

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C11D 3/395

(11) 공개번호 특1999-0067620
(43) 공개일자 1999년08월25일

(21) 출원번호	10-1998-0703647	(87) 국제공개번호	WO 1997/19162
(22) 출원일자	1998년05월 15일	(87) 국제공개일자	1997년05월29일
번역문제출일자	1998년05월 15일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1996/04812		
(86) 국제출원출원일자	1996년11월05일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그 루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 북한 대한민국 세인트루시 아 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 마케도니 아 몽고 멕시코		
(30) 우선권주장	9523654.3 1995년11월18일 영국(GB)		
(71) 출원인	시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 에프. 아. 프라저, 에른스트 알테르 (에. 알테르), 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린), 피. 랍 보프, 브이. 스 펜글러, 페. 아에글러 스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라세 141		
(72) 발명자	라이네르 디터 독일 데-79400 칸데른 볼프쇼일레 10 메제 조르쥬 프랑스 에프-68480 뫼르나크 에랑베그 228		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음

(54) 직물 표백 조성물

요약

본 발명은 퍼옥시 화합물 및 특정 망간 화합물을 포함하는 직물 표백 조성물 뿐만 아니라 직물을 상기 직물 표백 조성물과 접촉시킴으로써 직물을 표백 및/또는 세정시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

본 발명은 표백 활성제로서의 과산화 화합물 및 망간 화합물을 포함하는 직물 표백 조성물에 관한 것이다.

과산화 표백제를 함유하는 표백 조성물은 충분히 공지되어 있다. 때가 낀 의류를 이러한 표백 조성물에 접촉시킬 경우, 통상적으로 때가 낀 의류를 표백 조성물의 존재하에 삶아서 세척함으로써, 표백제는 차, 커피, 과일 및 포도주 얼룩과 같은 통상적인 가정 얼룩을 의류로부터 제거하는 작용을 한다. 그러나, 세척 온도가 60°C 이하로 감소될 경우, 표백제의 효능은 상응하게 감소된다.

또한 특정 중금속 또는 이의 착물은 60°C 이하의 온도에서 과산화 화합물을 효과적이게 하기 위해서, 과산화수소 또는 과산화수소를 유리시킬 수 있는 화합물의 분해를 촉매하는 작용을 하는 것으로 충분히 공지되어 있다.

예를 들어, 문헌[참조: US-A 제5 114 511호]에는, 퍼옥시 화합물의 전이 금속(Mn, Co, Fe 또는 Cu) 및 비(거대)사이클릭 리간드, 바람직하게는 2,2-비스피리딜아민 또는 2,2-비스피리딜메탄으로부터 형성된 착물에 의한 활성도가 기술되어 있다.

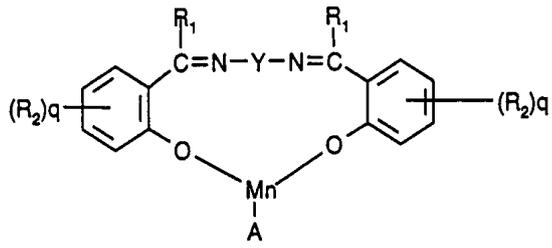
또한, 문헌[참조: US-A 제5 114 606호]에는, 퍼옥시 화합물에 대한 표백 촉매로서의 용도로, 망간 착물이 기술되어 있는데, 이는 비카복실레이트 폴리하이드록시 화합물인 리간드와의 분자 구조내에 셋이상의 연속 C-아 그룹, 바람직하게는 소비톨을 갖는 망간 II, III 또는 IV의 수용성 착물 또는 이의 혼합물이다.

본 발명에 이르러, 또한 다른 특정 망간 화합물은 퍼옥시 화합물에 대한 우수한 표백 촉매이고, 공지된 표백 촉매와 관련하여 저온의 세척 온도(예를 들어, 15 내지 40°C) 및/또는 보다 단시간의 세척 시간을 사용하여 강화된 표백 효과를 제공하는 것으로 밝혀졌다.

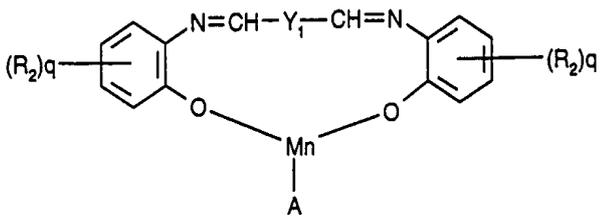
따라서, 본 발명은 a) 퍼옥시 화합물; 및 b) 망간이 0.0005 내지 0.5중량%, 바람직하게는 0.005 내지 0.05중량%인, 하기 화학식 1, 2, 3, 4 및 5 중의 하나를 갖는 망간 화합물을 포함하는 직물 표백 조성물

에 관한 것이다:

