩などの水溶性塩類が好ましい。

【0085】

光学的光沢剤は、4,4'-ビス-(トリアジニルアミノ)-スチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-ビス-(トリアゾール-2-イル)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-(ジフェニル)-スチルベン、4,4'-ジスチリル-ビフェニル、4-フェニル-4'-ベンゾキサゾリル-スチルベン、スチルベニル-ナフトトリアゾール、4-スチリル-スチルベン、ビス-(ベンゾキサゾール-2-イル)誘導体、ビス-(ベンズイミダゾール-2-イル)誘導体、クマリン、ピラゾリン、ナフトアルイミド、トリアジニル-ピレン、2-スチリル-ベンゾキサゾール-又は-ナフトキサゾール誘導体、ベンズイミダゾール-ベンゾフラン誘導体又はオキサニリド誘導体などの広範なケミカルタイプから選択されてよい。これらの光学的光沢剤は、既知でありまた市販されている。それらについてはとりわけ、PCT国際公開特許WO2006/024612に記載されている。

10

【0086】

非イオン性の又はアニオン性の光学的光沢剤が特に好ましい。

20

【0087】

粒状物は好ましくは $< 500 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する。 $40 \sim 400 \mu\text{m}$ の粒径の顆粒がより好ましい。

【0088】

粒状物の好ましい実施形態は、以下のものを含む。

a) 粒状物の総重量基準で2~75wt%の、少なくとも1つの上記で定義したような式(1)のフタロシアン化合物、

b) 10~95wt%の、アニオン性又は非イオン性分散剤、水溶性有機ポリマー、無機塩、低分子量有機酸又はそれらの塩、湿潤剤、崩壊剤、例えば粉末化又は繊維性セルロース、微結晶セルロース等、充填剤、例えばデキストリン等、非水溶性又は水溶性染料又は顔料、溶解促進剤、光学的光沢剤、ケイ酸アルミニウム類、タルク、カオリン、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、及び三ケイ酸マグネシウムからなる群から選択される更なる少なくとも1つの添加剤、並びに

30

c) 粒状物の総重量基準で、0~15wt%の水。

【0089】

より好ましい粒状物は、以下のものを含む。

a) 粒状物の総重量基準で2~75wt%の、少なくとも1つの上記で定義したような式(1)のフタロシアン化合物、

b) 10~95wt%の、アニオン性又は非イオン性分散剤、水溶性有機ポリマー、無機塩、低分子量有機酸又はそれらの塩、湿潤剤、崩壊剤、例えば粉末化又は繊維性セルロース、微結晶セルロース等、充填剤、例えばデキストリン等、非水溶性又は水溶性染料又は顔料、溶解促進剤、光学的光沢剤、ケイ酸アルミニウム、タルク、カオリン、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、及び三ケイ酸マグネシウムからなる群から選択される更なる少なくとも1つの更なる添加剤、並びに

40

c) 粒状物の総重量基準で0~15wt%の、水。

【0090】

式1のフタロシアン化合物は、例えばPCT国際公開特許WO2007/006357又はWO2007/039042に記載されるような、シェーディング又は色素構成成分を布地処理組成物に導入するための、いずれかの既知の粒子を介して、布地処理組成物に組み込まれてよい。

50

## 【0091】

式1の化合物は、上述したように、以下のものを含む液体形態で組成物、特にシェーディング組成物中に存在してもよい。

(a) 液体製剤の総重量基準で0.01~95wt%、好ましくは1~80wt%、より好ましくは5~70wt%の、上記に定義したような式(1)のフタロシアニン化合物

(b) 液体製剤の総重量基準で5~99.99wt%、好ましくは20~99wt%、より好ましくは30~95wt%の少なくとも1つの溶媒、及び

(c) 液体製剤の総重量基準で0~10wt%、好ましくは0~5wt%、より好ましくは0~2wt%の少なくとも1つの更なる添加剤。

10

## 【0092】

溶媒としては、極性溶媒が好ましい。C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコール又は水が特に好ましい。

## 【0093】

適切な場合には、本発明による液体製剤は更に任意の添加剤を含むことができ、例としては、防腐剤又は防腐剤の混合物、例えばクロロアセトアミド、トリアジン誘導体、ベンゾイソチアゾリン、2-メチル-2H-イソチアゾール-3オン、2-オクチル-2H-イソチアゾール-3オン、2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール若しくは水性ホルムアルデヒド溶液、Mg/Alケイ酸塩又はMg/Alケイ酸塩の混合物、例えばベントナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、若しくは高分散ケイ酸、臭気改善剤及び芳香剤又はこれらの混合物、消泡剤又はこれらの混合物、ビルダー又はこれらの混合物、保護コロイド又はこれらの混合物、安定剤又はこれらの混合物、金属イオン封鎖剤及び不凍剤又はこれらの混合物、例えばプロピレングリコールがある。

20

## 【0094】

より好ましい液体製剤は以下のものを含む。

(a) 液体製剤の総重量基準で0.01~95wt%、好ましくは1~80wt%、より好ましくは5~70wt%の、上記に定義したような式(1)のフタロシアニン化合物

(b) 液体製剤の総重量基準で5~99.99wt%、好ましくは20~99wt%、より好ましくは30~95wt%のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコール又は水、及び

(c) 液体製剤の総重量基準で0~10wt%、好ましくは0~5wt%、より好ましくは0~2wt%の、防腐剤、Mg/Alケイ酸塩、臭気改善剤、芳香剤、消泡剤、ビルダー、保護コロイド、安定剤、金属イオン封鎖剤、及び不凍剤からなる群から選択される少なくとも1つの添加剤。

30

## 【0095】

本発明によるシェーディング組成物は、布地処理のために、特に洗浄製剤又は柔軟剤製剤中で使用される。このような洗浄製剤又は柔軟剤製剤は、固体、液体、ゲル様、又はペースト様形態であってよく、例として、例えばGB-A-2 158 454に記載されているような、非イオン性界面活性剤中のビルダー物質の懸濁液を基準として5wt%以下の、好ましくは0~1wt%の水を含有する液体非水性洗浄剤組成物の形態であってよい。

40

## 【0096】

洗浄製剤はまた、粉末若しくは(超)コンパクト粉末の形態、単層若しくは多層錠剤(タブ)の形態、洗浄剤バー、洗浄剤ブロック、洗浄剤シート、洗浄剤ペースト、若しくは洗浄剤ゲルの形態、又はカプセル若しくはパウチ(サッシェ)中で使用される粉末、ペースト、ゲル、若しくは液体の形態であってよい。

## 【0097】

しかしながら、洗浄剤組成物は好ましくは非水性製剤、粉末、タブ、又は顆粒の形態である。

## 【0098】

したがって本発明はまた、以下のA、B、C、D、又はFのような布地処理補助物質を

50

含む洗浄剤製剤を含むシェーディング組成物に関する。本発明による洗浄剤製剤の例は以下のものを含む洗浄剤製剤である。

I) 洗浄剤製剤の総重量基準で5 ~ 70 wt %の、(A) 少なくとも1つのアニオン性界面活性剤及び/又はB) 少なくとも1つの非イオン性界面活性剤、

II) 洗浄剤製剤の総重量基準で0 ~ 60、又は1 ~ 10若しくは15 wt %の、C) 少なくとも1つのビルダー物質、

III) 洗浄剤製剤の総重量基準で0 ~ 30 wt %の、D) 少なくとも1つの過酸化物質、及び任意で、少なくとも1つの活性化剤及び/又は少なくとも1つの触媒、及び

IV) 洗浄剤製剤の総重量基準で0.000001 ~ 又は更には0.000002 ~ 5 wt %の、E) 式(1)のフタロシアニン化合物であって、任意で、0.000002 wt % ~ 又は更には0.0001又は0.001 ~ 5 wt %の量で組成物中に存在してもよい上記に定義したような粒状物の形態の、フタロシアニン化合物、

V) 洗浄剤製剤の総重量基準で0 ~ 60 wt %のF) 少なくとも1つの更なる添加剤又は補助剤、及び

VI) 洗浄剤製剤の総重量基準で0 ~ 5 wt %のG) 水。

#### 【0099】

製剤中の構成成分I) ~ VI) のwt %の合計は常に100%である。式(1)の化合物の典型的な濃度は、該シェーディング組成物の0.00001又は0.0001 wt % ~ 5 wt %又は2 wt %であってよい。

#### 【0100】

アニオン性界面活性剤A) は例えば、サルフェート、スルホネート、若しくはカルボキシレート界面活性剤、又はそれらの混合物とすることができる。好ましいサルフェートは、アルキルラジカル中に12 ~ 22個の炭素原子を、任意でアルキルラジカルが10 ~ 20個の炭素原子を有するアルキルエトキシサルフェートと組み合わせて有するものである。

#### 【0101】

好ましいスルホネートは、例えば、アルキルラジカル中に9 ~ 15個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネートである。アニオン性界面活性剤の場合のカチオンは、好ましくはアルカリ金属カチオン、とりわけナトリウムである。

#### 【0102】

アニオン性界面活性剤構成成分は例えば、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、オレフィンスルホネート、アルカンスルホネート、脂肪酸塩、アルキル若しくはアルケニルエーテルカルボキシレート、又は - スルホ脂肪酸塩若しくはそれらのエステルであってよい。アルキル基中に10 ~ 20個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネート、8 ~ 18個の炭素原子を有するアルキルサルフェート、8 ~ 22個の炭素原子を有するアルキルエーテルサルフェート、及びパーム油若しくはタローから誘導され8 ~ 22個の炭素原子を有する脂肪酸塩が好ましい。アルキルエーテルサルフェートに付加されたエチレンオキシドの平均モル数は、1 ~ 22が好ましく、好ましくは1 ~ 10である。塩は好ましくはナトリウム及びカリウムのようなアルカリ金属、とりわけナトリウムから誘導される。非常に好ましいカルボキシレートは、式 $R_{109} - CO(R_{110})CH_2COOM_1$ のアルカリ金属サルコシネートであり、式中、 $R_{109}$ は、そのアルキル又はアルケニルラジカル中に8 ~ 20個の炭素原子を有するアルキル又はアルケニルであり、 $R_{110}$ は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、及び $M_1$ はアルカリ金属、とりわけナトリウムである。

#### 【0103】

非イオン性界面活性剤構成成分B) は、例えば、一級及び二級アルコールエトキシレート、特にアルコール1モル当たり平均1 ~ 50又は更には20モルのエチレンオキシドでエトキシ化された $C_8 \sim C_{20}$ 脂肪族アルコール、及びより特にはアルコール1モル当たり平均1 ~ 10モルのエチレンオキシドでエトキシ化された $C_{10} \sim C_{15}$ 一級及び二級脂肪族アルコールであってよい。非エトキシ化非イオン性界面活性剤としては、アルキル

10

20

30

40

50

ポリグリコシド、グリセロールモノエーテル、及びポリヒドロキシアミド（グルカミド）が挙げられる。

【0104】

アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の総量は、好ましくは5～50wt%、好ましくは5～40wt%、より好ましくは5～30wt%である。これらの界面活性剤については、下限は10wt%であることが好ましい。

【0105】

非イオン性界面活性剤B)は、例えば、エチレンオキシド3～8モルと9～15個の炭素原子を有する一級アルコール1モルとの縮合生成物とすることができる。

【0106】

ビルダー物質C)としては、例えば、アルカリ金属リン酸塩、特にトリポリリン酸塩、炭酸塩、又は炭酸水素塩、特にそれらのナトリウム塩、シリケート、アルミノシリケート、ポリカルボキシレート、ポリカルボン酸、有機ホスホネート、アミノアルキレンポリ(アルキレンホスホネート)、又はこれらの化合物の混合物が考えられる。

【0107】

特に好適なシリケートは、式 $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ 、又は $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ の結晶性層状シリケートのナトリウム塩であり、式中、 $t$ は1.9～4の数字であり、 $p$ は0～20の数字である。

【0108】

アルミノシリケートの中では、ゼオリス(zeolith)A、B、X、及びHSの名称で市販されているもの、更に2つ以上のこれらの構成成分を含む混合物が好ましい。ゼオリス(Zeolith)Aが好ましい。

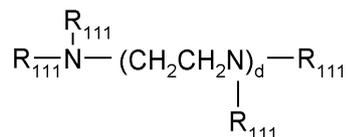
【0109】

ポリカルボキシレートの中では、ポリヒドロキシカルボキシレート、特にシトレート、及びアクリレート、更にこれらと無水マレイン酸とのコポリマーが好ましい。好ましいポリカルボン酸は、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、及びラセミ形態又は鏡像異性的に純粋な(S,S)形態のいずれかのエチレンジアミンニコハク酸である。

【0110】

特に好適なホスホネート又はアミノアルキレンポリ(アルキレンホスホネート)は、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸のアルカリ金属塩、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンN,N,N',N'テトラキスメタンホスホン酸、及びジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、並びにそれらからの塩である。次式を有するポリホスホネートもまた好ましく、

【化24】



式中、

$\text{R}_{111}$ は $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、又はそれらの水溶性塩であり、

$d$ は0、1、2、又は3の値の整数であるものが好ましい。

【0111】

$b$ が1の値の整数であるポリホスホネートが特に好ましい。

【0112】

好適な過酸化物構成成分D)としては、例えば、従来の洗浄温度、例えば5～95で織物材料を漂白する、文献において既知であり市販されている、(過炭酸ナトリウム又は過ホウ酸ナトリウムのような)有機及び無機過酸化物が挙げられる。

