

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07D 413/14
C07D 251/68

(11) 공개번호 10-2005-0098907
(43) 공개일자 2005년10월12일

(21) 출원번호 10-2005-7014587
(22) 출원일자 2005년08월08일
번역문 제출일자 2005년08월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/050064 (87) 국제공개번호 WO 2004/069790
국제출원일자 2004년02월02일 국제공개일자 2004년08월19일

(30) 우선권주장 03405072.4 2003년02월10일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 카쉬그 위르겐
독일 79104 프라이부르크 뢰테북크백 30
첼거 요세프
스위스 체하-4125 리헨 프파펜로백 18
슈뢰더 세르게
프랑스 에프-68128 로제노 뤼 드 빌라쥐-네프 34아
호크베르크 로베르트
독일 79249 메르츠하우젠 임 그로쓰악커 36
베체르어 올리버
독일 79739 슈비르슈타트 하우프트슈트라쎄 76아
마이어 디터
독일 79591 아이멜딩겐 알테 바슬레르슈트라쎄 2

(74) 대리인 김영관
홍동오

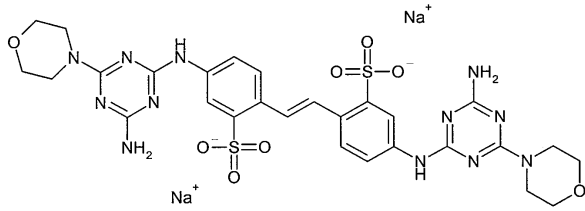
심사청구 : 없음

(54) 트리아지닐아미노스틸벤의 결정 변형

요약

본 발명은 화학식 1의 화합물의 신규한 다형 결정 형태, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



대표도

도 5

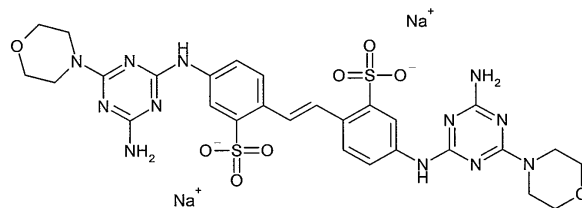
색인어

트리아지닐아미노스틸벤, 다형 결정 형태, 형광 증백제, X선 분말 회절 패턴, 세제 조성물

명세서

본 발명은 화학식 1의 화합물의 신규한 다형 결정 형태, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



화학식 1의 화합물은 단지 무정형 변형으로서 공지되어 있다.

하나 이상의 결정 형태로 존재하는 물질의 능력은 다형 현상으로서 정의되고, 이들 상이한 결정 형태는 "다형 변형" 또는 "다형체"로서 명명된다. 일반적으로, 다형 현상은 이의 형태를 바꾸는 또는 상이한 분자 사이 또는 분자내 상호작용, 특히 수소 결합을 형성하는 물질의 분자의 능력에 의해 영향받으며, 상이한 다형체의 결정 격자에서 상이한 원자 배열로 반영된다. 다형 현상은 몇몇 유기 화합물에서 발견된다. 물질의 상이한 다형체는 결정 격자의 상이한 에너지를 가지므로, 고체 상태에서 이들은 상이한 물리적 특성을 나타낸다.

결정 변형의 차별화에 대한 유용한 도구는 X선 회절, 예를 들면, 분말 X선 회절이다.

결정 형태 및 따라서, 분말 X선 회절 패턴이 특히 건조도에 좌우된다는 사실에 기인하여, 각각의 스펙트럼에 대하여 함수량이 명시된다.

함수량은 통상의 공지된 분석 방법으로 측정한다. 본원에서, 함수량은 칼 피셔 적정(Karl Fischer Titration)에 의해 측정한다.

모든 X선 분말 스펙트럼은 CuK α 방사선을 사용하여 독립 안톤 파르(Anton Paar) 측정 스테이지내 X'Pert 분말 회절 측정기 PANalytical에서 신규한 결정 변형의 분말 샘플에 대하여 X선 회절에 의해 측정한다. 다음 조건이 설정된다:

* 튜브 전력 40kV/40mA

* 스캔 범위 1-50°(2 θ)

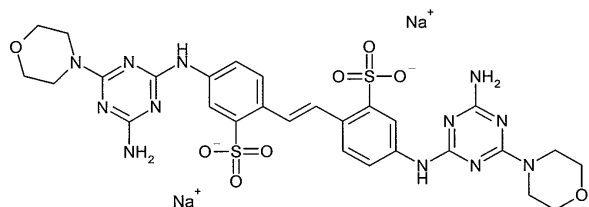
* 단계 크기 0.02°(2 θ)

* 시간/단계 2s

* 실온.

본 발명은 함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.0 및 7.3 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는 화학식 1의 화합물의 결정 변형에 관한 것이다.