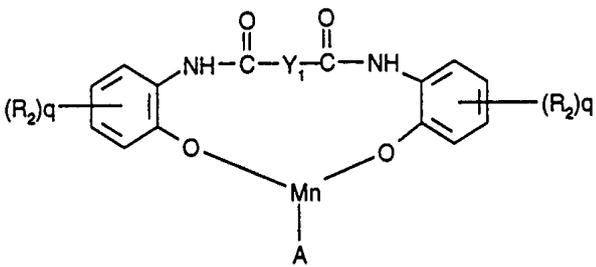
화학식 1



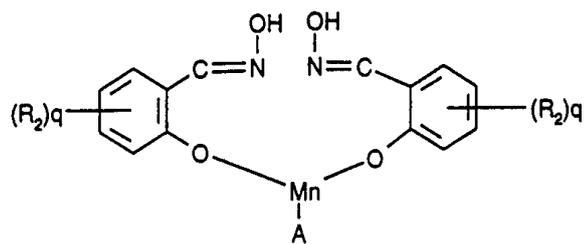
화학식 2



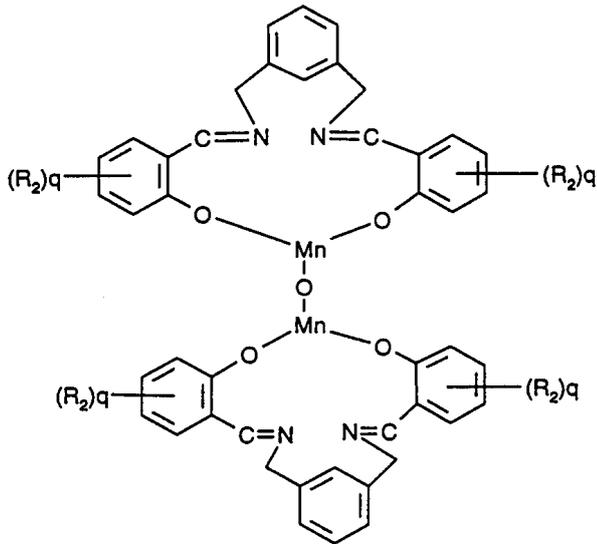
화학식 3



화학식 4



화학식 5

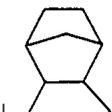


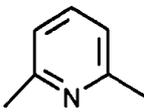
상기식에서,

R_1 은 수소, 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴이고;

R_2 은 수소, 알킬, 알콕시, 할로겐, 시아노, $NH(알킬)$, $N(알킬)_2$, $N^+(알킬)_3$, SO_3M , $COOM$ 또는 하이드록시이고;

Y 는 직접 결합, 하나 이상의 아릴 또는 아릴렌 그룹, 특히 페닐 또는 페닐렌 그룹으로 치환되거나 차단된

C_2-C_8 -알킬렌 잔기이거나, Y 는 비사이클릭 사이클로헥실렌 그룹, 특히  또는 아릴렌, 바람직하게

는 나프탈렌, 특히 *o*-, *m*- 또는 *p*-페닐렌이거나, Y 는 화학식  을 갖는 잔기이고;

Y_1 은 *o*-, *m*- 또는 *p*-페닐렌이고;

M 은 수소, 알칼리 금속 원자, 암모늄 또는 아민으로부터 형성된 양이온이고;

q 는 0, 1, 2 또는 3이고;

A 는 음이온이다.

R_1 또는 R_2 가 알킬인 경우, 바람직한 알킬 그룹은 C_1-C_{12} -, 특히 C_1-C_4 -알킬 그룹이다. 알킬 그룹은 비쇄형이거나 쇠형일 수 있다.

알콕시 그룹 R_2 는 바람직하게는 C_1-C_8 -, 특히 C_1-C_4 -알콕시 그룹이다. 알콕시 그룹은 비쇄형이거나 쇠형일 수 있다.

할로겐 원자 R_2 는 바람직하게는 브로모, 특히 클로로 원자이다.

$N(임의로 치환된 알킬)_2$ 그룹 R_2 는 바람직하게는 $N(임의로 치환된 C_1-C_4알킬)_2$ 그룹, 특히 $N(메틸)_2$ 또는 $N(에틸)_2$ 이다.

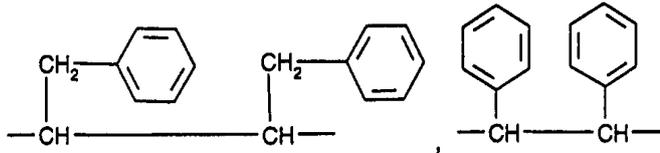
$N^+(임의로 치환된 알킬)_3$ 그룹 R_2 는 바람직하게는 $N^+(임의로 치환된 C_1-C_4알킬)_3$, 특히 $N^+(메틸)_3$ 또는 $N^+(에틸)_3$ 이다.

R_1 이 사이클로알킬인 경우, 이는 바람직하게는 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실이다.

R_1 이 아릴인 경우, 이는 바람직하게는 페닐 또는 나프틸 그룹이다. 아릴 그룹 R_1 또는 그룹 Y 의 성분인 아릴 그룹은 어떠한 것이든 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2급-부틸 또는 3급-부틸과 같은 C_1-C_4 -알킬로, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 2급-부톡시 또는 3급-부톡시와 같은 C_1-C_4 -알콕시로, 플루오르, 염소 또는 브롬과 같은 할로겐으로, C_2-C_5 -알카노일로, 벤조일로, 아세틸아미노, 프로피오닐아미노 또는 부티릴아미노와 같은 C_2-C_5 -알카노일아미노로, 니트

로, SO_3M , CO_2M (여기서, M은 상기 의미를 가짐)으로 또는 디- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 아미노로 치환될 수 있다.

Y가 하나 이상의 아릴 또는 아릴렌 그룹, 특히 페닐 또는 페닐렌 그룹으로 치환되거나 차단된 $\text{C}_2\text{-C}_8$ -알킬렌 잔기인 경우, 이 유형의 바람직한 그룹 Y의 예는 화학식



그룹을 포함한다. 또는 $-\text{CH}_2\text{-}(o\text{-}, m\text{-} \text{ 또는 } p\text{-})\text{페닐렌-CH}_2\text{-}$ 를 갖는

음이온 A는 할로겐화물, 특히 클로라이드, 클로레이트, 설페이트, 니트레이트, 하이드록시, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 바람직하게는 메톡시, BF_4 , PF_6 , $\text{C}_1\text{-C}_4$ 카복실레이트, 특히 아세테이트 또는 트리플레이트 또는 토실레이트를 포함한다.