【0113】

過酸化物又は過酸化物形成性の物質の量は、好ましくは0.5～30重量%、より好ま

10

20

30

40

50

しくは 1 ~ 20 重量%、及び特に好ましくは 1 ~ 15 重量%である。

【0114】

しかしながら、過酸化物質又は過酸化物質形成性の物質が存在しないことも可能である。

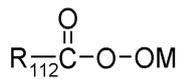
【0115】

過酸化物質構成成分 D) としては、水性溶液中で過酸化水素を生ずることができるあらゆる化合物、例えば従来の洗浄温度、例えば 5 ~ 95 °C で織物材料を漂白する、文献において既知であり市販されている有機及び無機過酸化物質が考えられる。

【0116】

有機過酸化物質は、例えば、モノ-又はポリ-過酸化物質、過酸化尿素、(PCT国際公開特許 WO 95/07972 に記載されているようなメタノールオキシダーゼとエタノールのような) C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルカノールオキシダーゼと C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルカノールとの組合せ、アルキルヒドロキシペルオキシド、例えば、クメンヒドロペルオキシド、及び t-ブチルヒドロペルオキシド、式

【化25】



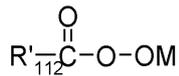
の有機モノペル酸であり、

式中、

M は水素又はカチオンを示し、

R<sub>112</sub> は、非置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキル、置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキル、非置換アリール、置換アリール、-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキレン)-アリールであって、式中、アルキレン及び/又はアルキル基は置換されていてもよいもの、及びフタリイミド C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキレンであって、式中、フタリイミド及び/又はアルキレン基は置換されていてもよいものを示す。好ましいモノ有機ペルオキシ酸及びそれらの塩は式

【化26】



を有するものであり、

式中、

M は水素又はアルカリ金属を示し、及び

R'<sub>112</sub> は、非置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、フェニル、-C<sub>1</sub> ~ C<sub>2</sub> アルキレン-フェニル、又はフタリイミド C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキレンを示す。

【0117】

CH<sub>3</sub>COOH 及びそのアルカリ塩が特に好ましい。

【0118】

-フタリイミドペルオキシヘキサ酸及びそのアルカリ塩もまた特に好ましい。

【0119】

ペルオキシ酸の代わりに、有機ペルオキシ酸前駆体及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を使用することも可能である。このような前駆体は、過加水分解されてペルオキシ酸を形成できる、対応するカルボキシ酸若しくは対応する無水カルボキシ酸若しくは対応する塩化カルボニル、又はアミド、又はエステルである。このような反応は一般に既知である。

【0120】

ペルオキシ酸はまた、漂白活性化剤のような前駆体、すなわち、過加水分解条件下で、1 ~ 10 個の炭素原子、特に 2 ~ 4 個の炭素原子を有する非置換又は置換ペルベンゾ-及び/又はペルオキシ-カルボン酸を生ずる化合物から生成されてもよい。好適な漂白活性化剤としては、指定の数の炭素原子を有する O-及び/若しくは N-アシル基並びに/又は非置換又は置換ベンゾイル基を有する、始めに言及した慣用的な漂白活性化剤が挙げられる。ポリアシル化アルキレンジアミン、特にテトラアセチルエチレンジアミン (TAE

10

20

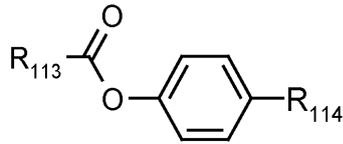
30

40

50

D)、アシル化グリコールウリル、特にテトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、N,N-ジアセチル-N,N-ジメチルウレア(DDU)、アシル化トリアジン誘導体、特に1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)、次式の化合物であって、

【化27】



式中、R<sub>114</sub>は、スルホネート基、カルボン酸基、又はカルボキシレート基であり、  
 式中、R<sub>113</sub>は、直鎖若しくは分枝鎖(C<sub>7</sub>~C<sub>15</sub>)アルキルであるもの、特にSN  
 OBS、SLOB S、及びDOBAの名称で既知の活性化剤、アシル化多価アルコール、  
 特にトリアセチン、エチレングリコールジアセテート、及び2,5-ジアセトキシ-2,  
 5-ジヒドロフラン、更には、アセチル化ソルビトール及びマンニトール、及びアシル化  
 糖誘導体、特にペンタアセチルグルコース(PAG)、スクロースポリアセテート(SU  
 PA)、ペンタアセチルフルクトース、テトラアセチルキシロース、及びオクタアセチル  
 ラクトース、並びにアセチル化され、任意にN-アルキル化されたグルカミン及びグルコ  
 ノラクトンが好ましい。またドイツ特許出願(German Patent Application)DE-A-  
 44 43 177から既知の従来漂白活性化剤の組合せを使用することも可能である  
 。過酸化剤と共にペルオキシイミド酸を形成するニトリル化合物もまた漂白活性化剤とし  
 て考えられる。

10

20

【0121】

ジベルオキシ酸、例えば、1,12-ジベルオキシドデカン二酸(DPDA)、1,9-  
 -ジベルオキシアゼライン酸、ジベルオキシブラシル酸、ジベルオキシセバシン酸、ジベル  
 オキシイソフタル酸、2-デシルジベルオキシブタン-1,4-ジオチン酸(diotic a  
 cid)、及び4,4'-スルホニルビスベルオキシ安息香酸もまた好適である。

【0122】

しかしながら、好ましくは、無機過酸化剤例えば、過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩、  
 及び/又は過ケイ酸塩が使用される。

【0123】

好適な無機過酸化剤の例は、過ホウ酸ナトリウム四水和物又は過炭酸ナトリウム一水和  
 物、例えばモノ過硫酸カリウム(MPS)などの無機ペルオキシ酸化合物である。有機又  
 は無機ペルオキシ酸を過酸素化合物として使用する場合、それらの量は通常、約1~10  
 wt%、好ましくは2~8wt%の範囲内とされる。

30

【0124】

これらのペルオキシ化合物は全て単独で、又はペルオキシ酸漂白剤前駆体及び/又は遷  
 移金属を含有しない有機漂白剤触媒と組み合わせて、使用されてよい。一般に、本発明の  
 漂白組成物は、2~35wt%、好ましくは5~25wt%のペルオキシ漂白剤を含有す  
 るように好適に処方されることができる。

【0125】

ペルオキシ酸漂白剤前駆体は既知であり、英国特許第836988号、同第864,7  
 98号、同第907,356号、同第1,003,310号、及び同第1,519,35  
 1号、ドイツ特許第3,337,921号、EP-A-0185522、EP-A-01  
 74132、EP-A-0120591、及び米国特許第1,246,339号、同第3  
 ,332,882号、同第4,128,494号、同第4,412,934号、及び同  
 第4,675,393号などの文献に詳細に記載されている。PCT国際公開特許WO1  
 /05925)に開示されている遷移金属触媒が好ましく、1:1Mn(III)錯体が  
 特に好ましい。

40

【0126】

ペルオキシ酸漂白剤前駆体の別の有用な部類は、カチオン性のもの、すなわち米国特許

50

第4,751,015号及び同第4,397,757号、EP-A0284292、及びEP-A-331,229に開示されているような四級アンモニウム置換ペルオキシ酸前駆体である。この部類のペルオキシ酸漂白剤前駆体の例には、2-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)エチルナトリウム-4-スルホンフェニルカーボネートクロリド-(SPCC)、N-オクチル,N,N-ジメチル-N10-カルボフェノキシデシルアンモニウムクロリド-(ODC)、3-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)プロピルナトリウム-4-スルホフェニルカルボキシレート、及びN,N,N-トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホネートがある。

【0127】

漂白剤前駆体の更に特定の部類は、EP-A-303,520、PCT国際公開特許WO96/40661、及び欧州特許明細書第458,396号、同第790244号、及び同第464,880号に開示されているようなカチオン性ニトリルによって形成される。

10

【0128】

本発明ではこれらのペルオキシ酸漂白剤前駆体のいずれのものを用いることもできるが、いくつかのものがその他よりも好ましいということはある。

【0129】

上記の漂白剤前駆体の部類のうち、好ましい部類は、アシルフェノールスルホネート、及びアシルアルキルフェノールスルホネートを包含するエステル、アシル-アミド、並びにカチオン性ニトリルを包含する四級アンモニウム置換ペルオキシ酸前駆体である。

20

【0130】

前記好ましいペルオキシ酸漂白剤前駆体又は活性化剤の例には、ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート(SBOBS)、N,N,N',N'-テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホネート、ナトリウム-4-メチル-3-ベンゾールオキシベンゾエート、SPCC、トリメチルアンモニウムトルイルオキシ-ベンゼンスルホネート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート(SNOBS)、ナトリウム3,5,5-トリメチルヘキサノイル-オキシベンゼンスルホネート(STHOBBS)、及び置換カチオン性ニトリルがある。

【0131】

前駆体は、組成物の12重量%まで、好ましくは1~10重量%の量で用いられてよい。

30

【0132】

無機及び/又は有機過酸化物の混合物もまた使用することができることが理解されよう。過酸化物は様々な結晶形態であってよく、また異なる水分含有量を有してよく、そしてそれらはまた、それらの貯蔵安定性を改善するべく他の無機又は有機化合物とともに用いられてもよい。

【0133】

過酸化物は、好ましくは例えばスクリュ-計量システム及び/又は流動床ミキサーを用いて、構成成分を混合することにより剤へ添加される。

40

【0134】

任意で無機及び/又は有機過酸化物及び任意の前駆体と共に、EP728181又はEP728182に記載されているような漂白促進剤のような、又は2-[3-[(2-ヘキシルドデシル)オキシ]-2-(スルホオキシ)プロピル]-3,4-ジヒドロイソキノリニウム、3,4-ジヒドロ-2-[3-[(2-ペンチルウンデシル)オキシ]-2-(スルホオキシ)プロピル]イソキノリニウム、2-[3-[(2-ブチルデシル)オキシ]-2-(スルホオキシ)プロピル]-3,4-ジヒドロイソキノリニウム、3,4-ジヒドロ-2-[3-(オクタデシルオキシ)-2-(スルホオキシ)プロピル]イソキノリニウム分子内塩、2-[3-(ヘキサデシルオキシ)-2-(スルホオキシ)プロピル]-3,4-ジヒドロイソキノリニウム、3,4-ジヒドロ-2-[2-(スルホオ

50

キシ) - 3 - (テトラデシルオキシ)プロピル]イソキノリニウム、2 - [3 - (ドデシルオキシ) - 2 - (スルホオキシ)プロピル] - 3, 4 - ジヒドロイソキノリニウム、2 - [3 - [(3 - ヘキシルデシル)オキシ] - 2 - (スルホオキシ)プロピル] - 3, 4 - ジヒドロイソキノリニウム、3, 4 - ジヒドロ - 2 - [3 - [(2 - ペンチルノニル)オキシ] - 2 - (スルホオキシ)プロピル]イソキノリニウム、3, 4 - ジヒドロ - 2 - [3 - [(2 - プロピルヘブチル)オキシ] - 2 - (スルホオキシ)プロピル]イソキノリニウム、2 - [3 - [(2 - ブチルオクチル)オキシ] - 2 - (スルホオキシ)プロピル] - 3, 4 - ジヒドロイソキノリニウム、2 - [3 - (デシルオキシ) - 2 - (スルホオキシ)プロピル] - 3, 4 - ジヒドロイソキノリニウム分子内塩、3, 4 - ジヒドロ - 2 - [3 - (オクチルオキシ) - 2 - (スルホオキシ)プロピル]イソキノリニウム、及び/又は2 - [3 - [(2 - エチルヘキシル)オキシ] - 2 - (スルホオキシ)プロピル] - 3, 4 - ジヒドロイソキノリニウムの群から選択される分子内塩のような、漂白促進剤を使用してもよい。

10

## 【0135】

本剤は、本発明による組合せに加えて、例えばビス - トリアジニルアミノ - スチルベンジスルホン酸、ビス - トリアゾリル - スチルベンジスルホン酸、ビス - スチリル - ビフェニル又はビス - ベンゾフラニルビフェニル、ビスベンゾオキサリル誘導体、ビス - ゼンズイミダゾリル誘導体、又はクマリン誘導体若しくはピラゾリン誘導体の部類からの、1つ以上の光学的光沢剤を含んでもよい。

## 【0136】

20

使用される洗剤は通常、汚れ懸濁剤、例えばナトリウムカルボキシメチルセルロース、pHを調整するための塩、例えばアルカリ若しくはアルカリ土類金属ケイ酸塩、泡調整剤、例えば石鹼、噴霧乾燥及び顆粒化特性を調整するための塩、例えば硫酸ナトリウム、香料、更には、適切な場合には、スメクタイト粘土などの帯電防止剤及び柔軟化剤、光漂白剤、顔料、及び/又はシェーディング剤などの、1つ以上の添加剤又は補助剤を含有する。これらの構成成分は言うまでもなく、好ましくは使用されるいずれの漂白系に対しても安定であるべきである。このような添加剤又は補助剤は、例えば、洗剤の総重量基準で0.1 ~ 20 wt %、好ましくは0.5 ~ 10 wt %、特に0.5 ~ 5 wt %の量で存在することができる。更なる好適な添加剤又は補助剤は、式(1)のフタロシアニン化合物を含む粒状物のために上記で列挙した添加剤である。