화학식 1



구체적으로, 함수량이 19% 이상인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.6, 11.0, 9.2, 7.3, 5.82, 4.37, 4.05, 3.96, 3.88, 3.36, 3.1, 3.04, 2.95, 2.8, 2.56 및 2.32 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

보다 구체적으로, 함수량이 19% 이상인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.8, 11.6, 11.0, 9.2, 7.3, 5.82, 4.48, 4.37, 4.05, 3.96, 3.88, 3.4, 3.36, 3.18, 3.1, 3.04, 2.95, 2.91, 2.86, 2.80, 2.78, 2.56, 2.41, 2.36 및 2.32 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

표 1은 d로 명시하고 옹스트롬 단위(Angstrom units)[Å]로 나타낸 격자 평면 사이의 특징 구역과 실시예 1에서 수득한 함수량이 19% 이상인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형의 상응하는 특징 상대 강도[매우 약함(very weak), 약함(weak), 중간(medium), 강함(strong) 또는 매우 강함(very strong)]를 나타낸다. d 대신, 2θ를 사용하는 것이 통상적이다. 다음의 수식식은 d 및 2θ의 관계를 보여준다.

$$d(\text{\AA}) = \frac{1.54060 \text{\AA}}{2 \sin(2\theta / 2)}$$

표 1.

d- 구역 ($\text{\AA}$)	상대 강도	d- 구역 ($\text{\AA}$)	상대 강도	d- 구역 ($\text{\AA}$)	상대 강도
21.8	vw	4.75	w	3.36	s
11.8	m	4.68	w	3.29	vw
11.6	s	4.48	m	3.18	vw
11.0	w	4.37	s	3.1	w
9.2	s	4.21	vw	3.04	w
7.3	vw	4.05	m	2.95	m
7.2	vw	3.96	m	2.91	vw
7.0	w	3.88	vs	2.86	vw
6.1	w	3.83	vw	2.8	w
5.82	vs	3.73	vw	2.78	w
5.5	vw	3.64	vw	2.56	m
5.39	vw	3.51	vw	2.41	vw
5.1	w	3.45	vw	2.36	vw
5.02	w	3.4	vw	2.32	w

도 1은 실시예 1에서 수득한 함수량이 19% 이상인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸다.

본 발명은 또한, 함수량이 17% 이상 19% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.0, 9.2, 7.30, 5.78 및 3.87 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형에 관한 것이다.

구체적으로, 함수량이 17% 이상 19% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.5, 11.0, 7.3, 5.78, 4.95, 4.04, 3.87 및 3.71 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

보다 구체적으로, 함수량이 17% 이상 19% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.5, 11.0, 9.2, 7.3, 7.2, 7.0, 5.78, 5.56, 4.95, 4.75, 4.6, 4.49, 4.31, 4.15, 4.04, 3.94, 3.87, 3.71, 3.46, 3.36, 3.16, 2.96 및 2.56 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

표 2는 d로 명시하고 옹스트롬 단위[Å]로 나타낸 격자 평면 사이의 특징 구역과 실시예 2에서 수득한 함수량이 17% 이상 19% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형의 상응하는 특징 상대 강도[매우 약함(vw), 약함(w), 중간(m), 강함(s) 또는 매우 강함(vs)]을 나타낸다.

표 2.

d- 구역 ($\text{\AA}$)	상대 강도	d- 구역 ($\text{\AA}$)	상대 강도	d- 구역 ($\text{\AA}$)	상대 강도
21.8	w	5.56	m	3.94	w
11.7	s	5.28	w	3.87	s
11.5	m	4.95	m	3.71	m
11.0	m	4.75	m	3.46	w
9.2	s	4.6	w	3.36	w
7.3	m	4.49	m	3.16	w
7.2	m	4.41	w	2.96	w
7.0	m	4.31	w	2.82	w
6.0	w	4.15	w	2.56	w
5.78	vs	4.04	m		

도 2는 실시예 2에서 수득한 함수량이 17% 이상 19% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸다.

본 발명은 또한, 함수량이 13% 이상 17% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.0, 7.30, 5.77, 5.51, 4.93 및 3.65 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형에 관한 것이다.

구체적으로, 함수량이 13% 이상 17% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.6, 11.0, 9.2, 7.3, 7.2, 5.77, 5.51, 4.93, 4.49, 3.86 및 3.65 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

표 3은 d로 명시하고 옹스트롬 단위[Å]로 나타낸 격자 평면 사이의 특징 구역과 실시예 3에서 수득한 함수량이 13% 이상 17% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형의 상응하는 특징 상대 강도[매우 약함(vw), 약함(w), 중간(m), 강함(s) 또는 매우 강함(vs)]를 나타낸다.

표 3.

d- 구역 (°)	상대 강도	d- 구역 (°)	상대 강도	d- 구역 (°)	상대 강도
21.8	w	7.2	m	4.75	w
11.6	s	7.0	w	4.49	w
11.0	w	5.77	s	4.01	w
9.2	s	5.51	s	3.86	m
7.3	m	4.93	s	3.65	vs

도 3은 실시예 3에서 수득한 함수량이 13% 이상 17% 미만인 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸다.

본 발명은 또한, 함수량이 0% 초과 13% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.0, 9.0 및 7.3 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형에 관한 것이다.

구체적으로, 함수량이 0% 초과 13% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.5, 11.0, 9.0, 7.3 및 3.58 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

표 4는 d로 명시하고 옹스트롬 단위[Å]로 나타낸 격자 평면 사이의 특징 구역과 실시예 4에서 수득한 함수량이 0% 초과 13% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형의 상응하는 특징 상대 강도[매우 약함(vw), 약함(w), 중간(m), 강함(s) 또는 매우 강함(vs)]를 나타낸다.

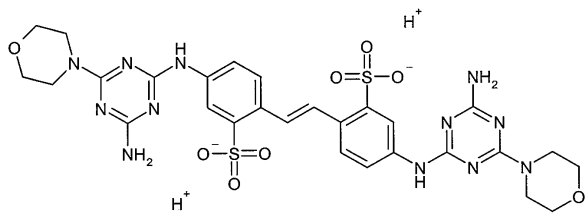
표 4.

d- 구역 (°)	상대 강도
21.8	vw
11.5	m
11.0	w
9.0	m
7.3	w
3.58	vs

도 4는 실시예 4에서 수득한 함수량이 0% 초과 13% 미만인 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸다.