화학식 1의 화합물과 관련하여, 바람직하게는 각각의 R_1 은 수소이고, R_2 는 수소, OH 또는 SO_3M (여기서, M은 상기 의미를 가짐)이고 바람직하게는 Na이고, q는 1이고, Y는 직접 결합, 임의로 치환된 o-, m- 또는 p-페닐렌으로 차단되거나 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_8$ -알킬렌 또는 비사이클릭 사이클로헥실렌 그룹이거나 Y는 임의로 치환된 o-, m- 또는 p-페닐렌이고 A는 하이드록시이다.

화학식 2의 화합물과 관련하여, 바람직하게는 각각의 R_1 은 수소이고, R_2 는 수소, OH 또는 SO_3M (여기서, M은 상기 의미를 가짐)이고 바람직하게는 Na이고, q는 0 또는 1이고 A는 하이드록시이다.

화학식 3, 4 또는 5의 화합물과 관련하여, 바람직하게는 각각의 R_2 는 수소, OH 또는 SO_3M (여기서, M은 상기 의미를 가짐)이고 바람직하게는 Na이고, q는 0 또는 1이고 화학식 3 또는 4의 화합물에 대해서, A는 하이드록시이다.

화학식 1 내지 화학식 5의 화합물 각각에 있어서, 이들을 중성 형태, 즉 존재시, M이 수소, 바람직하게는 알칼리 금속, 특히 나트륨으로부터 형성되거나 아민으로부터 형성된 양이온 이외의 것이 바람직하다.

화학식 1 내지 화학식 5의 화합물은 공지된 방법, 예를 들어 유사한 구리 화합물에 관한 문헌[참조: 미국 특허 제4,655,785호]에 기술된 유사 방법으로 생성될 수 있다.

본 발명의 직물 표백 조성물의 퍼옥시 성분 a)는 과산화수소, 과산화수소를 유리시키는 화합물, 퍼옥시산, 퍼옥시산 표백 전구체 또는 이의 혼합물일 수 있다.

과산화수소를 유리시키는 화합물은 충분히 공지되어 있고 예를 들어 알칼리 금속 과산화물, -과붕산염, -과탄산염, -과인산염 및 -과황산염과 같은 무기 화합물 및 퍼옥시라우르산, 퍼옥시벤조산, 1,12-디퍼옥시도데카노산, 디퍼옥시이소프탈산 및 우레아 과산화물과 같은 유기 화합물 뿐만 아니라 이의 혼합물을 포함한다. 과탄산나트륨 및 과붕산나트륨, 특히 과붕산나트륨 일수화물이 바람직하다.

또한 퍼옥시산 화합물 및 퍼옥시산 표백 전구체는 충분히 공지되어 있고 이를 기술하는 문헌의 요약이 상기 문헌[참조: US-A 제5114606호]에 제공되어 있다.

퍼옥시산 표백 전구체의 예는 벤즈(4H)-1,3-옥사진-4-온 유도체, 특히 치환된 2-페닐-벤즈(4H)-1,3-옥사진-4-온

2-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 에틸 나트륨-4-설포페닐 카보네이트 클로라이드(SPCC)

N-옥틸,N,N-디메틸-N10-카보페녹시 데실 암모늄 클로라이드 (ODC)

3-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 프로필 나트륨 4-설포페닐 카복실레이트

N,N,N-트리메틸 암모늄 툴루일옥시 벤젠 설포네이트

나트륨-4-벤조일옥시 벤젠 설포네이트 (SB0BS)

N,N,N',N'-테트라아세틸 에틸렌 디아민 (TAED)

나트륨-1-메틸-2-벤조일옥시 벤젠-4-설포네이트

나트륨-4-메틸-3-벤조일옥시 벤조에이트 및

나트륨 노나노일옥시벤젠 설포네이트 (NOBS)를 포함한다.

치환된 2-페닐-벤즈(4H)-1,3-옥사진-4-온, NOBS 및 TAED 전구체가 바람직하다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 직물 표백 조성물중의 퍼옥시 화합물의 양은 조성물의 총중량을 기준으로 0.5 내지 50중량%, 특히 2 내지 20중량%이다.

또한 본 발명의 직물 표백 조성물은 계면활성제 및 세정제 빌더 성분을 포함한다.

계면활성제 성분은 바람직하게는 음이온성 계면활성제, 비음이온성 계면활성제 또는 이의 혼합물이고 바람직하게는 직물 표백 조성물의 총중량을 기준으로 5 내지 50중량%, 특히 5 내지 25중량%의 양으로 존재한다.

음이온성 계면활성제 성분은 예를 들어 설페이트, 설포네이트 또는 카복실레이트 계면활성제 또는 이의 혼합물일 수 있다.

바람직한 설페이트는 임의로 알킬 라디칼중의 탄소수가 10 내지 20인 알킬 에톡시 설페이트와의 배합에서, 알킬 라디칼중에 탄소수가 12 내지 22인 알킬 설페이트이다.

바람직한 설포네이트는 알킬 라디칼중의 탄소수가 9 내지 15인 알킬 벤젠 설포네이트를 포함한다.

각각의 경우, 양이온은 바람직하게는 알칼리 금속, 특히 나트륨이다.

바람직한 카복실레이트는 화학식 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트인데, 여기서 R은 알킬 또는 알케닐 라디칼중의 탄소수가 9 내지 17인 알킬 또는 알케닐이고, R^1 은 C_1-C_4 알킬이고 M^1 은 알칼리 금속이다.

비이온성 계면활성제 성분은 예를 들어 에틸렌 옥사이드와 mol당 에틸렌 옥사이드가 3 내지 8mol인 C_9-C_{15} 1급 알코올의 축합물일 수 있다.