30

## 【0137】

更に、洗剤は任意に酵素を含有することができる。酵素はしみの除去のために洗剤に添加することができる。酵素は通常、血液、牛乳、草、又は果汁によって生ずるもののようなタンパク質系又はデンプン系のしみに対する性能を改善する。好ましい酵素は、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、及びリパーゼである。好ましい酵素は、セルラーゼ及びプロテアーゼであり、特にプロテアーゼである。セルラーゼはセルロース及びその誘導体に対して作用し、それらをグルコース、セロピオオース、セロオリゴサッカリドへと加水分解する酵素である。セルラーゼは汚れを除去し、かさかさした手触りを和らげる効果を有する。使用すべき酵素の例としては、以下のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

40

米国特許US - B - 6, 242, 405, 14欄、21 ~ 32行に記載されているような、プロテアーゼ、

米国特許US - B - 6, 242, 405, 14欄、33 ~ 46行に記載されているような、及びPCT国際公開特許WO0060063に記載されているような、リパーゼ、

米国特許US - B - 6, 242, 405, 14欄、47 ~ 56行に記載されているような、アミラーゼ、及び

米国特許US - B - 6, 242, 405, 14欄、57 ~ 64行に記載されているような、セルラーゼ。

## 【0138】

市販の洗剤プロテアーゼ、例えば、アルカラーゼ(Alcalase)(登録商標)、エスペラ

50

ーゼ (Esperase) (登録商標)、エバーラーゼ (Everlase) (登録商標)、サビナーゼ (Savinase) (登録商標)、カンナーゼ (Kannase) (登録商標)、及びデュラザイム (Durazym) (登録商標) が例えばノボザイムス (NOVOZYMES A/S) により販売されている。

【0139】

市販の洗剤アミラーゼ、例えば、ターマミル (Termamyl) (登録商標)、デュラミル (Duramyl) (登録商標)、ステインザイム (Stainzyme) (登録商標)、ナタラーゼ (Natalase) (登録商標)、パン (Ban) (登録商標)、及びフンガミル (Fungamyl) (登録商標) が例えばノボザイムス (NOVOZYMES A/S) により販売されている。

【0140】

市販の洗剤エルラーゼ、例えば、セルザイム (Celluzyme) (登録商標)、カレザイム (Carezyme) (登録商標)、及びエンドラーゼ (Endolase) (登録商標) が、例えばノボザイム (NOVOZYMES A/S) により販売されている。

10

【0141】

市販の洗剤リパーゼ、例えば、リポラーゼ (Lipolase) (登録商標)、リポラーゼウルトラ (Lipolase Ultra) (登録商標)、及びリポプライム (Lipoprime) (登録商標) が、例えばノボザイムス (NOVOZYMES A/S) により販売されている。

【0142】

マンナナウェイ (Mannanawa) (登録商標) のような好適なマンナーゼが、ノボザイムス (NOVOZYMES A/S) により販売されている。

【0143】

酵素は所望により洗剤中に存在させることができる。使用される場合、酵素は通常、洗剤の総重量基準で、0.01 ~ 5 wt %、好ましくは0.05 ~ 5 wt %、より好ましくは0.1 ~ 4 wt % の量で存在する。

20

【0144】

本発明による剤に対する更なる好ましい添加剤は、織物洗浄の間、洗浄条件下で織物から放出された洗浄液中の色素によって引き起こされる染色を防ぐ、色素固定剤及び/又はポリマーである。このようなポリマーは好ましくは、アニオン性若しくはカチオン性の置換基を組み込むことによって修飾されていてもよいポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、又はポリビニルピリジン-N-オキシド、特に分子量が5000 ~ 60000、特に5000 ~ 50000の範囲のものである。このようなポリマーは通常、洗剤の総重量基準で0.01 ~ 5 wt %、好ましくは0.05 ~ 5 wt %、とりわけ0.1 ~ 2 wt % の量で使用される。好ましいポリマーは、PCT国際公開特許WO-A-02/02865 (特に1頁最終段落及び2頁最初の段落を参照) に記載されているものである。

30

【0145】

粒状物は、既知の方法に従って調製される。本混合物を含む顆粒を生成するためにあらゆる既知の方法が適している。連続法又は非連続法が好適であり、噴霧乾燥又は流動床顆粒化方法などの連続法が好ましい。

【0146】

活性成分溶液を循環熱空気を有するチャンパー内に噴霧する噴霧乾燥方法が特に好適である。溶液の噴霧化は、シングル若しくはバイナリノズルを用いて行われるか、又は急速に回転する円盤のスピン効果によりもたらされる。粒径を大きくするために、噴霧乾燥方法を、該チャンパーの一体部分を形成する流動床中での固体核を有する液体粒子の追加的なアグロメレーションと組み合わせてもよい(いわゆる流動噴霧)。従来の噴霧乾燥方法により得られる微細粒子 (< 100 μm) は、必要な場合排出ガス流から分離された後、活性成分の液滴とのアグロメレーションのために、更に処理されることなく核として、スプレードライヤーの噴霧器のスプレーコーン中に直接供給されてもよい。顆粒化工程中に、フタロシアニン化合物、及び適切な場合には更なる添加剤を含む溶液から、水を迅速に除去することができ、そしてスプレーコーン中で形成する液滴のアグロメレーション、すなわち液滴の固体粒子とのアグロメレーションが起こることが明確に意図される。本発明

40

50

による粒状物を生成するためにはアグロメレーション方法の使用が好ましいが、それはこのような方法が通常、より大きなバルク重量を生じ、その結果粒状物が該洗浄剤製剤に対しより適合可能となるためである。

**【 0 1 4 7 】**

本明細書において粒状物中で前述されている ( P C ) - L - 色素化合物の量は、例えば、 0 . 0 0 0 1 ~ 2 0 w t %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 w t %、とりわけ 0 . 0 5 ~ 0 . 3 w t %である。

**【 0 1 4 8 】**

本発明による洗浄剤製剤は、一般に知られた方法で調製することができる。

**【 0 1 4 9 】**

粉末形態のシェーディング組成物又は製剤は、その製剤中のいくつかの構成成分の噴霧乾燥、アグロメレーション、及び/又は押出成形及び球形化の後、更なる粒子状構成成分を乾燥添加すること、及び/又は更なる液体構成成分を噴霧することを含む、従来の技術により調製することができる。1つの好適な例では、まず前述の構成成分 A ~ C の全てを含み、任意で構成成分 D ) 及び/又は E ) をも共に含む水性スラリーを噴霧乾燥し、その後乾燥構成成分 D ) 及び E ) を添加し、それら全てを混合することによって、初期粉末を調製する。D ) 及び/又は E ) はこの工程から除かれてもよい。また、構成成分 A ) 及び C ) を含むが構成成分 B ) は含まないか又は構成成分 B ) の一部のみを含む水性スラリーから出発することも可能である。スラリーを噴霧乾燥し、この噴霧乾燥粉末中にまだ組み込まれていない場合、又はより高濃度が必要な場合には、次いで構成成分 E ) を構成成分 B ) と混合して添加し、次に構成成分 D ) を乾燥状態で混合する。構成成分は好ましくは、少なくとも 5 0 0 g / l の比重を有する顆粒形態の固体のコンパクト洗浄剤組成物が得られるような量で互いに混合される。

**【 0 1 5 0 】**

別の好ましい実施形態では、洗浄剤組成物の製造は、3つの工程で行われる。第1工程において、アニオン性界面活性剤(及び適切な場合は、少量の非イオン性界面活性剤)とビルダー物質との混合物が調製される。第2工程において、その混合物が大部分の非イオン性界面活性剤と共に噴霧され、その後、第3工程において、過酸化物、及び適切な場合には触媒、並びに本発明による粒状物が添加される。この方法は通常流動床で行われる。更なる好ましい実施形態では、個々の工程が完全に別個に行われるのではなく、それらの間にある程度の重なりが存在する。こうした方法は通常、「メガパール(megapearls)」の形態の粒状物を得るために、押出成形機中で行われる。式1のフタロシアニンは、流動床において生成されるメガパール(megapearls)又は顆粒に組み込まれてもよく、又は乾燥添加される粒状物を介して組み込まれてもよい。

**【 0 1 5 1 】**

それとは別の方法として、本発明による粒状物は、後投与工程(post-dosing step)において洗浄剤と混合する目的で、ホスフェート、ゼオライト、光沢剤、又は酵素などの他の洗浄剤構成成分と混合されることもできる。

**【 0 1 5 2 】**

粒状物の後投与(post-dosing)のためのその種の混合物は、混合物中での本発明による粒状物の均質な分布によって識別され、例えば、5~50%の粒状物と95~50%のトリポリリン酸ナトリウムからなることができる。洗浄剤組成物中の粒状物の濃い外観を抑制すべき場合は、これは、例えば、顆粒を白色がかった溶融可能な物質(「水溶性ワックス」)の液滴中に組み込むことによって、又は好ましくは、例えば、EP-B-0 3 2 3 4 0 7 B 1に記載されているような水溶性ワックス、カプセルのマスキング効果を強化するべくその溶融物に添加される白色固体(例えば二酸化チタン)からなる溶融物中に顆粒を封入することによって、達成することができる。

**【 0 1 5 3 】**

洗剤はまた、5~50、好ましくは10~35wt%の水を含む水性液体として、又は5以下、好ましくは0~1wt%の水を含有する非水性液体洗剤として、処方されてもよ

10

20

30

40

50

い。非水性液体洗剤組成物はキャリアとして他の溶媒を含有することができる。メタノール、エタノール、プロパノール、及びイソプロパノールに代表される低分子量の一級又は二級アルコールが好適である。一価アルコールは、界面活性剤を可溶化するために好ましいが、2～約6個の炭素原子と2～約6個のヒドロキシ基を含有するもののようなポリオール（例えば、1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、グリセリン、及び1,2-プロパンジオール）もまた使用することができる。組成物は5wt%～90wt%、典型的には10wt%～50wt%のこうしたキャリアを含有してよい。洗剤はまた、いわゆる「単位液体投与」形態として存在することもできる。

【0154】

本発明の更なる実施形態は、上述したシェーディング組成物を含む柔軟仕上げ剤製剤であり、この際、布地処理補助物質は少なくとも1つの柔軟仕上げ剤を含む。

10

【0155】

柔軟仕上げ剤、特に本明細書で使用するのに好適な炭化水素柔軟仕上げ剤は、下記の化合物の部類から選択される。

【0156】

(i) カチオン性四級アンモニウム塩。このようなカチオン性四級アンモニウム塩の対イオンは、クロリド若しくはブロミドなどのハライド、メチルサルフェート、又は文献において周知である他のイオンであってよい。好ましくは、対イオンはメチルサルフェート若しくはいずれかのアルキルサルフェート又はいずれかのハライドであり、本発明の乾燥機添加物品のためにはメチルサルフェートが最も好ましい。

20

【0157】

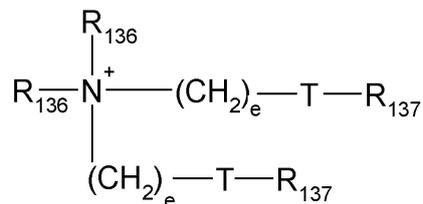
カチオン性四級アンモニウム塩の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0158】

(1) 少なくとも2つのC<sub>8</sub>～C<sub>30</sub>、好ましくはC<sub>12</sub>～C<sub>22</sub>アルキル若しくはアルケニル鎖を有する非環式第四級アンモニウム塩、例えばジタロージメチルアンモニウムメチルサルフェート、ジ（水素添加タロー）ジメチルアンモニウムメチルサルフェート、ジ（水素添加タロー）ジメチルアンモニウムメチルクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、ジココジメチルアンモニウムメチルサルフェート等。布地柔軟化化合物が、少なくとも1つのエステル結合を介して分子に連結された2つのC<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>アルキル若しくはアルケニル基を有する化合物を含む非水溶性四級アンモニウム物質である場合、特に好ましい。その四級アンモニウム物質に2つのエステル結合が存在する場合は、より好ましい。本発明で使用するための特に好ましいエステル結合四級アンモニウム物質は次式で表すことができ、

30

【化28】



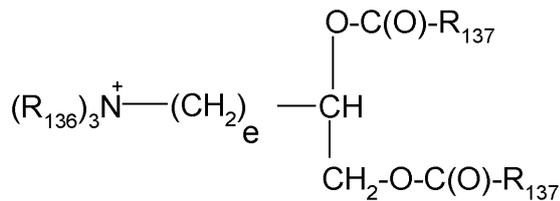
40

式中、各R<sub>136</sub>基は独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、ヒドロキシアルキル、又はC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルケニル基から選択され、Tは、-O-C(O)-又は-C(O)-O-のいずれかであり、及び式中、各R<sub>137</sub>基は独立して、C<sub>8</sub>～C<sub>28</sub>アルキル又はアルケニル基から選択され、eは0～5の整数である。