본 발명의 추가 양태는 함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.62, 3.55 및 3.37 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는 화학식 1'의 화합물의 결정 변형에 관한 것이다.

화학식 1'



화학식 1'의 화합물은 화학식 1의 화합물을 프로톤산, 즉 HCl과 반응시켜 수득할 수 있다.

구체적으로, 화학식 1'의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.92, 5.62, 4.21, 3.72, 3.55 및 3.37 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

보다 구체적으로, 화학식 1'의 화합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.92, 5.62, 5.05, 4.77, 4.38, 4.21, 9.97, 3.89, 3.72, 3.55, 3.37, 3.06, 2.76, 2.59 및 2.4 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

표 5는 d로 명시하고 옹스트롬 단위[Å]로 나타낸 격자 평면 사이의 특징 구역과 실시예 5에서 수득한 화학식 1'의 화합물의 신규한 결정 형태의 상응하는 특징 상대 강도[매우 약함(vw), 약함(w), 중간(m), 강함(s) 또는 매우 강함(vs)]를 나타낸다.

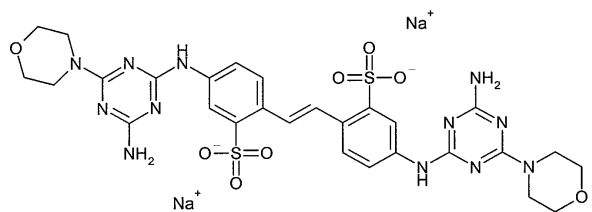
표 5.

d- 구역 (°)	상대 강도	d- 구역 (°)	상대 강도
10.1	s	3.37	s
9.5	vw	3.24	vw
5.96	m	3.19	vw
5.62	s	3.06	w
5.05	w	2.84	vw
4.77	w	2.76	w
4.38	w	2.70	vw
4.21	m	2.59	w
3.97	w	2.52	vw
3.89	w	2.45	vw
3.72	m	2.4	w
3.55	vs		

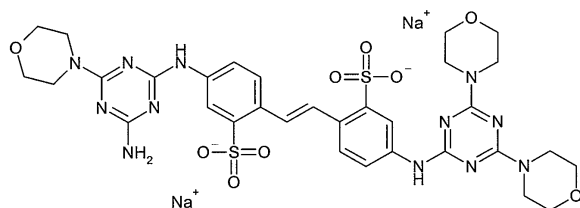
도 5는 실시예 5에서 수득한 화학식 1'의 화합물의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸다.

또한, 본 발명은 함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.0 및 7.3 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물을 포함하는 혼합물의 결정 변형에 관한 것이다.

화학식 1



화학식 1a



구체적으로, 함수량이 19% 이상인 혼합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.8, 11.0, 9.2, 7.3, 5.82, 4.48, 4.37, 4.05, 3.96, 3.88, 3.36, 2.95 및 2.56 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

구체적으로, 함수량이 17% 이상 19% 미만인 혼합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.5, 11.0, 9.2, 7.3, 7.2, 7.0, 5.78, 5.56, 4.95, 4.75, 4.49, 4.04, 3.87 및 3.71 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

구체적으로, 함수량이 13% 이상 17% 미만인 혼합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.6, 11.0, 9.2, 7.3, 7.2, 5.77, 5.51, 4.93, 3.86 및 3.65 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

구체적으로, 함수량이 0% 이상 13% 미만인 혼합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.5, 11.0, 9.0, 7.3 및 3.58 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

혼합물에서 화합물(1):화합물(1a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 10:90이다.

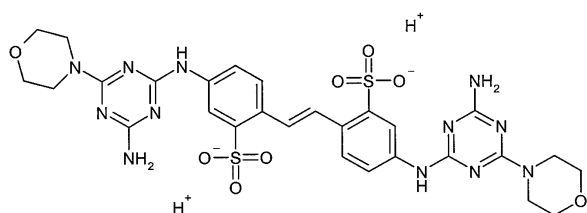
바람직하게는, 혼합물에서 화합물(1):화합물(1a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 30:70이다.

더욱 바람직하게는, 혼합물에서 화합물(1):화합물(1a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 50:50이다.

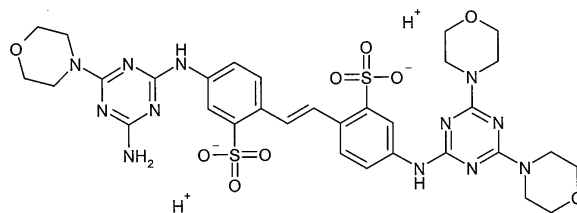
특히, 혼합물에서 화합물(1):화합물(1a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 90:10이다.

본 발명은 또한 함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.62, 3.55 및 3.37 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물을 포함하는 혼합물의 결정 변형에 관한 것이다.

화학식 1'



화학식 1'a



더욱 구체적으로, 화합물(1') 및 화합물(1'a)의 혼합물의 신규한 결정 변형은 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.92, 5.62, 5.05, 4.77, 4.38, 4.21, 9.97, 3.89, 3.72, 3.55, 3.37, 3.06, 2.76, 2.59 및 2.4 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 한다.

혼합물에서 화합물(1'):화합물(1'a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 10:90이다.

바람직하게는, 혼합물에서 화합물(1'):화합물(1'a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 30:70이다.

더욱 바람직하게는, 혼합물에서 화합물(1'):화합물(1'a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 50:50이다.