세정제 빌더 성분은 바람직하게는 직물 표백 조성물의 총중량을 기준으로 5 내지 80중량%, 특히 10 내지 60중량%의 양으로 존재한다. 이는 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트; 카보네이트 또는 비카보네이트, 특히 이의 나트륨 염; 실리케이트; 알루미늄실리케이트; 폴리카복실레이트; 폴리카복실산; 유기 포스포네이트; 또는 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스포네이트); 또는 이의 혼합물일 수 있다.

바람직한 실리케이트는 화학식 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 또는 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 의 결정층 나트륨 실리케이트인데, 여기서 m은 1.9 내지 4의 수이고 p는 0 내지 20이다.

바람직한 알루미늄실리케이트는 불석 A, B, X로 표시되는 통상적으로 허용되는 합성 물질 및 HS 또는 이의 혼합물이다. 불석 A가 바람직하다.

바람직한 폴리카복실레이트는 하이드록시폴리카복실레이트, 특히 시트레이트, 폴리아크릴레이트 및 무수 말레산과 이의 공중합체를 포함한다.

바람직한 폴리카복실산은 니트릴로트리아세트산 및 에틸렌 디아민 테트라-아세트산을 포함한다.

바람직한 유기 포스포네이트 또는 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스포네이트)는 알칼리 금속 에탄 1-하이드록시 디포스포네이트, 니트릴로 트리메틸렌 포스포네이트, 에틸렌 디아민 테트라 메틸렌 포스포네이트 및 디에틸렌 트리아민 펜타 메틸렌 포스포네이트이다.

또한 본 발명의 직물 표백 조성물은 바람직하게는 망간을 결합시킬 수 있는 하나 이상의 물질, 특히 아미노카복실레이트, 아미노포스포네이트, 폴리아민 또는 이의 혼합물을 함유한다. 아미노카복실레이트의 예는 에틸렌디아민테트라아세테이트, N-하이드록시-에틸렌디아민트리아세테이트, 니트릴로트리아세테이트, 에틸렌디아민테트라프로피오네이트, 트리에틸렌테트라아민헥사아세테이트, 디에틸렌트리아민펜타아세테이트, 에틸렌디아민디석시네이트, 특히 S,S 이성화체 및 에탄올디글리신을, 각각 이의 산 형태로 또는 각각의 알칼리 금속으로서, 암모늄 또는 치환된 암모늄 염 뿐만 아니라 이의 혼합물을 포함한다. 아미노포스포네이트의 예는 디에틸렌트리아민펜타메틸렌 포스포산 및 이의 염을 포함한다. 폴리아민의 예는, 예를 들어 디에틸렌트리아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 1,1',7,7'-테트라메틸-4-하이드록시메틸-디에틸렌트리아민 및 1,4,4'-트리메틸-1'-하이드록시메틸-에틸렌디아민이다. 망간을 결합시킬 수 있는 가장 바람직한 물질은 디에틸렌트리아민펜타메틸렌 포스포산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산 및 이의 염 및 디에틸렌트리아민이다.

망간을 결합시킬 수 있는 물질은 통상적으로 직물 표백 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 직물 표백 조성물에서 망간을 결합시킬 수 있는 물질의 존재는 화학식 1 내지 5의 망간 화합물을 사용함으로써 야기될 수 있는 직물의 손상을 감소시키는 목적하는 효과를 갖는다.

본 발명의 직물 표백 조성물은 상기 성분 외에, 비스-트리아자닐아미노-스틸벤-디설포산, 비스-트리아졸릴-스틸벤-디설포산, 비스-스티릴-비페닐, 비스-벤조퓨라닐비페닐, 비스-벤조옥살릴 유도체, 비스-벤즈이미다졸릴 유도체, 쿠마린 유도체 또는 피라졸린 유도체와 같은 하나 이상의 형광 증백제; 소일(soil) 침전 방지제, 예를 들어 나트륨 카복시메틸셀룰로오스; pH 조정용 염, 예를 들어 알칼리 또는 알칼리성 토금속 실리케이트; 거품 조정제, 예를 들어 비누; 분무 건조 및 과립화 특성 조정용 염, 예를 들어 나트륨 설페이트; 방향제 및/또는 적합한 경우, 스펙트럼 점도와 같은 대전 방지 및 연화제; 프로테아제, 셀룰라제, 리파제, 옥시다제 및 아밀라제와 같은 효소; 광표백제; 안료 및/또는 채이딩제를 함유할 수 있다. 물론, 이러한 성분은 사용된 표백 시스템에 안정해야한다.

특히 바람직한 직물 표백 조성물 공침가제는 수세 주기동안 직물간의 불안정한 염료의 전이를 방지하는데 유용한 것으로 공지된 중합체이다. 이러한 중합체의 바람직한 예로 음이온성 또는 양이온성 치환체의 혼합으로 임의로 변성된 폴리비닐 피롤리돈, 특히 분자량이 5000 내지 60,000, 특히 10,000 내지 50,000인 것들을 들 수 있다. 바람직하게는, 이러한 중합체는 세정제의 중량을 기준으로 0.05 내지 5중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.7중량%의 양으로 사용된다.

본 발명의 직물 표백 조성물의 배합은 통상적인 기술로 수행될 수 있다.

직물 표백 조성물은 고체로서; 또는 5중량%이하, 바람직하게는 0 내지 1중량%의 물을 함유하는 비수성 액체 직물 표백 조성물로서, 문헌[참조: GB-A 제2158484호]에 기술된 바와 같이, 비이온성 계면활성제중의 빌더 현탁액을 기준으로 배합될 수 있다.

바람직하게는, 직물 표백 조성물은 분말 또는 과립형이다.