【0159】

四級アンモニウム物質の第2の好ましい種類は次式で表すことができ、

## 【化 2 9】



式中、 $R_{136}$ 、 $e$ 、及び $R_{137}$ は上記で定義した通りである。

## 【0160】

(2) イミダゾリニウムタイプの環式第四級アンモニウム塩、例えば、ジ(水素添加タロー)ジメチルイミダゾリニウムメチルサルフェート、1-エチレン-ビス(2-タロー-1-メチル)イミダゾリニウムメチルサルフェート等。

10

## 【0161】

(3) ジアミド第四級アンモニウム塩、例えば、メチル-ビス(水素添加タローアミドエチル)-2-ヒドロキシエチルアンモニウムメチルサルフェート、メチルピ(methyl bi)(タローアミドエチル)-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムメチルサルフェート等。

## 【0162】

(4) 生分解性の第四級アンモニウム塩、例えば、N,N-ジ(タロウオイル(tallow oil)-オキシ-エチル)-N,N-ジメチルアンモニウムメチルサルフェート、及びN,N-ジ(タロウオイル-オキシ-プロピル)-N,N-ジメチルアンモニウムメチルサルフェート。生分解性の第四級アンモニウム塩は、例えば、本明細書に参考として組み込まれる、米国特許第4,137,180号、同第4,767,547号、及び同第4,789,491号に記載されている。

20

## 【0163】

好ましい生分解性の第四級アンモニウム塩としては、本明細書に参考として組み込まれる、米国特許第4,137,180号に記載されているような、生分解性カチオン性ジエステル化合物が挙げられる。

## 【0164】

(ii) 少なくとも1つの、好ましくは2つの $C_8 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_{12} \sim C_{22}$ アルキル鎖を有する三級脂肪族アミン。例としては、硬化タロー-ジ-メチルアミン、及び1-(水素添加タロー)アミドエチル-2-(水素添加タロー)イミダゾリンなどの環式アミンが挙げられる。本明細書における組成物に用いてよい環式アミンは、本明細書に参考として組み込まれる、米国特許第4,806,255号に記載されている。

30

## 【0165】

(iii) 1分子当たり8~30個の炭素原子及び1つのカルボキシル基を有するカルボン酸。アルキル部分は8~30、好ましくは12~22個の炭素原子を有する。アルキル部分は、直鎖若しくは分枝鎖、飽和又は不飽和であってよく、直鎖の飽和アルキルが好ましい。ステアリン酸は、本明細書の組成物で使用するのに好ましい脂肪酸である。これらのカルボン酸の例には、少量の他の酸類を含有する場合のある市販グレードのステアリン酸及びパルミチン酸、並びにこれらの混合物がある。

40

## 【0166】

(iv) ソルピタンエステル又はグリセロールステアレートなどの多価アルコールのエステル。ソルピタンエステルは、ソルビトール又はイソ-ソルビトールとステアリン酸などの脂肪酸との縮合生成物である。好ましいソルピタンエステルは、モノアルキルである。ソルピタンエステルの一般的な例は、ソルピタンステアレートとイソソルピドステアレートとの混合物であるSPAN(登録商標)60(ICI)である。

## 【0167】

(v) 脂肪族アルコール、エトキシ化脂肪族アルコール、アルキルフェノール、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪族アミン、エトキシ化モノグリセリド、及びエ

50

トキシ化ジグリセリド。

【0168】

(vi) 鉱油及びポリエチレングリコールなどのポリオール。

【0169】

これらの柔軟剤については、その開示が本明細書に参考として組み込まれる米国特許第4,134,838号に、より明確に記載されている。本明細書で使用するための好ましい柔軟仕上げ剤は非環式第四級アンモニウム塩である。上述した柔軟仕上げ剤の混合物もまた使用してよい。

【0170】

本発明による柔軟仕上げ剤製剤は、柔軟仕上げ剤製剤の総重量基準で、約0.001~5wt%、好ましくは0.001~3wt%、の上述した液体製剤を含む。したがって、シェーディング組成物、特に布地柔軟化組成物は典型的に、0.0001又は0.001~30又は20又は10又は5wt%の式(1)のフタロシアニン化合物を含有する。

【0171】

本発明で使用される柔軟仕上げ剤製剤は好ましくは、布地柔軟化組成物の総重量基準で約0.1~約95wt%の柔軟仕上げ剤製剤を含有する。0.5~50wt%の量、特に2~50wt%の量、最も好ましくは2~30wt%の量が好ましい。

【0172】

布地柔軟化組成物はまた、標準的な市販の布地柔軟化組成物のために慣用的な添加剤、例えば、アルコール、例えばエタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、多価アルコール、例えばグリセロール及びプロピレングリコール、両性及び非イオン性界面活性剤、例えばイミダゾールのカルボキシル誘導体、オキシエチル化脂肪族アルコール、水素添加及びエトキシ化ヒマシ油、アルキルポリグリコシド、例えばデシルポリグルコース及びドデシルポリグルコース、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、脂肪酸、エトキシ化脂肪酸グリセリド若しくは脂肪酸部分グリセリド、更には無機若しくは有機塩、例えば水溶性カリウム、ナトリウム、若しくはマグネシウム塩、非水性溶媒、pH緩衝剤、香料、染料、ヒドロトロップ剤、消泡剤、再付着防止剤、酵素、光学的光沢剤、縮み防止剤、しみ除去剤、殺菌剤、殺真菌剤、(PCT国際公開特許WO-A-02/02865に記載されるような)色素固定剤又は移染防止剤、酸化防止剤、腐食防止剤、皺回復又は湿潤汚れ減少剤、例えばポリオルガノシロキサンを含んでもよい。後ろの2つの添加剤については、PCT国際公開特許WO0125385に記載されている。

【0173】

このような添加剤は好ましくは、布地柔軟化組成物の総重量基準で0~30wt%の量で使用される。布地柔軟化組成物の総重量基準で0~20wt%の量、特に0~10wt%の量、最も好ましくは0~5wt%の量が好ましい。

【0174】

柔軟仕上げ剤組成物は好ましくは液体水性形態である。柔軟仕上げ剤組成物は好ましくは、組成物の総重量基準で25~90wt%の水分含有量を含む。より好ましくは水分含有量は50~90wt%、特に60~90wt%である。

【0175】

柔軟仕上げ剤組成物は好ましくは、2.0~9.0、特に2.0~5.0のpH値を有する。

【0176】

柔軟仕上げ剤組成物は例えば、以下のようにして調製できる。

【0177】

はじめに、カチオン性ポリマーの水性製剤を上述した通りに調製する。本発明による柔軟仕上げ剤組成物は通常、まず熔融状態の活性物質すなわち炭化水素系布地柔軟化構成成分を水中へと攪拌し、次いで、必要な場合には、更なる所望の添加剤を加え、最後にカチオン性ポリマーの製剤を添加することにより調製されるが、必ずというわけではない。柔軟仕上げ剤組成物はまた、例えばあらかじめ処方された柔軟仕上げ剤をカチオン性ポリマ

10

20

30

40

50

ーと混合することによって調製してもよい。

【0178】

これらの柔軟仕上げ剤組成物は従来から、例えば水中に30wt%までの活性物質を含有する分散液として調製される。それらは通常濁った外観を有する。しかしながら、通常は活性物質を5~40wt%の濃度で溶媒と共に含有する別の製剤は、透明な外観を有するマイクロエマルジョンとして調製することができる(溶媒及び処方については、例えば米国特許US-A-5,543,067及びPCT国際公開特許WO-A-98/17757を参照のこと)。

【0179】

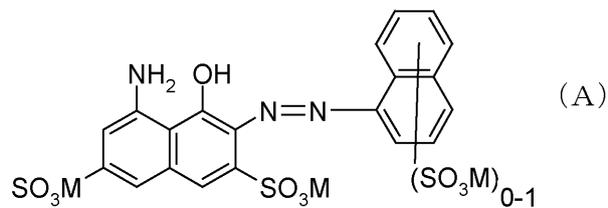
本発明の更に別の態様は、織物材料のシェーディングのための、上述した組成物の使用

10

【0180】

本発明の更に別の態様は、式(A)の化合物、

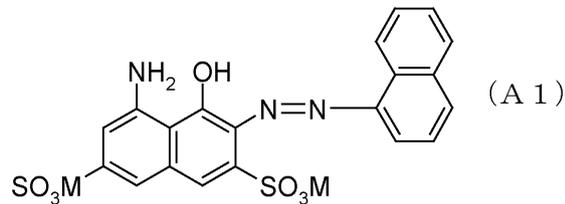
【化30】



20

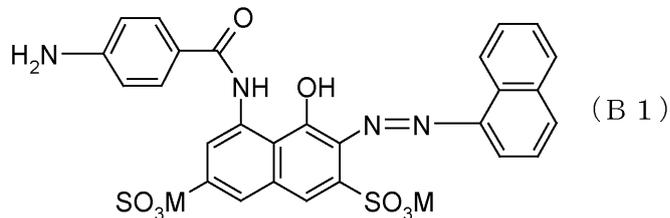
式(A1)の化合物、

【化31】



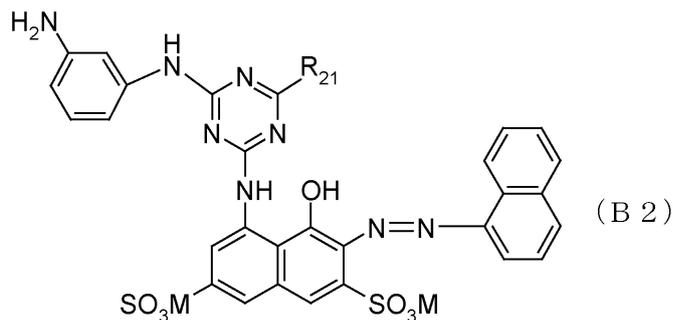
式(B1)の化合物、

【化32】



式(B2)の化合物

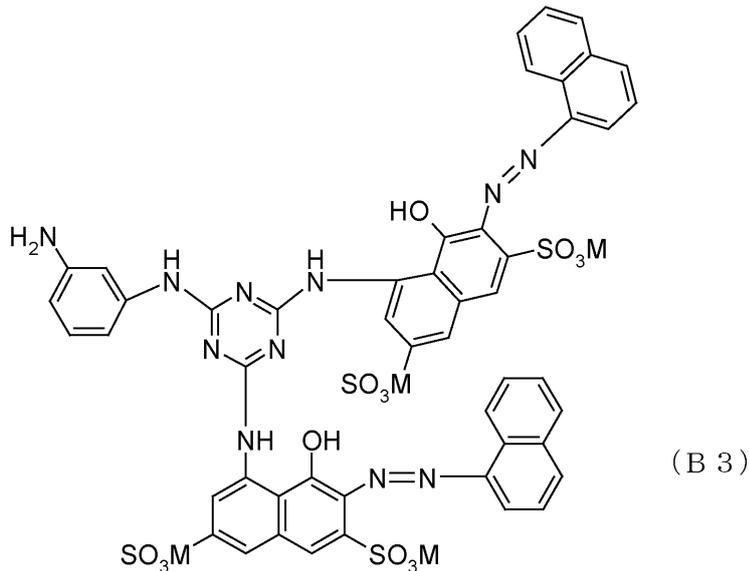
【化33】



40

及び/又は式(B3)の化合物

## 【化 3 4】



10

であって、

式中、MはH又はNaであるものと、布地処理補助剤と、を含む組成物である。したがって、化合物はフリーの酸又はそれらの対応するナトリウム塩の形態であってよい。水に溶解される場合、フリーの酸の解離度は溶液のpH値に依存する。

20

## 【0181】

化合物についての記載した全ての定義及び選択例は、本発明の他の態様にも適用される。

## 【0182】

下記の実施例により本発明を例示する。

## 【0183】

一般手順

少なくとも1つのスルホニルクロリド基を有する亜鉛フタロシアニンスルホン酸混合物を、非置換亜鉛フタロシアニンから出発して調製する。まずは、非置換亜鉛フタロシアニンをスルホン化する。スルホン化度は、スルホン化時間及び適切なスルホン化温度により調節することができる。通常は、対応する亜鉛フタロシアニンスルホン酸ナトリウム塩を単離する。亜鉛フタロシアニンスルホン酸誘導体を、亜鉛フタロシアニンスルホニルクロリド誘導体へと活性化する。

30

## 【0184】

亜鉛フタロシアニンスルホン酸混合物の合成はまた、文献の手順に従って調製された乾燥固体亜鉛フタロシアニンスルホン酸混合物の直接活性化によっても可能である。

## 【0185】

1) a) 亜鉛フタロシアニンから出発する、少なくとも1つの活性スルホニルクロリドを有する亜鉛フタロシアニンスルホン酸混合物の合成

16.55 ml (31.4 g) の発煙硫酸 (20% の遊離  $SO_3$ ) と 12.8 ml (24.8 g) の発煙硫酸 (65% の遊離  $SO_3$ ) の混合物を 20 にて攪拌する。この溶液に、12.5 g (0.0195 mol) の亜鉛フタロシアニン (90% 活性物質) を 5 ~ 10 分以内に加える。この反応混合物を 75 に加熱し、30 分間この温度の保つ。次いで、この反応混合物を氷と水との混合物 330 g に 10 分以内で注ぐ。溶液の温度を 25