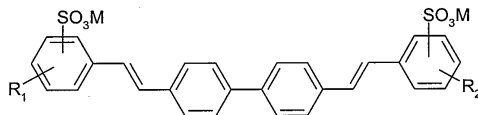
특히, 혼합물에서 화합물(1'):화합물(1'a)의 몰 비는 99.99:0.01 내지 90:10이다.

본 발명의 추가의 양태는 또한

(a) 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 및

(b) 화학식 2의 하나 이상의 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 할로젠이고,

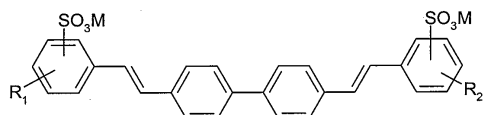
M은 수소 또는 양이온이다.

본 발명의 추가의 양태는 또한

(a) 화학식 1'의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 및

(b) 화학식 2의 하나 이상의 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_8 알콕시 또는 할로젠이고,

M은 수소 또는 양이온이다.

양이온 M은 바람직하게는 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄 또는 아민으로부터 형성된 양이온이다. Na, K, Ca, Mg, 암모늄, 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라- C_1 - C_4 알킬암모늄, 모노-, 디- 또는 트리- C_2 - C_4 -하이드록시알킬암모늄, 또는 C_1 - C_4 -알킬 및 C_2 - C_4 -하이드록시알킬 그룹의 혼합물로 이- 또는 삼-치환된 암모늄이 바람직하다. 나트륨이 특히 바람직하다.

상기 정의의 범위내에서, C_1 - C_8 알킬은 메틸, 에틸, n- 또는 이소프로필, n-, 2급- 또는 3급-부틸, 또는 직쇄 또는 측쇄 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸일 수 있다. C_1 - C_4 알킬 그룹이 바람직하다. 알킬 그룹이 치환된 경우에서, 가능한 치환체의 예는 하이드록실, 할로젠, 예를 들면, 불소, 염소 또는 브롬, 설퍼, 설퍼이트, 카복시 및 C_1 - C_4 알콕시, 예를 들면, 메톡시 및 에톡시이다. 이러한 알킬 그룹의 기타 치환체는 예를 들면, 시아노, $-CONH_2$ 및 페닐이다. 바람직한 치환체는 하이드록시, 카복시, 시아노, $-CONH_2$ 및 페닐, 특히 하이드록시 및 카복시이다. 또한, 매우 바람직한 치환체는 하이드록시 및 C_1 - C_4 알콕시, 특히 하이드록시이다. 알킬 그룹은 또한 차단되지 않거나, $-O-$ (2개 이상의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹의 경우에서)에 의해 차단될 수 있다.

상기 정의의 범위내에서, C_1 - C_8 알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 2급-부톡시, 3급-부톡시, 또는 직쇄 또는 측쇄 고급 알콕시 그룹일 수 있다. C_1 - C_4 알콕시 그룹, 특히 메톡시 또는 에톡시가 바람직하다. 메톡시가 특히 바람직하다.

할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소이다.

화학식 2의 화합물은 공지되고 공지된 방법과 유사하게 제조할 수 있다.

화학식 1 또는 1' 및 2의 화합물의 혼합물에서 화학식 1 또는 1'의 화합물의 신규한 결정 변형 대 화합물(2)의 물 비는 통상적으로는 0.1:99.9 내지 99.9:0.1, 바람직하게는 1:99 내지 99:1, 보다 바람직하게는 5:95 내지 95:5이다. 물 비가 10:90 내지 90:10, 특히 20:80 내지 80:20인 것이 고도로 바람직하다. 물 비가 30:70 내지 70:30, 특히 40:60 내지 60:40인 것이 가장 중요하다.

화학식 1의 화합물의 결정 변형 및/또는 화학식 1'의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 결정 형태 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형은 종이 또는 텍스타일 물질용 형광 증백제로서 유용하다. 예를 들면, 세제 조성물에 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명의 추가의 양태는 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형을 포함하는 세제 조성물에 관한 것이다.

따라서, 본 발명의 추가의 양태는 화학식 1'의 화합물의 신규한 결정 변형을 포함하는 세제 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 추가의 양태는 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형의 혼합물을 포함하는 세제 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 추가의 양태는 화학식 1'의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형의 혼합물을 포함하는 세제 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 추가의 양태는 바람직하게는 각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 1 내지 70%;

ii) 증강제 0 내지 75%;

iii) 퍼옥사이드 0 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10%; 및

v) 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.001 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이다.

본 발명의 추가의 양태는 바람직하게는 각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 1 내지 70%;

ii) 증강제 0 내지 75%;

iii) 퍼옥사이드 0 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10%; 및

v) 화학식 1'의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.001 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이다.

보다 바람직하게는, 세제 조성물은 각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

ii) 증강제 5 내지 70%;

iii) 퍼옥사이드 0.5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%; 및

v) 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.01 내지 5%를 포함한다.

보다 바람직하게는, 세제 조성물은 각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

ii) 증강제 5 내지 70%;

iii) 퍼옥사이드 5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%; 및

v) 화학식 1'의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.01 내지 5%를 포함한다.

특히 바람직하게는, 세제 조성물은 각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

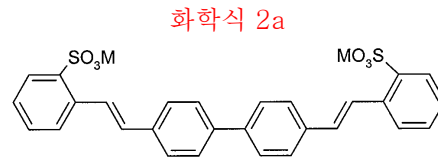
i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

ii) 증강제 5 내지 70%;

iii) 퍼옥사이드 0.5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%; 및

v) 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물 및 화학식 2a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.01 내지 5%를 포함한다.