이러한 분말 또는 과립 형성물은 성분 a) 및 b)를 제외한 모든 상기 성분을 함유하는 수성 슬러리를 분무 건조시켜 일차적으로 기재 분말을 생성시킨 다음; 성분 a) 및 b)를 건조-혼합시켜 기재 분말에 가함으로

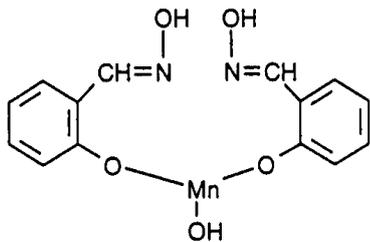
써 생성될 수 있다. 추가 방법에서, 성분 b)를 계면활성제 및 빌더 성분을 함유하는 수성 슬러리에 가하고, 슬러리를 분무-건조시킨 다음, 성분 a)를 혼합물에 건조-혼합시킬 수 있다. 또한 추가 방법에서, 성분 b)를 비이온성 계면활성제 성분에 혼합시킨 다음, 분무-건조된 기재 분말에 가하고; 최종적으로 성분 a)를 혼합물에 건조-혼합시킴으로써 비이온성 성분은 존재하지 않거나, 음이온성 계면활성제 및 빌더 성분을 함유하는 수성 슬러리에 단지 부분적으로 존재한다.

또한 본 발명은 표백 및/또는 세정할 직물을 본 발명에 따른 유효량의 직물 표백 조성물과 접촉시킴을 포함하는 표백 및/또는 세정 방법을 포함한다. 바람직하게는 직물 표백 조성물의 사용량은 망간 화합물 b)가 표백 및/또는 세정욕중에 망간 0.001 내지 100 ppm, 바람직하게는 0.01 내지 20ppm을 제공할 수 있을 정도의 양이다.

하기 실시예는 발명을 예시하고자 하는 것이다; 부 및 백분율은 달리 언급이 없는한 중량이다.

실시예 1

화학식 1a



Mn(II)-아세테이트·4H₂O 2.01g 및 하이드록실아민 하이드로클로라이드 1.21g을 물 10ml에 용해시키고 20℃에서 1N NaOH 17.5ml에서 살리실알데히드 용액 2.13g으로 적가 처리한다. 이어서 반응 용액에 에틸 알콜 200ml를 가한 1N NaOH 추가 용액 17.5ml를 가한다. 80℃에서 1시간동안 교반시킨 후, 반응 용액을 냉각시키고, 대부분의 에틸 알콜을 증류 분리시키고 반응 용액을 여과시킨다. 건조시킨 후, 이론치 수율 67%에 상응하는, 암갈색 분말 1.97g이 수득된다.

화학식 1a 및 실험식 C₁₄H₁₃MnN₂O₅를 갖는 화합물의 원소 분석은 다음과 같다:

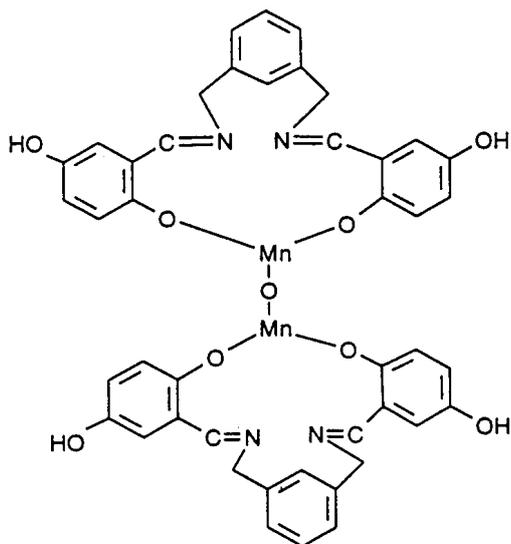
계산치% C 48.85; H 3.81; N 8.13; Mn 15.96.

실측치% C 48.44; H 3.82; N 8.07; Mn 16.20.

실시예 2

실시예 1에 기술된 것과 유사한 방법을 사용하여, 하기 화학식 5a를 갖는 화합물을 수득한다:

화학식 5a



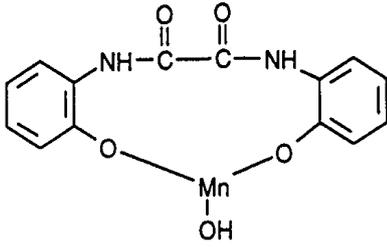
화학식 5a 및 실험식 C₄₄H₃₈Mn₂N₂O₁₀·8H₂O를 갖는 화합물의 원소 분석은 다음과 같다:

계산치% C 51.07; H 5.06; N 5.41; Mn 10.61; O 27.83.

실측치% C 51.18; H 4.35; N 5.48; Mn 10.3; O 28.69.

실시예 3

실시예 1에 기술된 것과 유사한 방법을 사용하여, 하기 화학식 3a를 갖는 화합물을 수득한다:

화학식 3a

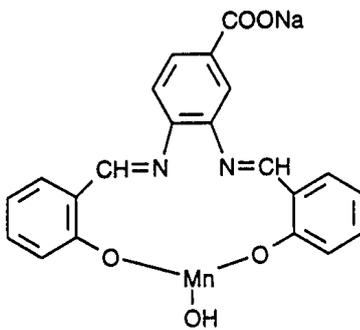
화학식 3a 및 실험식 $C_{14}H_{11}MnN_2O_5 \cdot 1.5H_2O$ 를 갖는 화합물의 원소 분석은 다음과 같다:

계산치% C 45.54; H 3.82; N 7.58; Mn 14.80.

실측치% C 45.57; H 4.04; N 7.63; Mn 13.70.