40

未満に保ちながら、水酸化ナトリウム (32% G/G) を用いて pH 7 に調節する。粗亜鉛フタロシアニンスルホン酸を透析により脱塩し、凍結乾燥する。収量、13 g。この乾燥混合物 1.5 g をクロロ硫酸 14.94 g (0.128 mol) 中に懸濁させる。反応混合物を 87 に加熱し、30 分間保持する。45 分以内に、1.05 ml (1.72 g、0.014 mol) の塩化チオニルを滴下して加える。反応混合物を更に 2 時間 87 に保つ。次いで溶液を 30 まで放冷し、10 分以内で 25 g の氷/水混合物中に注ぎ

50

入れる。更に氷を加えることにより溶液の温度を 0 ~ 5 に保つ。形成した沈殿をろ別し、塩化ナトリウム溶液 ( 3 % ) で洗浄する。

【 0 1 8 6 】

ビス - 及びトリス - スルホン化亜鉛フタロシアニン異性体の混合物が得られる (  $DS = 2 \sim 3$  )。したがって、原料は主として、異なる亜鉛フタロシアニンビス - スルホン酸 - モノ - スルホニルクロリド / 亜鉛フタロシアニンモノスルホン酸 - モノスルホニルクロリド ( 1 活性  $SO_2Cl$  基 ) 及び亜鉛フタロシアニンモノスルホン酸ビス - スルホニルクロリド / 亜鉛フタロシアニンビス - スルホニルクロリド ( 2 活性  $SO_2Cl$  ) 誘導体の混合物である。

【 0 1 8 7 】

亜鉛フタロシアニンのスルホン化はまた、クロロ硫酸を用いて行うこともできる。

【 0 1 8 8 】

1 b ) 少なくとも 1 つの活性スルホニルクロリドを有する亜鉛フタロシアニンスルホン酸混合物の合成

亜鉛フタロシアニントテラスルホン酸ナトリウム塩は、平均スルホン化度が約 3 . 6 ~ 3 . 8 の異なる異性体の混合物である。それは、既知の手順による非置換亜鉛フタロシアニンのスルホン化手順により得ることができる。主要構成成分は、テテラスルホン化及びトリスルホン化亜鉛フタロシアニンの種々の異性体である。反応の前に材料を凍結乾燥又は噴霧乾燥によって乾燥させる必要がある。乾燥した亜鉛フタロシアニントテラスルホン酸ナトリウム塩 ( 3 . 6 mmol ) をクロロスルホン酸 ( 117 . 4 mmol ) に室温にて攪拌しながらゆっくりと加える。反応混合物を 30 分間 85 ~ 90 に加熱し、1 . 5 時間攪拌する。この温度にて 90 分間の間に塩化チオニル ( 28 . 6 mmol ) を滴下して加える。87 にて更に 2 時間攪拌を続ける。反応混合物を室温まで冷却し、過剰の氷に加える。形成した緑色の沈殿物をろ別し、塩化ナトリウム水溶液 ( 3 % ) で洗浄する。この緑色の中間体を直接次の反応工程に用いる。原料は主として、亜鉛フタロシアニントリス ( スルホン酸 ) モノスルホニルクロリド / 亜鉛フタロシアニンビス ( スルホン酸 ) モノスルホニルクロリド ( 1 活性  $SO_2Cl$  基 ) 及び亜鉛フタロシアニンビス ( スルホン酸 ) ビス - スルホニル - クロリド / 亜鉛フタロシアニンモノスルホン酸ビス - スルホニルクロリド ( 2 活性  $SO_2Cl$  ) 誘導体の混合物である。

【 0 1 8 9 】

2 ) 亜鉛フタロシアニン色素共役体の合成

1 a ) で 0 . 0195 mol の亜鉛フタロシアニンから調製された粗湿潤亜鉛フタロシアニンスルホニルクロリドを氷冷水中に溶解し、対応する色素の水溶液 ( 0 . 0195 mmol ) を 5 分以内に加える。反応混合物を水酸化ナトリウム ( 32 % ) を用いて pH 7 に調整する。反応混合物を 50 に加熱し、2 時間攪拌し、その後 25 に冷却して更に 8 時間攪拌する。反応時間中は、反応混合物は水酸化ナトリウム ( 32 % ) によって自動的に pH 7 に保たれる。反応を TLC ( 溶媒ピリジン 25 ml / N , N - ジエチルアミン 33 ml / 3 - メチルブタノール 17 ml / アンモニア水 ( 25 % ) 25 ml ) により、又はゾラックス・カラム・エクリプス XDB - フェニル ( Zorbax column Eclipse XDB-Phenyl ) を有する LC ( 溶媒 1 水 / ホウ砂緩衝剤 pH = 10、TBHAS、溶媒 2 メタノール / TBHAS、により、監視する。

【 0 1 9 0 】

カップリング反応が完了し、遊離の未結合色素が検出されなくなった時点で反応混合物をワークアップする。

【 0 1 9 1 】

ワークアップ及び精製

反応混合物を透析 ( セルコースチューブ、MWCO 12 . 000 ~ 14 . 000、45 mm \* vol / cm、6 . 42、壁圧、20  $\mu$ m ) により、又は好適な膜を通したナノろ過により脱塩する。脱塩反応溶液は、共有結合したスルホン化亜鉛フタロシアニン色素共役体の異性体混合物と副生成物としてのテテラスルホン化亜鉛フタロシアニンとを含有

10

20

30

40

50

する。得られた青色溶液は液体又は固体の製剤の合成に直接使用することができる。

【0192】

固体亜鉛フタロシアニン色素共役体は脱塩溶液を凍結乾燥することによって得ることができる。

【0193】

スルホン酸基及びスルホンアミド結合の位置に関して多数の異性体が生成され得るため、一般構造のみを示す。スルホン酸官能基は、フリーの酸の形態で若しくはナトリウム塩の形態で存在するか、又はそれらの混合物として存在することが可能である。

【実施例】

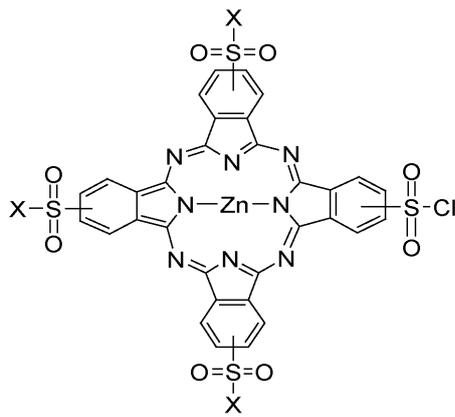
【0194】

(実施例 A 1)

亜鉛フタロシアニンモノアゾ色素共役体の合成

a) 亜鉛フタロシアニンスルホニルクロリド誘導体の合成

【化35】



X = H 又は Cl

【0195】

亜鉛フタロシアニンテトラスルホン酸ナトリウム塩 2.0 g、クロロスルホン酸 15 ml、及び塩化チオニル 2.6 ml を一般手順 1 b) に示したように反応させる。反応混合物を 50 g の氷の上に加える。沈殿を上述したようにして単離し、直接更なる反応のために使用する。

【0196】

b) モノアゾ色素の調製

I) カップリング構成成分の調製。0.05 mol の N-(4-アミノベンゾイル)-H-酸を水 100 ml 中に懸濁させ、30% の水酸化ナトリウムの水溶液を用いて pH 7.5 に調節する。

【0197】

II) 1-アミノナフタレンの懸濁及びジアゾ化。1-アミノナフタレン 7.14 g (0.05 mol) を水 100 ml と塩酸 (32%) 5 ml との混合物中に懸濁させる。この懸濁液の温度を、溶液が形成されるまで 30 に上昇させる。再び 12 ml の塩酸 (32%) を加える。その後、溶液を氷 120 g を用いて 0 に冷却する。4 N 亜硝酸ナトリウム溶液 11 ml を 15 分かけてゆっくりと加える。添加の間、溶液の温度は 4 未満に保持しなければならない。スルファミン酸 (1 M) を溶液に添加して過剰の亜硝酸ナトリウムを破壊する。0.05 mol の反応溶液が得られる。

【0198】

III) カップリング。I) で調製された 0.05 mol のカップリング構成成分の溶液を 0 に冷却する。この溶液に II) で調製された 0.05 mol のジアゾ懸濁液を 30 分かけて加える。同時に、炭酸ナトリウムの水溶液 (20%) を用いて 7.5 の pH 及び 0 ~ 5 の温度に調節する。スミレ色の懸濁液が得られる。反応の監視は LC によって行う。反応が完了したら、未加工の色素溶液を透析管中で pH 8.5 にて脱塩し、及び凍

10

20

30

40

50

結乾燥する。

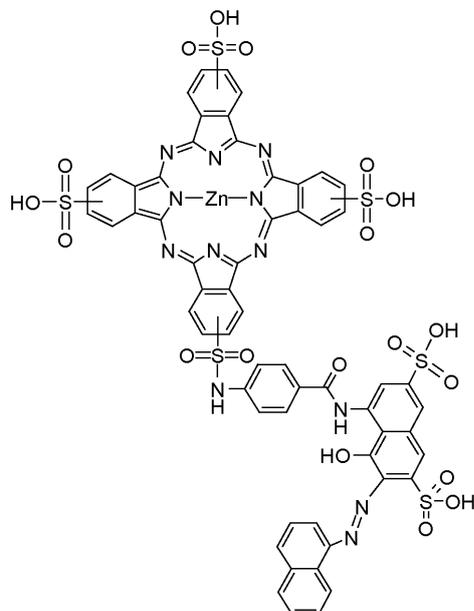
【0199】

収量、48.2g、 $UV_{vis\ max} = 548\ nm$ 。

【0200】

c) 亜鉛フタロシアニン色素共役体の合成

【化36】



10

20

【0201】

実施例 A 1 a) からの亜鉛フタロシアニンモノスルホニルクロリド 815 mg をの水 40 ml 中に 0 にて懸濁させる。蒸留水 30 ml 中の色素 527 mg の溶液を滴下して加える。反応混合物を反応させ、ワークアップし、脱塩し、一般手順 2) に従って乾燥させる。

【0202】

生成物が濃い青色の固体として得られる。

【0203】

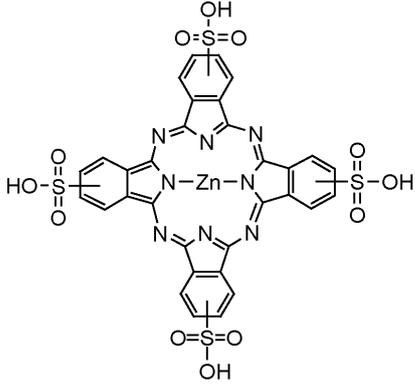
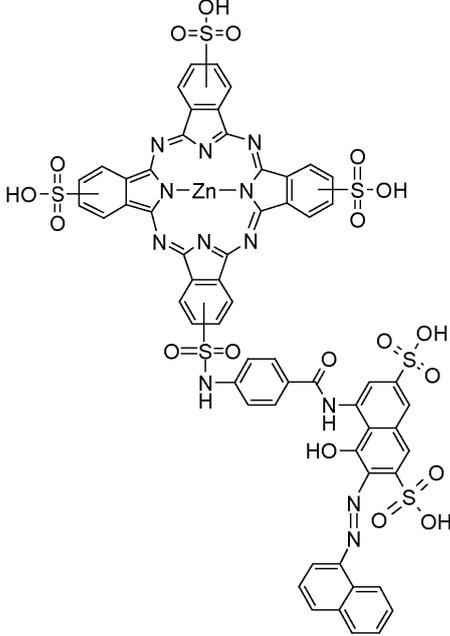
$UV_{vis}$  - 分光法 ( $540$  及び  $m_{ax} 672\ nm$ ) 及び MS によって特性評価を行った。

【0204】

検出された構造の付与を以下の表に示す。

30

【表 1 - 1】

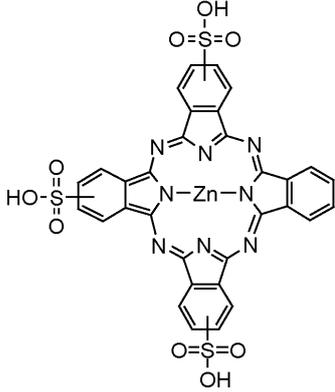
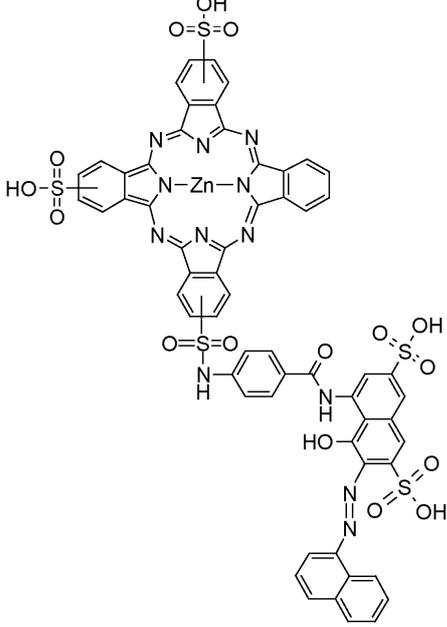
分子量(g/mol)	構造
896	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. Each of the four meso positions of the porphyrin ring is substituted with a phenyl ring, and each phenyl ring has a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) attached to it.</p>
1470	 <p>The structure is similar to the one above, but the bottom meso phenyl ring is substituted with a complex side chain. This side chain consists of a benzamide group (-NH-CO-) linked to a benzene ring. This benzene ring is further substituted with a hydroxyl group (-OH), a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H), and a diazenyl group (-N=N-). The diazenyl group is connected to another benzene ring, which is fused to a naphthalene ring system.</p>