위의 화학식 2a에서,

M은 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 또는 암모늄이다.

특히 바람직하게는, 세제 조성물은 각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

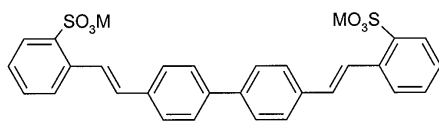
ii) 증강제 5 내지 70%;

iii) 퍼옥사이드 0.5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%; 및

v) 화학식 1'의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 화학식 2a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.01 내지 5%를 포함한다.

화학식 2a



위의 화학식 2a에서,

M은 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 또는 암모늄이다.

일반적으로, 화학식 1의 화합물의 결정 변형 및/또는 화학식 1'의 결정 변형 및/또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 및/또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형은 0.001 내지 5%, 특히 0.01 나자 5%의 양으로 사용된다. 0.05 내지 5%, 특히 0.05 내지 2%의 양이 매우 바람직하다. 일반적으로 %로 주어진 양은 달리 언급하지 않는 한, 전체 중량을 기준으로 하여, 중량%이다.

세제는 고체로서, 예를 들면, 물 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 35%를 포함하는 수성 액체로서, 또는 물 5% 미만, 바람직하게는 0 내지 1중량%를 함유하는 비-수성 액체 세제로서, 및 예를 들면, 영국 공개특허공보 제2158454호에 기술된 비이온성 계면활성제 중의 증강제의 현탁액을 기본으로 하여 제형화될 수 있다.

음이온성 계면활성제 성분은 예를 들면, 알킬벤젠설포네이트, 알킬설페이트, 알킬에테르설페이트, 올레핀설포네이트, 알칸설포네이트, 지방산 염, 알킬 또는 알케닐 에테르 카복실레이트 또는 α -설포지방산 염 또는 이의 에스테르일 수 있다. 알킬 그룹의 탄소수가 10 내지 20인 알킬벤젠설포네이트, 탄소수 8 내지 18의 알킬설페이트, 탄소수 8 내지 18의 알킬에테르설페이트, 및 팜유 또는 탈로우로부터 유도되고 탄소수 8 내지 18의 지방산 염이 바람직하다. 알킬에테르설페이트에 부가된 에틸렌 옥사이드의 평균 물수는 바람직하게는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10이다. 염은 바람직하게는 알칼리 금속, 예를 들면, 나트륨 및 칼륨, 특히 나트륨으로부터 유도된다. 매우 바람직한 카복실레이트는 화학식 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트이며, 여기서 R은 알킬 또는 알케닐 라디칼의 탄소수가 9 내지 17인 알킬 또는 알케닐이고, R^1 은 C_1-C_4 알킬이고, M^1 은 알칼리 금속, 특히 나트륨이다. 비이온성 계면활성제 성분은 예를 들면, 1급 및 2급 알코올 에톡실레이트, 특히 알코올 1mol당 평균 에틸렌 옥사이드 1 내지 20mol로 에톡실화된 C_8-C_{20} 지방족 알코올, 더욱 특히 알코올 1mol당 평균 에틸렌 옥사이드 1 내지 10mol로 에톡실화된 $C_{10}-C_{15}$ 1급 및 2급 지방족 알코올 일 수 있다. 비-에톡실화된 비이온성 계면활성제는 알킬폴리글리코사이드, 글리세롤 모노에테르, 및 폴리하이드록시아미드(글루카미드)를 포함한다.

음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제의 총량은 바람직하게는 5 내지 50중량%, 바람직하게는 5 내지 40중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30중량%이다. 이들 계면활성제에 대하여, 하한치는 10중량%가 바람직하다.

증강제 성분은 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트, 카보네이트 또는 비카보네이트, 특히 이의 나트륨 염, 실리케이트 또는 디실레이트, 알루미늄실리케이트, 폴리카복실레이트, 폴리카복실산, 유기 포스포네이트 또는 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스포네이트) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직한 실리케이트는 화학식 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 또는 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 의 결정성 층상 규산나트륨이며, 여기서, m은 1.9 내지 4의 수이고, p는 0 내지 20이다.

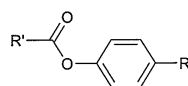
바람직한 알루미늄실리케이트는 제올라이트 A, B, X 및 HS로서 지정된 시판되는 합성 물질 또는 이들의 혼합물이다. 제올라이트 A가 바람직하다. 바람직한 폴리카복실레이트는 하이드록시폴리카복실레이트, 특히 시트레이트, 폴리아크릴레이트 및 말레산 무수물과 이들의 공중합체를 포함한다. 바람직한 폴리카복실산은 니트릴로트리아세트산 및 에틸렌 테트라아세트산이다.

바람직한 유기 포스포네이트 또는 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스포네이트)는 알칼리 금속 에탄 1-하이드록시 디포스포네이트, 니트릴로 트리메틸렌 포스포네이트, 에틸렌 디아민 테트라메틸렌 포스포네이트 및 디에틸렌 트리아민 펜타 메틸렌 포스포네이트이다. 증강제의 양은 바람직하게는 5 내지 70중량%, 바람직하게는 5 내지 60중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 60중량%이다. 증강제에 대하여, 하한치는 15중량%, 특히 20중량%가 바람직하다.