실시예 4

실시예 1에 기술된 것과 유사한 방법을 사용하여, 하기 화학식 1b를 갖는 화합물을 수득한다:

화학식 1b

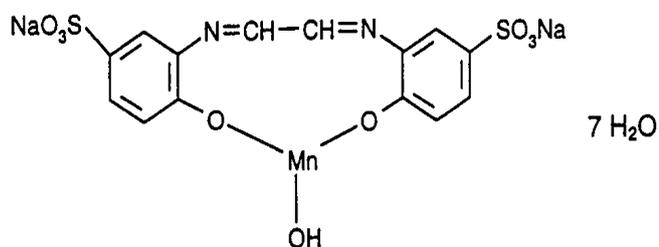
화학식 1b 및 실험식 $C_{21}H_{14}MnN_2NaO_5 \cdot 2.5H_2O$ 를 갖는 화합물의 원소 분석은 다음과 같다:

계산치% C 50.72; H 3.85; N 5.63; Mn 12.04; O 24.1.

실측치% C 50.74; H 3.54; N 5.67; Mn 12.9 ; O 24.2.

실시예 5

실시예 1에 기술된 것과 유사한 방법을 사용하여, 하기 화학식 2a를 갖는 화합물을 수득한다:

화학식 2a

화학식 2a 및 실험식 $C_{14}H_9MnN_2O_9S_2 \cdot 7H_2O$ 를 갖는 화합물의 원소 분석은 다음과 같다:

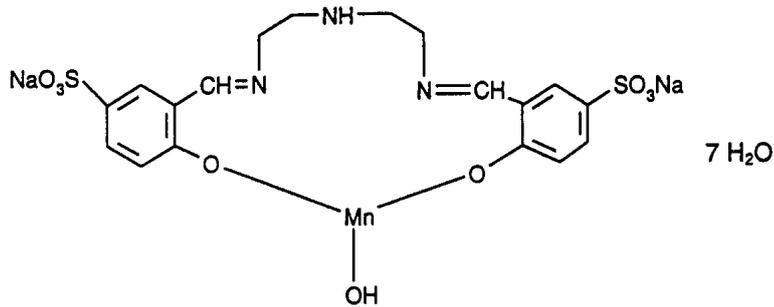
계산치% C 26.27; H 3.62; N 4.37; S 10.01; Mn 8.58; Na 7.8; H₂O 19.68.

실측치% C 25.9 ; H 3.5 ; N 4.3 ; S 9.8 ; Mn 9.1; Na 70.3 ; H₂O 19.95.

실시예 6

실시예 1에 기술된 것과 유사한 방법을 사용하여, 하기 화학식 1c를 갖는 화합물을 이론치 수율 75%로 수득한다:

화학식 1c



화학식 1c 및 실험식 C₁₈H₁₈MnN₃Na₂O₉S₂·7H₂O를 갖는 화합물의 원소 분석은 다음과 같다:

계산치% C 30.38; H 4.53; N 5.9; S: 9.01; Mn 7.72; H₂O 17.7.

실측치% C 30.52; H 4.48; N 5.96; S 8.98; Mn 7.36; H₂O 18.17.

실시예 7 및 8

표준(ECE) 세척 분말은 하기 성분으로부터 지시된 비율로 제조된다:

- 8.0% 나트륨(C_{11.5})알킬벤젠설포네이트;
- 2.9% 탈로우-알콜-테트라데칸-에틸렌글리콜에테르(14mol E0);
- 3.5% 나트륨 비누;
- 43.8% 나트륨 트리포스페이트;
- 7.5% 나트륨 실리케이트;
- 1.9% 마그네슘 실리케이트;
- 1.2% 카복시메틸셀룰로즈;
- 0.2% EDTA;
- 21.2% 나트륨 설페이트; 및
- 9.8% 물.

이어서 수성 세척액이 제조되고 이는 ECE 분말 7.5g/l, 과불산나트륨 일수화물 1.13g/l 및 실시예 1에서 기술된 바와 같은 화학식 1a의 화합물 0.015g/l 또는 실시예 5에서 기술된 바와 같은 화학식 2a의 화합물 0.015g/l를 함유한다.

(경도 12의 공동수를 사용하여 제조된) 수성 세척액 400ml에, 차 얼룩으로 더럽혀진 실험용 면 직물 12.5g 뿐만 아니라 표백된 면 37.5g(즉, 1:8의 용액을 제공함)을 방치시킨다.

개별적인 세척욕을 각각 15°C에서 40°C의 실험 온도로 10분 이상 가열시키고; 실험 온도에서 추가 10분동안 유지시킨다. 이어서 개별적인 스위치를 환류, 공동냉수하에서 세정시키고, 스팀 건조시켜 다림질한다.

이어서 개별적인 실험 스위치의 명도 수치(Y)를 ICS SF 500 분광광도실험기를 사용하여 측정한다. 수치 Y는 수득되는 표백 효과 수치의 측정값을 제공한다. 1Y 단위의 차이는 명확하게 눈으로 감지가 가능하다.

참조 목적으로, 개별적인 수치 Y는 퍼보레이트만을 사용하여(즉, 화학식 1a 또는 2a의 화합물을 사용하지 않음) 40°C에서 세척된 각각의 제품에 대해 측정된다.

수득되는 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	실험 화합물	△Y	
		15% 퍼보레이트	15% 퍼보레이트 +0.2% 실험 화합물
7	화학식 1a	Y=0	Y=15.0
8	화학식 2a	Y=0	Y=14.9

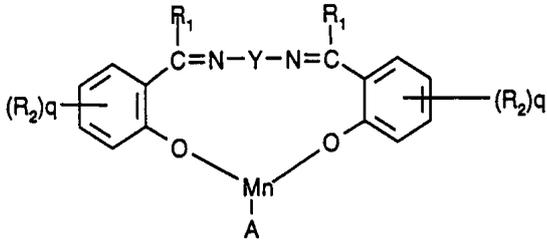
표 1의 결과로부터 본 발명에 따른 직물 표백 조성물로 수득된 표백 향상성은 퍼보레이트만을 사용한 경우보다 15배 더 높은 것으로 드러났다.