10

20

30

【表 1 - 2】  
(上記表の続き)

分子量(g/mol)	構造
816	
1390	

10

20

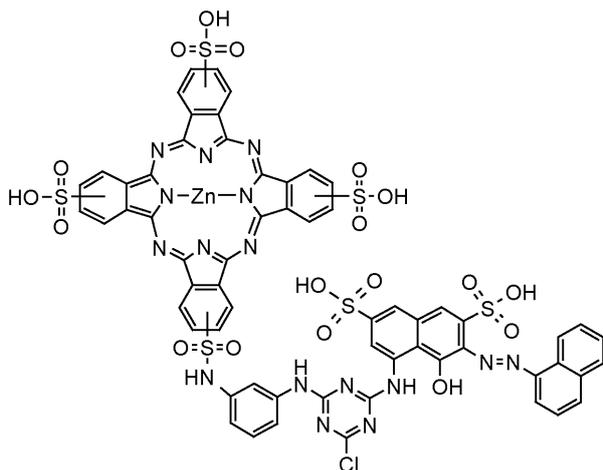
30

【 0 2 0 5 】

( 実施例 A 2 )

亜鉛フタロシアニンモノアゾトリアジン色素共役体の合成

【 化 3 7 】



40

【 0 2 0 6 】

50

## a) モノアゾトリアジン色素の調製

I) モノアゾ中間体の合成。モノアゾ、1-ナフチルアミン-ジアゾからH酸(The monoazo 1-naphthylamine-diazo to H-acid)は、市販の1-アミノナフタレンをジアゾ化し、アセチル化H酸に対してカップリングし、そして最後に、アルカリ加水分解することによって調製する。

## 【0207】

H酸のアセチル化。H酸(83%)191.9g(0.5mol)を水500ml中に懸濁し、NaOH水溶液(30%)48.6mlを加えることによってpH7にて溶解し、無水酢酸92.1gを10分間かけてゆっくりと加える。氷250gを加えることによって反応溶液を10に冷却し、NaOH水溶液(30%)118.3mlを用いてpHを7に調整する。更にNaOH水溶液(30%)56.2mlを加える。NaOH(30%)4.8mlを加えることによって、30の温度にて10.5のpH値を1時間維持する。HCl水溶液(32%)32.9mlを添加することによって、溶液を7.2のpH値に調節する。180gの氷を用いて溶液を20に冷却する。反応溶液は1594gの重量を有し、0.5molのアセチル化H酸を含有する。

10

## 【0208】

1-ナフチルアミンの懸濁及びジアゾ化。水800mlとHCl水溶液(32%)40.0mlとの混合物中に、1-ナフチルアミン57.3g(0.4mol)を溶解物として、攪拌しながら、加える。HCl(32%)97.2mlを加え、反応溶液を530gの氷で0に冷却する。15分間かけて、90mlの亜硝酸ナトリウム(4N)を加える。添加中は、温度は4を超えないようにしなければならない。更に亜硝酸ナトリウム溶液11mlを加えた後、反応混合物を30分間攪拌し、1molのスルファミン酸を加えて過剰の亜硝酸塩を破壊する。

20

## 【0209】

カップリング。1275g(0.4mol)のアセチル化H酸(pH4.8)を調製されたジアゾ懸濁液中に1分間かけて注ぐ。327mlの炭酸ナトリウム溶液(20%G/V)を用いてpH値を7.5に調節する。溶液を室温で12時間攪拌する。反応溶液の総体積はおよそ3.4リットルである。

## 【0210】

けん化。340mlのNaOH(30%)をこの反応混合物に加える。反応混合物を90に加熱し、3時間この温度に保持する。292.5mlのHCl(32%)を加えることによってpH値を7.5に調節する。スミレ色の懸濁液を室温にて12時間攪拌する。反応溶液の体積はおよそ4リットルである。形成された沈殿をろ別し、518.7gのペーストを得る。収量、84.4%(亜硝酸ナトリウムによる滴定により決定)。

30

## 【0211】

II) 第1の縮合。塩化シアヌル14.23g、水40ml、氷20g、及びテトラオキソリン酸水素二ナトリウム(disodium hydrogen tetraoxophosphate)0.4gからなる懸濁液を調製する。攪拌しながら更に60gの氷を加える。反応懸濁液を塩酸を用いてpH=3.5に調節し、モノアゾ中間体0.0735molを含有する1080.8gの水溶液を反応懸濁液に15分間かけて加える。氷を加えることによって添加中の反応温度を0~5に保持する。同時に水酸化ナトリウムの水溶液(30%)によりpHを3.5に調節する。反応混合物を0~5でpH=4にて更に1時間攪拌する。その後、反応混合物を室温になるまで置く。結果として得られる混合物は、1677.7gの重量を有し、0.0735molを含有する。

40

## 【0212】

III) 第2の縮合。m-フェニレンジアミンジヒドロクロリド4.02g(0.0222mol)の水25ml中の溶液を、II)により調製された0.022molの第1の縮合中間体に、1分間かけて注ぐ。水酸化ナトリウムの30%水溶液を少しずつ(portionwise)添加することにより、pH値を5に維持する。反応物を室温で12時間攪拌する。溶液を透析管中で脱塩し、凍結乾燥する。

50

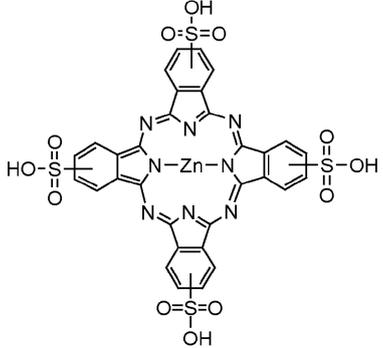
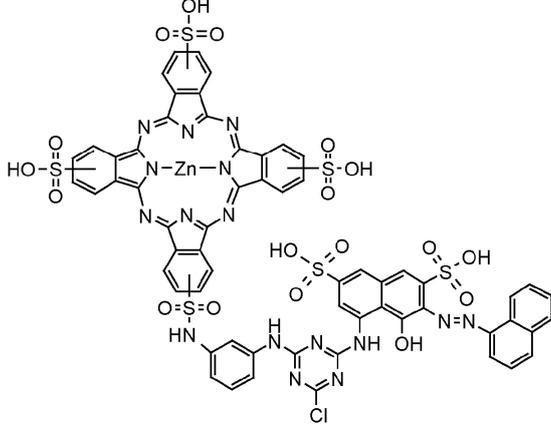
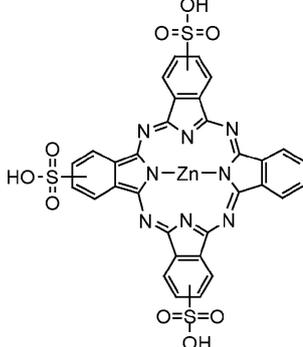
## 【0213】

b) 亜鉛フタロシアニン色素共役体の合成。実施例1a)からの亜鉛フタロシアニンモノスルホンクロリド800mgを0.1Mにて水15ml中に懸濁させ、一般手順2で説明したように、処理し反応させワークアップした。生成物を濃青色固体として得た。

## 【0214】

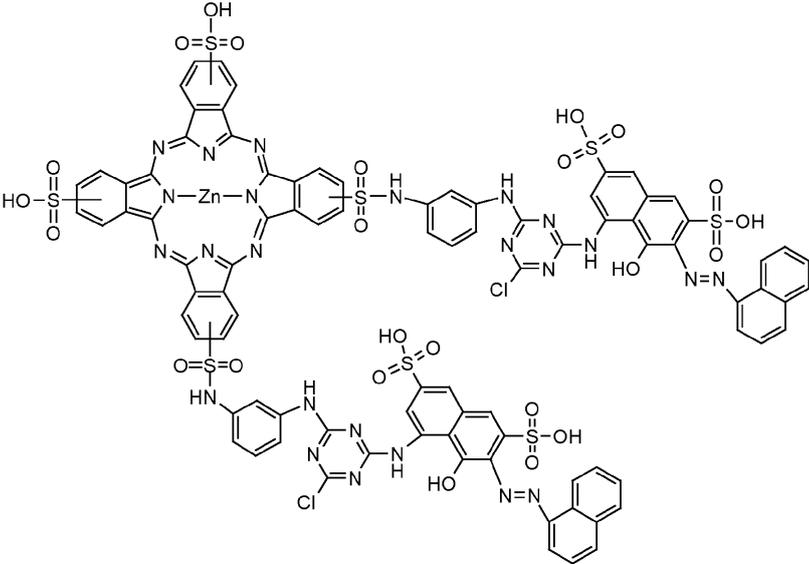
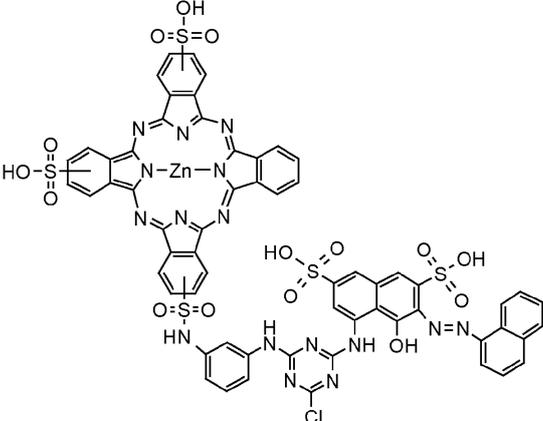
UV-vis - 分光法 ( $\lambda_{max}$  540nm及び  $\lambda_{max}$  670nm) 及びMSによって特性評価を行った。検出された構造の付与を以下の表に示す。

【表2-1】

分子量(g/mol)	構造	10
896		20
1570		30
816		40

【表 2 - 2】

(上記表の続き)

分子量(g/mol)	構造
2244	
1490	

10

20

30

## 【0215】

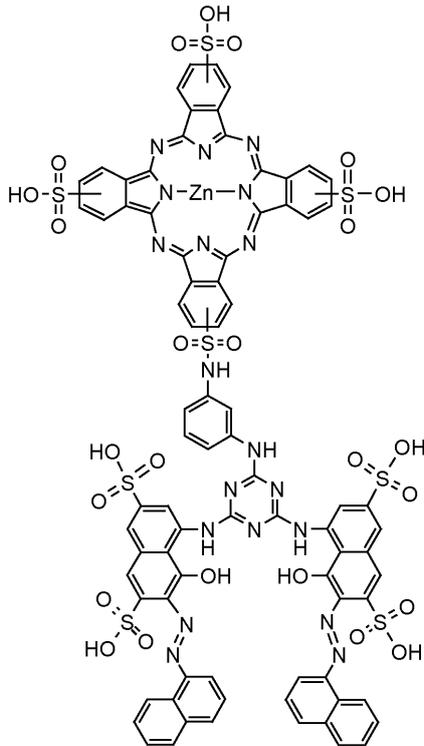
上記の構造式において、PC環のスルホン化は、得られる異性体構造を示す。したがって、上記の表記は全ての可能な構造異性体を包含する。

## 【0216】

(実施例 A 3)

亜鉛フタロシアニンビス(モノアゾ)トリアジン色素共役体の合成

## 【化 3 8】



10

20

## 【 0 2 1 7 】

a) ビス(モノアゾ)トリアジン色素の調製

この色素は以下の2つの異なる合成手順に従い調製できる。

## 【 0 2 1 8 】

1) モノアゾ、1-ナフチルアミン-ジアゾ対H酸(The Monoazo, 1-Naphthylamine-diazo to H-acid)、を実施例A2に示された手順に従って合成する。その後2モル当量のモノアゾを1モル当量の塩化シアヌルに対して縮合し、1モル当量のm-フェニレンジアミンと最終の縮合を行う。

## 【 0 2 1 9 】

I) 5-アミノ-4-ヒドロキシ-3(ナフタレン-1-イルアゾ)-ナフタレン-2,7-ジスルホン酸0.060molの水溶液を室温にて攪拌した。氷水100ml、テトラオキソリン酸水素二ナトリウム(disodium hydrogen tetraoxophosphate)0.1g、及び塩化シアヌル5.53g(0.03mol)からなる懸濁液を中間体に添加する。反応混合物を水酸化ナトリウム水溶液(30%)によってpH7に調節して保持する。30分後、反応混合物を70℃に加熱し、反応が完了するまでpH7を数時間保持する(反応をLCにより監視する)。得られた生成物溶液を第3の縮合工程に用いる。

30

## 【 0 2 2 0 】

II) I)に従って調製された中間体0.030molの溶液に、水50ml中のm-フェニレンジアミン5.59g(0.0031mol)の溶液を加える。反応混合物を95℃に加熱し、30%の水酸化ナトリウム水溶液を添加することによってpH値を8.5に保持する。反応はLCによって監視する。3時間後反応混合物を室温に冷却し、体積950mlの溶液を得る。生成物を単離するために、237.5gの固体塩化ナトリウムを加える。反応混合物を更に12時間攪拌する。形成した沈殿をろ別し、乾燥する。