적합한 퍼옥사이드 성분은 예를 들면, 문헌에 공지되고 통상의 세척 온도, 예를 들면, 5 내지 95°C에서 텍스타일 물질을 표백하는 시판되는 유기 및 무기 퍼옥사이드를 포함한다. 특히, 유기 퍼옥사이드는 예를 들면, 알킬 쇠의 탄소수가 1이상, 바람직하게는 1 내지 20인 모노퍼옥사이드 또는 폴리퍼옥사이드, 특히 탄소수 1 내지 12의 디퍼옥시디카복실레이트, 예를 들면, 디퍼옥시퍼아젤레이트, 퍼옥시아세트산, 디퍼옥시퍼세바케이트, 디퍼옥시프탈레이트, ϵ -프탈이미도 퍼옥시헥산산 및/또는 디퍼옥시도데칸디오에이트이며, 특히 이들의 상응하는 지방산이 흥미롭다. 그러나, 매우 활성인 무기 퍼옥사이드, 예를 들면, 퍼설페이트, 퍼보레이트 및/또는 퍼카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 물론, 유기 및/또는 무기 퍼옥사이드의 혼합물을 사용할 수 있다.

퍼옥사이드의 양은 바람직하게는 0.5 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15중량%이다. 퍼옥사이드가 사용되는 경우, 하한치는 바람직하게는 2중량%, 특히 5중량%이다.

퍼옥사이드, 특히 무기 퍼옥사이드는 표백 활성화제의 포함에 의해 활성화된다. 과가수분해 조건하에 탄소수 1 내지 10, 특히 2 내지 4의 치환되지 않거나 치환된 퍼벤조- 및/또는 퍼옥소-카복실산을 제공하는 화합물이 바람직하다. 적합한 화합물은 상기 탄소수의 O- 및/또는 N-아실 그룹 및/또는 치환되지 않거나 치환된 벤조일 그룹을 포함하는 화합물을 포함한다. 폴리아실화 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 아실화 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸글리콜우릴(TAGU), N,N-디아세틸-N,N-디메틸-우레아(DDU), 아실화 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-



디옥소헥사하이드로-1,3,5-트리아진(DADHT), 화학식

의 화합물[여기서, R은 설포네이트 그룹, 카복

실산 그룹 또는 카복실레이트 그룹이고, R'는 직쇄 또는 측쇄 (C_7-C_{15})알킬이다]; 또한 SNOBS, SLOBS, NOBS 및 DOBA 라는 명칭으로 공지된 활성화제, 아실화 다가 알코올, 특히 트리아세틴, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 2,5-디아세톡시-2,5-디하이드로푸란 및 아세틸화 소르비톨 및 만니톨 및 아실화 당 유도체, 특히 펜타아세틸글루코즈(PAG), 슈크로즈 폴리아세테이트(SUPA), 펜타아세틸프럭토즈, 테트라아세틸크실로즈 및 옥타아세틸락토즈 및 아세틸화, 임의로 N-알킬화, 글루카민 및 글루코노락톤이 바람직하다. 독일 특허원 제44 43 177호에 기술된 통상의 표백 활성화제의 배합물을 또한 사용할 수 있다. 퍼옥사이드와 퍼옥시이미드산을 형성하는 니트릴 화합물은 또한 표백 활성화제로서 적합하다. 테트라아세틸 에틸렌디아민 및 노노일옥시벤젠 설포네이트가 바람직하다.

표백 활성화제의 양은 바람직하게는 0 내지 10중량%, 바람직하게는 0 내지 8중량%이다. 표백 활성화제가 사용되는 경우, 하한치는 바람직하게는 0.5중량%, 특히 1중량%이다.

첨가할 수 있는 표백 촉매는 예를 들면, 효소적 퍼옥사이드 전구체 및/또는 금속 착물을 포함한다. 바람직한 금속 착물은 망간, 코발트 또는 철 착물, 예를 들면, 망간 또는 철 프탈로시아닌 또는 유럽 공개특허공보 제0509787호에 기술된 착물이다. 표백 촉매가 사용되는 경우에서, 양은 바람직하게는 0.1 내지 2중량%이다.

또한, 세제는 임의로 효소를 함유할 수 있다. 효소는 얼룩 제거를 위해 세제에 첨가될 수 있다. 효소는 통상적으로 단백질 - 또는 전분계인 얼룩, 예를 들면, 혈액, 우유, 풀 또는 과일 주스에 의해 야기되는 얼룩에 대한 성능을 개선시킨다. 바람직한 효소는 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제이다. 바람직한 효소는 셀룰라제 및 프로테아제, 특히 프로테아제이다. 셀룰라제는 셀룰로즈 및 이의 유도체에 작용하고 글루코즈, 셀로비오즈, 셀로올리고사카라이드로 이들을 가수분해시키는 효소이다. 셀룰라제는 오물을 제거하고, 접촉에 대한 조도를 완화시키는 효과를 갖는다. 사용될 효소의 예는 프로테아제(참조: 미국 특허공보 제6,242,405호, 컬럼 14, 라인 21 내지 32); 리파제(참조: 미국 특허공보 제6,242,405호, 컬럼 14, 라인 33 내지 46); 아밀라제(참조: 미국 특허공보 제6,242,405호, 컬럼 14, 라인 47 내지 56); 및 셀룰라제(참조: 미국 특허공보 제6,242,405호, 컬럼 14, 라인 57 내지 64)를 포함하나, 이로 한정되지는 않는다.

효소는 임의로 세제에 존재할 수 있다. 사용되는 경우, 효소는 통상적으로 세제의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 4중량%의 양으로 존재한다.