(57) 청구의 범위

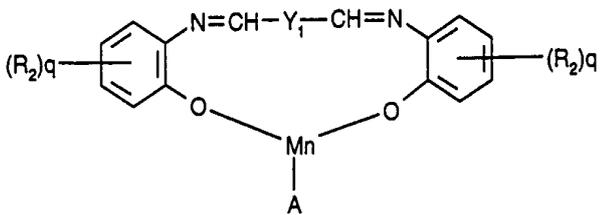
청구항 1

a) 퍼옥시 화합물; 및 b) 망간이 0.0005 내지 0.5중량%인, 하기 화학식 1, 2, 3, 4 및 5 중의 하나를 갖는 하나 이상의 망간 화합물을 포함하는 직물 표백 조성물.

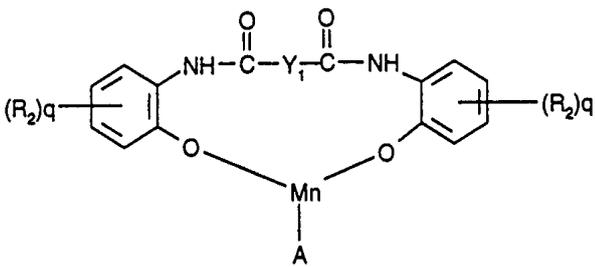
화학식 1



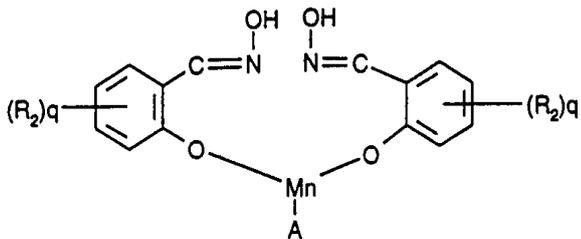
화학식 2



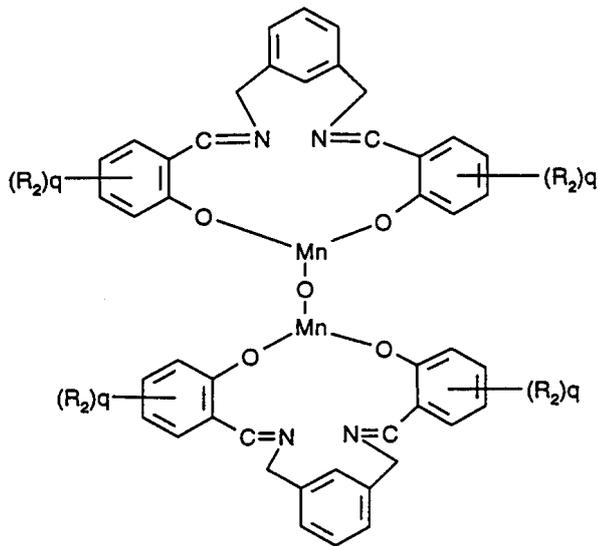
화학식 3



화학식 4



화학식 5

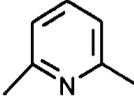


상기식에서,

R_1 은 수소, 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴이고;

R_2 는 수소, 알킬, 알콕시, 할로겐, 시아노, NH(알킬), N(알킬)₂, N⁺(알킬)₃, SO₃M, COOM 또는 하이드록시이고;

Y는 직접 결합, 하나 이상의 아릴 또는 아릴렌 그룹으로 치환되거나 차단된 C₂-C₈-알킬렌 잔기이거나, Y는

비사이클릭 사이클로헥실렌 그룹 또는 아릴렌 잔기이거나, Y는 화학식  을 갖는 잔기이고;

Y₁은 o-, m- 또는 p-페닐렌이고;

M은 수소, 알칼리 금속 원자, 암모늄 또는 아민으로부터 형성된 양이온이고;

q는 0, 1, 2 또는 3이다.