40

## 【 0 2 2 1 】

収量、42.2g、 $UV_{vis\ max} = 536\ nm$ 。

## 【 0 2 2 2 】

2) 同じ色素はまた、H酸を塩化シアヌルに対し二重縮合(twofold condensation)し、この中間体を2.6モル当量の1-アミノナフタレン-ジアゾ(=30%過剰)とカップリングし、その後1,3-フェニレンジアミンと縮合することによっても得ることがで

50

きる。

【0223】

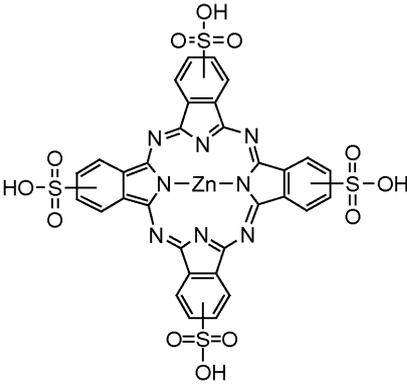
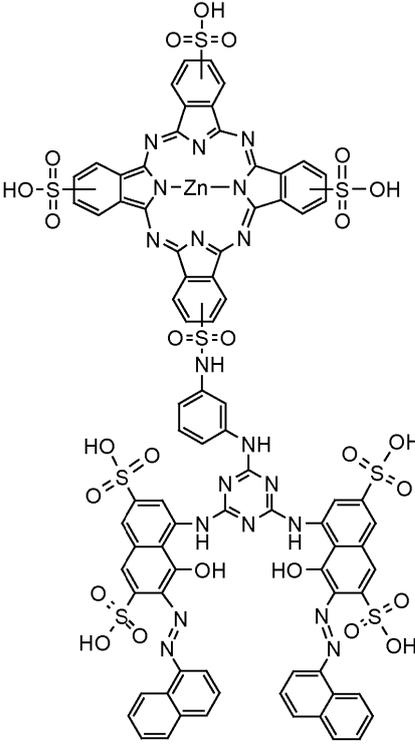
b) 亜鉛フタロシアニンビス(モノアゾ)トリアジン色素共役体の合成

実施例 A 1 a からの亜鉛フタロシアニンモノスルホニルクロリド 800 mg の氷水 20 ml 中懸濁液を、上記で調製されたビス(モノアゾ)トリアジン色素で処理する。反応及びワークアップを一般手順 2 に従って行う。

【0224】

UV-vis - 分光法 ( 540 nm 及び  $\lambda_{max}$  670 nm ) 及び MS によって特性評価を行った。検出された構造の付与を以下の表に示す。

【表 3 - 1】

分子量(g/mol)	構造
896	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a phthalocyanine-like ring. Each of the four phenyl rings attached to the nitrogens has a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position.</p>
2007	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a phthalocyanine-like ring. One of the phenyl rings has a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position. The other three phenyl rings are part of a larger, more complex structure involving azo (-N=N-) and sulfonated phenyl groups, with additional sulfonic acid groups attached.</p>

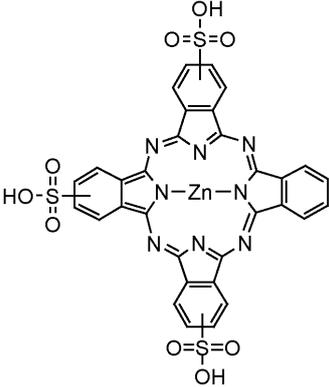
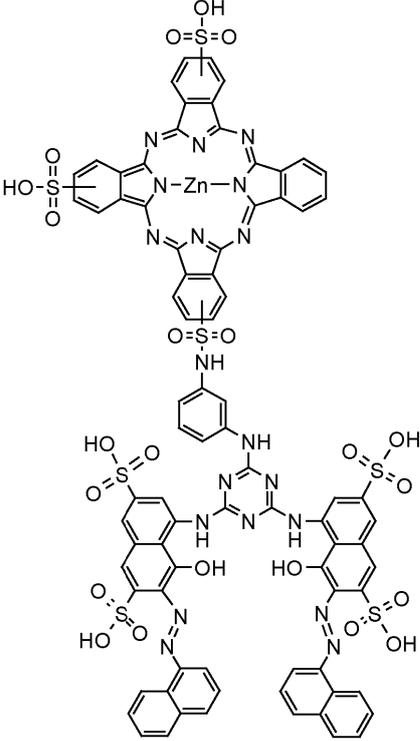
10

20

30

40

【表 3 - 2】  
(上記表の続き)

分子量(g/mol)	構造
816	
1927	

10

20

30

## 【0225】

上記の構造式において、PC環のスルホン化は、得られる異性体構造を示す。上記の表記はしたがって、全ての可能な構造異性体を包含する。

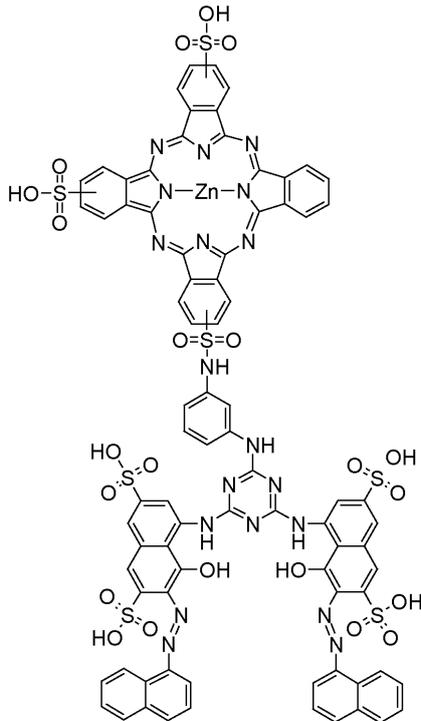
## 【0226】

(実施例3b)

亜鉛フタロシアニンビス(モノアゾ)トリアジン色素共役体の合成

40

## 【化 3 9】



10

20

## 【 0 2 2 7】

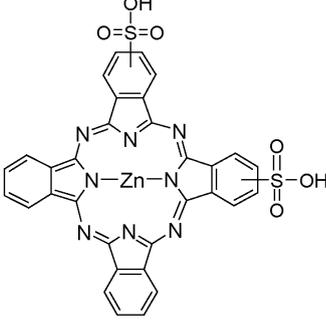
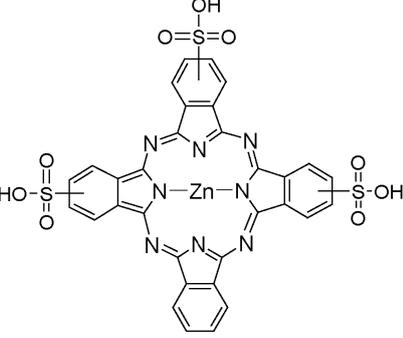
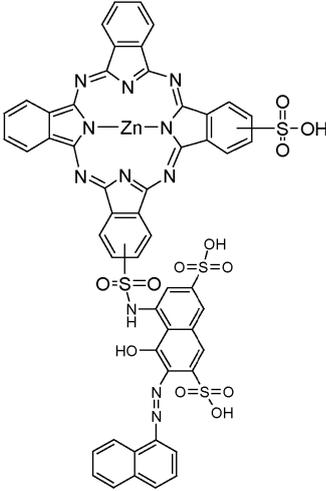
亜鉛フタロシアニン 1.5 g、クロロスルホン酸 8.8 ml (14.9 g)、及び塩化チオニル 1.0 ml (1.7 g) を一般手順 1 a) に示したように反応させる。反応混合物を 25 g の氷に加える。140 g の氷を加えることによって温度を 0 ~ 5 に保持する。一般手順 1 a) で記述したように沈殿を単離し、直接更なる反応に供する。粗亜鉛フタロシアニンスルホニルクロリドを氷と水の混合物 50 ml 中に懸濁させる。5 分以内に、上記で調製したビス(モノアゾ)トリアジン色素の等モル量の溶液を加える。一般手順 2) に従って、反応混合物を反応させ、透析によってワークアップし、凍結乾燥によって乾燥させる。

## 【 0 2 2 8】

UV<sub>vis</sub>-分光法 ( 540 nm 及び  $\lambda_{max}$  670 nm ) 及び MS のよって特性評価を行った。検出された構造の付与を以下の表に示す。

30

【表 4 - 1】

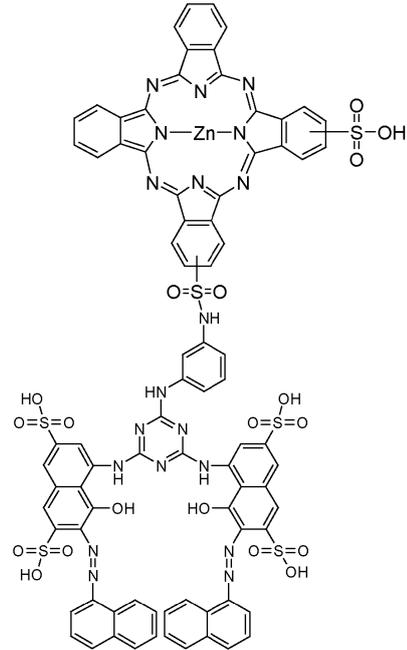
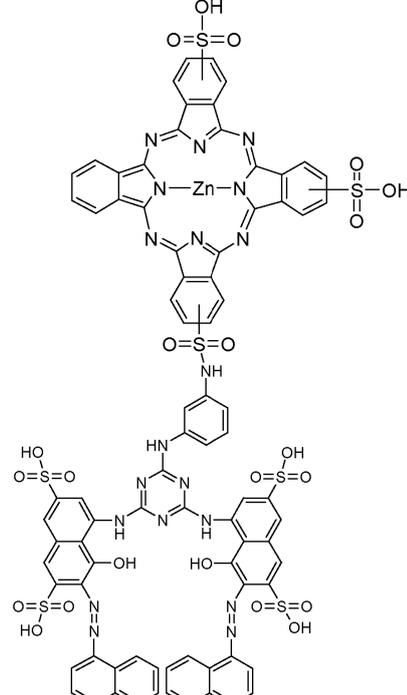
分子量(g/mol)	構造
736	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Two of the meso-substituents are phenyl rings, each with a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position. The other two meso-substituents are benzyl groups.</p>
816	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. All four meso-substituents are phenyl rings, each with a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position. The other two meso-substituents are benzyl groups.</p>
1191	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. One meso-substituent is a phenyl ring with a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position. Another meso-substituent is a benzyl group. The remaining two meso-substituents are part of a complex side chain: one is a benzyl group, and the other is a 2-hydroxy-5-(2-(2-(2-(2-hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)amino)phenyl)phenyl group.</p>

10

20

30

【表 4 - 2】  
(上記表の続き)

分子量 (g/mol)	構造
1847	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. One of the meso positions is substituted with a phenyl ring that has a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position. Another meso position is substituted with a phenyl ring that has a sulfonamide group (-SO<sub>2</sub>NH-) at the para position. The sulfonamide group is further substituted with a 4-hydroxyphenyl ring. The two remaining meso positions are substituted with naphthalene rings, each with a sulfonamide group (-SO<sub>2</sub>NH-) at the 1-position. Each sulfonamide group is further substituted with a 4-hydroxyphenyl ring. The two 4-hydroxyphenyl rings are connected to each other at their para positions, forming a bridge between the two naphthalene rings.</p>
1927	 <p>The structure is identical to the one above, but with a hydroxyl group (-OH) at the 4-position of the phenyl ring that has the sulfonamide group (-SO<sub>2</sub>NH-) at the para position. This phenyl ring also has a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position.</p>

10

20

30

40

【表 4 - 3】  
(上記表の続き)

分子量(g/mol)	構造
2958	
3038	

10

20

30

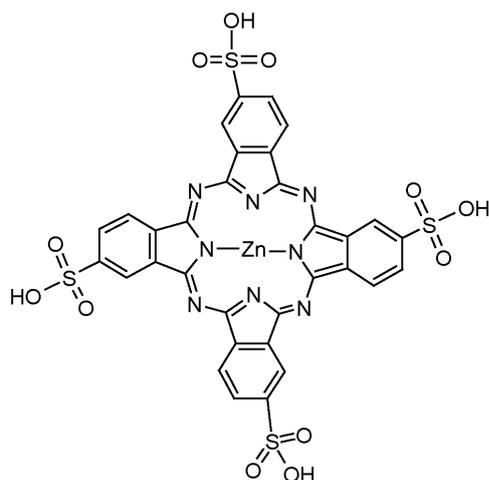
40

【 0 2 2 9 】

( 実施例 A 4 )

亜鉛フタロシアニンビス(モノアゾ)トリアジン色素共役体の合成

## 【化40】



10

## 【0230】

a) 亜鉛フタロシアニン4-テトラスルホン酸誘導体の合成

4-スルホフタル酸の50wt%溶液15g(30.5mmol)、酢酸亜鉛2g(9.11mmol)、モリブデン酸アンモニウム0.2g(1.02mmol)、及び蒸留水5mlを、全ての固体が溶解するまで共に攪拌する。20g(333mmol)の尿素をこの溶液に加え、大部分の尿素が溶解するまで混合物を攪拌した。反応混合物を反応器