본 발명에 따르는 세제에서 추가의 바람직한 첨가제는 텍스타일의 세척 동안 세척 조건하에 텍스타일로부터 방출되는 세척액에서 염료에 의해 야기되는 얼룩을 억제하는 중합체(염료 고착제, 염료 전이 억제제)이다. 이러한 중합체는 바람직하게는 음이온성 또는 양이온성 치환체, 특히 분자량이 5,000 내지 60,000, 보다 특히 10,000 내지 50,000인 치환체의 혼입에 의해 개질될 수 있는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸 또는 폴리비닐피리딘 N-옥사이드이다. 이러한 중합체는 통상적으로 세제의 전체 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%, 특히 0.1 내지 2중량%의 양으로 사용된다. 바람직한 중합체는 국제특허 제WO-A-02/02865호(참조: 특허 페이지 1, 마지막 단락 및 페이지 2, 제1 단락)에 주어진 중합체이다.

사용되는 세제는 통상적으로 하나 이상의 보조제, 예를 들면, 오물 현탁제, 예를 들면, 나트륨 카복시메틸셀룰로즈, pH 조절염, 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트, 폼 조절제, 예를 들면, 비누, 분무 건조 및 과립화 특성 조절염, 예를 들면, 황산나트륨, 향료 및 또한, 경우에 따라, 대전방지제 및 유연제, 예를 들면, 스펙타이트 점토, 광표백제, 안료 및/또는 세이딩제를 함유할 수 있다. 이들 성분은 물론 사용되는 표백 시스템에 안정해야 한다. 이러한 보조제는 예를 들면, 세제의 전체 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 특히 0.5 내지 5중량%의 양으로 존재할 수 있다.

세제 조성물은 분말, 과립, 정제 및 액체 형태를 포함하는 각종 물리적 형태일 수 있다. 이의 예는 통상의 분말 중질 세제, 컴팩트 및 수퍼컴팩트 중질 세제 및 정제, 예를 들면, 중질 세제 정제이다. 하나의 중요한 물리적 형태는 세척기에 첨가하기에 적합한 이른바 농축 과립 형태이다.

이른바 컴팩트(또는 수퍼컴팩트) 세제가 중요하다. 세제 제조 분야에서, 최근 증가량의 활성 물질을 함유하는 컴팩트 세제의 제조 경향이 있다. 세척 과정 동안 에너지 지출을 최소화하기 위해, 컴팩트 세제는 40°C 이하의 온도 또는 심지어 실온, 예를 들면, 25°C에서 효과적으로 작동해야 한다. 이러한 세제는 통상적으로 단지 작은 양의 충전제 또는 가공 조제, 예를 들면, 황산나트륨 또는 염화나트륨을 함유한다. 이러한 충전제의 양은 세제의 전체 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0 내지 10중량%, 바람직하게는 0 내지 5중량%, 특히 0 내지 1중량%이다. 이러한 세제는 통상적으로 벌크 밀도가 650 내지 1,000g/l, 바람직하게는 700 내지 1,000g/l, 특히 750 내지 1,000g/l이다.

세제는 또한 정제의 형태로 존재할 수 있다. 관련 정제 특징은 조제 용이성 및 취급 편리성이다. 정제는 최대 컴팩트 전달의 고체 세제이며, 벌크 밀도가 예를 들면, 0.9 내지 1.3kg/ℓ이다. 급속한 분해가 가능하게, 세탁 세제 정제는 일반적으로 특수 봉피제를 함유한다:

- 비등제, 예를 들면, 카보네이트/하이드로젠카보네이트/시트르산;
- 팽윤제, 예를 들면, 셀룰로즈, 카복시메틸 셀룰로즈, 가교 결합 폴리(N-비닐피롤리돈);
- 급속 용해 물질, 예를 들면, Na(K) 아세테이트 또는 Na(K) 시트레이트;
- 고속 용해 수용성 강성 피복물, 예를 들면, 디카복실산.

정제는 또한 상기 봉피제 중의 어느 하나의 배합물을 함유할 수 있다.

세제는 물 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량%를 함유하는 수성 액체로서, 또는 물 5중량% 이하, 바람직하게는 0 내지 1중량%를 함유하는 비-수성 액체 세제로서 제형화될 수 있다. 비-수성 액체 세제 조성물은 캐리어로서 기타 용매를 함유할 수 있다. 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올로 예시되는 저분자량 1급 또는 2급 알코올이 적합하다. 1가 알코올이 계면활성제를 가용화시키는데 바람직하고, 폴리올, 예를 들면, 탄소수가 2 내지 약 6이고, 하이드록시 그룹이 2 내지 약 6인 폴리올(예: 1,3-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 글리세린 및 1,2-프로판디올)이 또한 사용될 수 있다. 조성물은 이러한 캐리어를 5 내지 90%, 전형적으로는 10 내지 50% 함유할 수 있다. 세제는 이른바 "단위 액체 용량" 형태로 존재할 수 있다.

텍스타일의 세제 처리는 통상의 세척기에서 가정 처리로서 수행할 수 있다.

처리되는 텍스타일 섬유는 천연 또는 합성 섬유 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 천연 섬유의 예는 식물성 섬유, 예를 들면, 면, 비스코스, 아마, 레이온 또는 린넨, 바람직하게는 면 및 동물성 섬유, 예를 들면, 모, 모헤어, 캐시미어, 양고라 및 실크, 바람직하게는 모를 포함한다. 합성 섬유는 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리아크릴로니트릴 섬유를 포함한다. 바람직한 텍스타일 섬유는 면, 폴리아미드 및 모 섬유, 특히 면 섬유이다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 처리되는 텍스타일 섬유는 밀도가 200g/m² 미만이다.