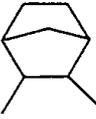
청구항 2

제1항에 있어서, a) 퍼옥시 화합물; 및 b) 망간이 0.005 내지 0.05중량%인, 화학식 1 내지 5 중의 하나를 갖는 하나 이상의 망간 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, Y가 하나 이상의 페닐 또는 페닐렌 그룹으로 치환되거나 차단된 C₂-C₈-알킬렌 잔기인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, Y가  인 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, Y가 o-, m- 또는 p-페닐렌인 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각의 R_1 은 수소이고, R_2 는 수소, OH 또는 SO₃M(여기서, M은 제1항에서 정의한 바와 같음)이고, q는 1이고, Y는 직접 결합, 임의로 치환된 o-, m- 또는 p-페닐렌으로 차단되거나 치환된 직접 결합, C₂-C₈-알킬렌 또는 비사이클릭 사이클로헥실렌 그룹이거나 Y는 임의로 치환된 o-, m- 또는 p-페닐렌이고 A는 하이드록시인 화학식 1의 화합물이 존재하는 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각의 R_1 은 수소이고, R_2 는 수소, OH 또는 SO₃M(여기서, M은 제1항에서 정의한 바와 같음)이고, q는 0 또는 1이고 A는 하이드록시인 화학식 2의 화합물이 존재하는 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각의 R₂는 수소, OH 또는 SO₃M(여기서, M은 제1항에서 정의한 바와 같음)이고, q는 0 또는 1이고, 화학식 3 또는 4의 화합물에 대해서, A는 하이드록시인 화학식 3, 4 또는 5의 화합물이 존재하는 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 퍼옥시 성분 a)가 과산화수소, 과산화수소를 유리시키는 화합물, 퍼옥시산, 퍼옥시산 표백 전구체 또는 이의 혼합물인 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 과산화수소를 유리시키는 화합물이 알칼리 금속 과산화물, -과붕산염, -과탄산염, -과인산염 또는 -과황산염; 퍼옥시라우루산, 퍼옥시벤조산, 디퍼옥시이소프탈산, 1,12-디퍼옥시도데칸디오산 또는 우레아 과산화물; 또는 이의 혼합물인 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 과산화수소를 유리시키는 화합물이 과탄산나트륨 또는 과붕산나트륨인 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서, 퍼옥시산 표백 전구체가 벤즈(4H)-1,3-옥사진-4-온 유도체, 2-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 에틸 나트륨-4-설포페닐 카보네이트 클로라이드 (SPCC), N-옥틸,N,N-디메틸-N10-카보페녹시 데실 암모늄 클로라이드 (ODC), 3-(N,N,N-트리메틸 암모늄) 프로필 나트륨 4-설포페닐 카복실레이트, N,N,N-트리메틸 암모늄 툴루일옥시 벤젠 설포네이트, 나트륨-4-벤조일옥시 벤젠 설포네이트 (SBOBS), N,N,N',N'-테트라아세틸 에틸렌 디아민 (TAED), 나트륨-1-메틸-2-벤조일옥시 벤젠-4-설포네이트, 나트륨-4-메틸-3-벤조일옥시 벤조에이트 및 나트륨 노나노일옥시벤젠 설포네이트 (NOBS)인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 퍼옥시산 표백 전구체가 치환된 2-페닐-벤즈(4H)-1,3-옥사진-4-온, 나트륨 노나노일옥시벤젠 설포네이트 또는 N,N,N',N'-테트라아세틸 에틸렌 디아민인 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 퍼옥시 화합물의 양이 조성물의 총중량을 기준으로 0.5 내지 50중량%인 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 퍼옥시 화합물의 양이 조성물의 총중량을 기준으로 2 내지 20중량%인 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 계면활성제 및 세정제 빌더를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 50%를 포함하는 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 25%를 포함하는 조성물.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 음이온성 계면활성제가 설페이트, 설포네이트 또는 카복실레이트 계면활성제 또는 이의 혼합물인 조성물.

청구항 20

제17항 또는 제18항에 있어서, 비이온성 계면활성제가 에틸렌 옥사이드와 mol당 에틸렌 옥사이드가 3 내지 8mol인 C₉-C₁₅ 1급 알코올의 축합물인 조성물.

청구항 21

제16항에 있어서, 세정제 빌더 5 내지 80%를 포함하는 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 세정제 빌더 10 내지 60%를 포함하는 조성물.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 세정제 빌더가 알칼리 금속 포스페이트; 카보네이트 또는 비카보네이트; 실리케이트; 알루미늄실리케이트; 폴리카복실레이트; 폴리카복실산; 유기 포스포네이트; 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스포네이트); 또는 이의 혼합물인 조성물.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중의 어느 한 항에 있어서, 망간을 결합시킬 수 있는 하나 이상의 물질이 존재하는 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서, 망간을 결합시킬 수 있는 물질이 아미노카복실레이트, 아미노포스포네이트, 폴리아민 또는 이의 혼합물인 조성물.

청구항 26

제24항에 있어서, 망간을 결합시킬 수 있는 물질이 디에틸렌트리아민펜타메틸렌 포스포산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산 또는 이의 염, 또는 디에틸렌트리아민인 조성물.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중의 어느 한 항에 있어서, 망간을 결합시킬 수 있는 물질이 식물 표백 조성물의 중량을 기준으로 0.1 내지 10%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중의 어느 한 항에 있어서, 프로테아제, 셀룰라제, 리파제, 옥시다제 또는 아밀라제 효소가 존재하는 조성물.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중의 어느 한 항에 있어서, 분말 또는 과립형인 조성물.

청구항 30

제1항 내지 제28항 중의 어느 한 항에 있어서, 액체형이고 물 0 내지 5%를 함유하는 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 액체형이고 물 0 내지 1%를 함유하는 조성물.

청구항 32

성분들을 무수형으로 혼합하는, 제31항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 33

기재 분말을 성분 a) 및 b)를 제외한 모든 성분을 함유하는 수성 슬러리를 분무-건조시켜 생성시킨 다음 성분 a) 및 b)를 건조-혼합시켜 기재 분말에 가함으로써 제29항에 따른 조성물을 제조하는 방법.

청구항 34

성분 b)를 계면활성제 및 빌더 성분을 함유하는 수성 슬러리에 가하고, 슬러리를 분무-건조시킨 다음, 성분 a)를 혼합물에 건조-혼합시킴으로써 제29항에 따른 조성물을 제조하는 방법.

청구항 35

성분 b)를 비이온성 계면활성제 성분에 혼합시킨 다음, 분무-건조된 기재 분말에 가하고, 최종적으로 성분 a)를 혼합물에 건조-혼합시킴으로써 비이온성 계면활성제 성분이 존재하지 않거나, 음이온성 계면활성제 및 빌더 성분을 함유하는 수성 슬러리에 단지 부분적으로 존재하는 제29항에 따른 조성물을 제조하는 방법.

청구항 36

표백 및/또는 세정할 직물을 제1항 내지 제31항 중의 어느 한 항에 따른 유효량의 식물 표백 조성물과 접촉시킴을 포함하는 표백 및/또는 세정 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 식물 표백 조성물의 사용량이 망간 화합물 b)가 표백 및/또는 세정욕중에 망간 0.001 내지 100ppm을 제공할 수 있을 정도인 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 식물 표백 조성물의 사용량이 망간 화합물 b)가 표백 및/또는 세정욕중에 망간 0.01 내지 20ppm을 제공할 수 있을 정도인 방법.