20

## 【0231】

この反応混合物を180℃に1時間加熱する。次いで温度を225℃に上昇させこの温度に5時間維持する。室温まで冷却後、生成物を単離し、UV分光法にて特性を評価する。

## 【0232】

収量、11~12g(粗)。

## 【0233】

UV-vis分光法により純度を調べる、 $\lambda_{max}$ 、669nm、 $\epsilon$ 、25.000~35.000。

30

## 【0234】

粗試料をメタノール処理及び透析によって精製する。

## 【0235】

収量、約2g、 $\lambda_{max}$ 、669nm、 $\epsilon$ 、120.000~139.000。

## 【0236】

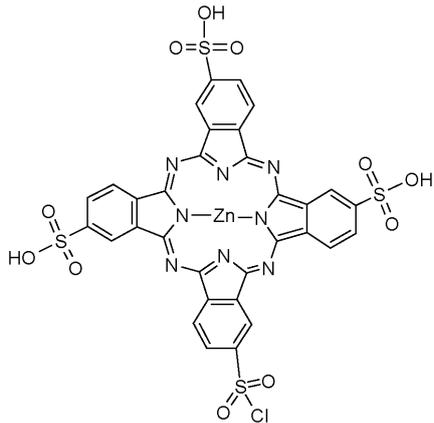
実施例1~3において記載したスルホン化亜鉛フタロシアニンとは対照的に、このフタロシアニンは4位又は5位でのみスルホン化される。

## 【0237】

b) 亜鉛フタロシアニン4-テトラスルホン酸モノスルホニルクロリド誘導体の合成

40

## 【化 4 1】



10

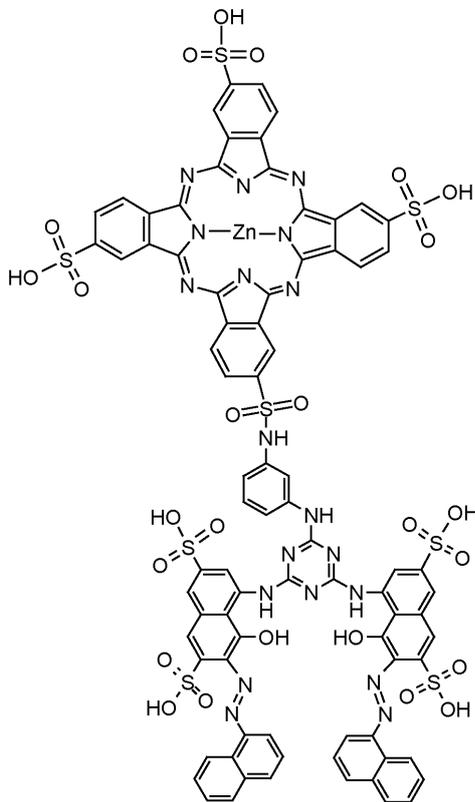
## 【 0 2 3 8】

実施例 A 4 a) の手順に従って得られた亜鉛フタロシアニン 4 - テトラスルホン酸を一般手順 1 b) による亜鉛モノスルホニルクロリドに転換させる。

## 【 0 2 3 9】

c) 亜鉛フタロシアニンモノアゾ色素共役体の合成

## 【化 4 2】



20

30

40

## 【 0 2 4 0】

実施例 A 4 b) の亜鉛フタロシアニンモノスルホニルクロリドのウェットケーキを水中に懸濁させ、0.1 N NaOH 溶液を添加することにより pH を 7 に調節する。次いでこれを実施例 A 3 に記載したモノアゾの水溶液に加える。混合物を反応させて、一般手順 2) に従いワークアップする。

## 【 0 2 4 1】

## 適用実施例

漂白された綿布地を調製実施例 A 1 ~ 3 に記載の化合物の水溶液で処理する。この処理により、全ての布地は青色からスミレ色に着色される。布地を 120 分までの間湿潤状態にてタンゲステンランプに曝す。布地の青色 / スミレ色の強度は曝露中、減少し続ける。

50

## 【 0 2 4 2 】

## 洗淨実験

漂白された綿を実施例 A 1 ~ A 3 からの光触媒を含有する洗剤を用いて 30 にて 15 分間洗淨する。光触媒の量は洗剤の重量基準で 0.04 重量%である。表 1 の実施例 1 ~ 3 に示された色素の量は、670 nm における吸収によって測定した場合の最初は等しい色素強度を基準にしている。

## 【 0 2 4 3 】

洗剤 40 g / kg 布地

布地对液体比 1 : 10

布地の一部を洗淨した後、それらをタングステンライトに 2 時間曝露する（布地の位置においてロリン R O - 1 3 2 2 デジタルルクスメーター（RoLine R0-1322 Digital Lux meter）により測定した場合の光強度は 17000 ルクスの範囲内である）。一部は暗所で乾燥するこの洗淨サイクルを 4 回繰り返す。4 回目のサイクルの後、暗所にて乾燥された布地及び曝露下で乾燥された布地上の色素の量を、クベルカムンク式 K / S（the Kubelka-Munck formula K/S）を用いて決定する。

10

## 【 0 2 4 4 】

曝露下で乾燥された布地上の色素の量を、暗所にて乾燥された布地上で測定された色素の量の百分率として示す（表 1）。その百分率が低いほど、多くの色素が光曝露中に分解される。

## 【表 5】

20

表 1

実施例	残存色素%
実施例B1(実施例A1の化合物)	50%
実施例B2(実施例A2の化合物)	69%
実施例B3(実施例A3の化合物)	45%
実施例B4(実施例A3bの化合物)	54%

30

【表 6 - 1】

成分	洗濯洗剤組成物のw/w%						
	A	B	C	D	E	F	G
ナトリウム直鎖C <sub>9-13</sub> アルキルベンゼンスルホネート(LAS)	17	17	15	8.5	8.5	6.7	7.1
R <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)、式中、R <sub>2</sub> =C <sub>12-14</sub> アルキル基	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-
平均エトキシ化度が3であるナトリウムC <sub>12-18</sub> アルコールエーテルサルフェート(AES)	-	1.5	-	3.0	3.0	-	3.5
ナトリウムC <sub>16-18</sub> メチルエステルスルホネート(MES)							
平均エトキシ化度が3~9であるC <sub>12-18</sub> 直鎖アルコールエトキシレート	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	-	-
平均のエトキシ化度が30であるC <sub>13-15</sub> アルコールエトキシレート(ルテンゾールAO30(BASF社より))	0.5	-	-	-	-	-	-
クエン酸	-	-	-	2.5	2.0	-	-
トリポリリン酸ナトリウム(無水の重量で表示)	16	16	18	-	-	-	-
ゼオライトA	-	-	-	4.0	4.0	0.5	4.0
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.2	0.4	0.4	0.4	0.3	-	-
重量平均分子量が3000~5000のナトリウムポリアクリレートポリマー	1.5	-	-	-	-	-	-
重量平均分子量が50,000~90,000で、マレイン酸:アクリル酸の重量比が1:3~1:4の、マレイン酸/アクリル酸のコポリマー(ソカラン(Sokalan)CP5-BASF)	-	1.5	1.5	3.5	3.5	1.8	3.6
ソカラン(Sokalan)HP 22(BASF)	1.0	0.5	-	-	-	0.1	0.05
(PVPVI/PVNO)	-	-	0.1	-	0.2	-	-
ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)	-	-	0.2	-	-	0.2	-
エチレンジアミンニコハク酸(EDDS)	0.1	0.1	-	-	0.3	-	0.2
(HEDP)	-	0.1	-	0.3	-	-	-
(EDTA)	0.1	-	-	-	-	-	-
プロテアーゼ酵素-活性15~70mg/g	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2

10

20

【表 6 - 2】

(上記表の続き)

成分	洗濯洗剤組成物のw/w%						
	A	B	C	D	E	F	G
アミラーゼ酵素-活性25~50mg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
リパーゼ酵素-活性5~25mg/g	0.15	0.10	0.10	0.6	0.2	0.12	0.15
セルラーゼ酵素-活性5~25mg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
マンナーゼ酵素-活性5~70mg/g	0.07	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.07
無水過ホウ酸ナトリウム-水和物	5	-	-	-	-	-	9.9
過炭酸ナトリウム	-	3	-	15	-	16	-
漂白促進剤 <sup>1</sup>	0.001	0.002	-	0.003	-	0.003	-
硫酸マグネシウム	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	0.1
ノナノイルオキシベンゼンスルホネート	1.1	1.1	-	-	-	-	-
テトラアセチルエチレンジアミン	0.8	0.8	-	2.4	-	1.7	2.2
実施例A1、A2、A3、及び/又はA3bの化合物	0.0035	0.0035	0.0025	0.0015	0.0035	0.0025	0.004
光沢剤15	0.01	0.01	-	0.02	-	-	0.02
光沢剤49	0.02	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01
炭酸ナトリウム	15	15	14	20	20	16.8	23.2
ケイ酸ナトリウム(2.0R)	-	5.0	-	-	-	-	-
ケイ酸ナトリウム(1.6R)	8	-	8	-	1	4.5	-
スプレー式香料	0.2	0.2	0.2	0.12	0.34	0.37	0.1
デンプンにカプセル封入された香料	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	-
泡抑制剤顆粒	0.3	0.2	-	-	0.3	0.4	-
石鹼	-	-	-	2.1	-	1.0	-
硫酸ナトリウム	30	35	32	20	20	25	29
その他の材料及び水分	100%まで	100%まで	100%まで	100%まで	100%まで	100%まで	100%まで

30

40

<sup>1</sup> 例えば、2 - [ 3 - [ ( 2 - エチルヘキシル ) オキシ ] - 2 - ( スルホオキシ ) プロピル ] - 3 , 4 - ジヒドロイソキノリニウム分子内塩、2 - [ 3 - [ ( 2 - ブチルオクチル ) オキシ ] - 2 - ( スルホオキシ ) プロピル ] - 3 , 4 - ジヒドロイソキノリニウム分子内塩、及び/又は2 - [ 3 - [ ( 2 - プロピルヘブチル ) オキシ ] - 2 - ( スルホオキシ ) プロピル ] - 3 , 4 - ジヒドロ - イソキノリニウム分子内塩

【 0 2 4 5 】

本明細書に開示されている寸法及び値は、列挙した正確な数値に厳しく制限されるものとして理解すべきではない。それよりむしろ、特に指定されない限り、各こうした寸法は、列挙された値とその値周辺の機能的に同等の範囲の両方を意味することを意図する。例えば、「40 mm」として開示された寸法は、「約40 mm」を意味することを意図する

50

。

## 【0246】

相互参照した若しくは関連する特許又は特許出願を包含する本明細書に引用した文献は全て、明らかに除外あるいは限定されていない限りは、これによって、その全体を参照として本明細書に組み込む。いずれの文献の引用も、それが本明細書に開示され若しくは特許請求されたいずれかの発明に関する先行技術であるということの、又は、それが単独で若しくはいずれかの他の参照文献（1つ又は複数）とのいずれかの組合せで、いずれかのかかる発明を教示し提案し若しくは開示するということの、容認ではない。更には、本文書における用語のいずれかの意味又は定義が参考として組み込まれた文書における同じ用語のいずれかの意味又は定義と矛盾する範囲では、本文書においてその用語に付与された意味又は定義に従うものとする。

10

## 【0247】

本発明の特定の諸実施形態を図示し、記載したが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく他の様々な変更及び修正を実施できることが当業者には自明である。したがって、本発明の範囲内にあるそのような全ての変更及び修正を添付の特許請求の範囲で扱うものとする。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 9 B	67/44	(2006.01)	C 0 9 B	67/20 K
C 1 1 D	3/39	(2006.01)	C 0 9 B	67/44 A
C 1 1 D	3/40	(2006.01)	C 1 1 D	3/39
			C 1 1 D	3/40

(74)代理人 100137523

弁理士 出口 智也

(74)代理人 100155631

弁理士 榎 保孝

(72)発明者 ハンス、クレーマー

スイス国フリック、ゾンハルデンシュタイヒ、14

(72)発明者 フランク、バッハマン

ドイツ連邦共和国フライブルク、ポホガッセ、25

(72)発明者 クリストフ、ドーズンバッハ

ドイツ連邦共和国パート、ベリンゲン、シュロスシュトラッセ、19

(72)発明者 ミニ、ジェーバナス

インド国バンガロール、ホワイトフィールド、ロード、クンダナハリ、エンタープライジズ、ゴ  
パラン、ハピタット、スプレnder、ディー 308

(72)発明者 ゲオルク、レントゲン

ドイツ連邦共和国フライブルク、ポホガッセ、13

(72)発明者 アドルフ、ケーザー

スイス国ボトミンゲン、シュピツァッカーシュトラッセ、118

(72)発明者 ローガー、ボルフガング、バスラー

ドイツ連邦共和国グレンツァッハ ビーレン、シュロスベーク、1アー

(72)発明者 ニール、ジョセフ、ラント

イギリス国タイン、アンド、ウィア、ニューキャッスル、アボン、タイン、ゴスフォース、ネザー  
ウィットン、ウェイ、18

(72)発明者 グレグ、スコット、ミラクル

アメリカ合衆国オハイオ州、ハミルトン、オールド、オックスフォード、ロード、3065

## 合議体

審判長 渡邊 豊英

審判官 栗林 敏彦

審判官 渡邊 真

(56)参考文献 特開平01-221460(JP,A)

特開平08-134365(JP,A)

特表2007-501306(JP,A)

国際公開第2006/024612(WO,A1)

英国特許出願公告第916532(GB,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

D06L 1/00 - 3/16

C07D487/00 - 491/22

C09B 1/00 - 69/10

C11D 1/00 - 19/00