이러한 방법에 따라, 통상적으로, 화학식 1의 화합물의 결정 변형 및/또는 화학식 1'의 결정 변형 및/또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 및/또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형을 텍스타일 섬유 물질의 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 3.0중량%, 특히 0.05 내지 3.0중량%의 양으로 사용한다.

방법은 통상적으로 5 내지 100℃, 특히 5 내지 60℃의 온도에서 수행한다. 5 내지 40℃, 특히 5 내지 35℃, 보다 바람직하게는 5 내지 30℃의 온도가 바람직하다.

세제 조성물은 바람직하게는 수성 세정 작동으로 사용하는 동안 세척수의 pH가 약 6.5 내지 약 11, 바람직하게는 약 7.5 내지 11이도록 제형화될 수 있다. 세탁 생성물은 전형적으로는 pH가 9 내지 11이다. 의도된 사용 수준에서 pH를 조절하는 기술은 완충액, 알칼리, 산 등의 사용을 포함하며, 당해 분야의 숙련가에게 널리 공지되어 있다.

기계 세탁 방법은 전형적으로 더러워진 세탁물을 세척기에서 본 발명에 따르는 유효량의 기계 세탁 세제 조성물이 용해되거나 분산된 세척 수용액으로 처리함을 포함한다. 유효량의 세제 조성물은 예를 들면, 통상의 기계 세탁 방법에서 통상 사용되는 전형적인 생성물 용량 및 세척 용액 용적으로서 용적 5 내지 85ℓ의 세척 용액에 용해되거나 분산된 생성물 20 내지 300g을 의미한다. 예는

- 세척 욕에서 물 약 45 내지 83ℓ, 세척 주기 약 10 내지 약 14분, 세척 수온 약 10 내지 약 50℃를 사용하는 상단 부하 수직축 미국형 자동 세척기;
- 세척 욕에서 물 약 8 내지 15ℓ, 세척 주기 약 10 내지 약 60분, 세척 수온 약 30 내지 약 95℃를 사용하는 전면 부하 수평축 유럽형 자동 세척기;

- 세척 욕에서 물 약 26 내지 52ℓ, 세척 주기 약 8 내지 약 15분, 세척 수온 약 5 내지 약 25℃를 사용하는 상단 부하 수직 축 일본형 자동 세척기이다.

액 비는 바람직하게는 1:4 내지 1:40, 특히 1:4 내지 1:15이다. 액 비가 1:4 내지 1:10, 특히 1:5 내지 1:9인 것이 매우 바람직하다.

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 1 내지 70%;

ii) 증강제 0 내지 75%;

iii) 퍼옥사이드 0 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10%;

v) 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.001 내지 5%; 및

vi) 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 효소, 특히 프로테아제 0.05 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이 바람직하다.

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 1 내지 70%;

ii) 증강제 0 내지 75%;

iii) 퍼옥사이드 0 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10%;

v) 화학식 1의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.001 내지 5%; 및

vi) 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 효소, 특히 프로테아제 0.05 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이 바람직하다.

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

ii) 증강제 5 내지 70%;

iii) 퍼옥사이드 0.5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%;

v) 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물 0.01 내지 5%; 및

vi) 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 효소, 특히 프로테아제 0.05 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이 매우 바람직하다.

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

ii) 증강제 5 내지 70%;

iii) 퍼옥사이드 0.5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%;

v) 화학식 1'의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.01 내지 5%; 및

vi) 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 효소, 특히 프로테아제 0.05 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이 매우 바람직하다.

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

ii) 증강제 5 내지 70%;

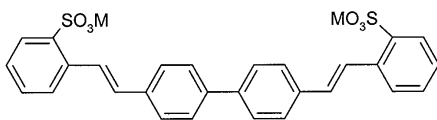
iii) 퍼옥사이드 0.5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%;

v) 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물 및 화학식 2a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.01 내지 5%; 및

vi) 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 효소, 특히 프로테아제 0.05 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이 특히 바람직하다.

화학식 2a



위의 화학식 2a에서,

M은 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 또는 암모늄이다.

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 70%;

ii) 증강제 5 내지 70%;

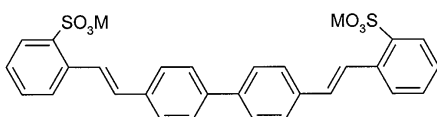
iii) 퍼옥사이드 0.5 내지 30%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0.5 내지 10% 및/또는 표백 촉매 0.1 내지 2%;

v) 화학식 1'의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 화학식 2a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 0.01 내지 5%; 및

vi) 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 효소, 특히 프로테아제 0.05 내지 5%를 포함하는 세제 조성물이 특히 바람직하다.

화학식 2a



위의 화학식 2a에서,

M은 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 또는 암모늄이다.

본 발명의 추가의 목적은 텍스타일 섬유 물질을 용액의 온도가 공정 동안 5 내지 40℃, 바람직하게는 5 내지 30℃인 화학식 1의 화합물의 결정 변형 및/또는 화학식 1'의 결정 변형 및/또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 결정 변형 및/또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물 및 상기 정의한 화학식 2의 하나 이상의 화합물의 혼합물의 결정 변형의 세제 조성물의 수용액과 접촉시키는, 텍스타일 섬유 물질의 가정 세척 처리 방법을 제공한다.

본 발명에 따라 사용되는 화합물 및 혼합물은 이들이 매우 높은 증백 능력을 나타내고, 많은 경우에 매우 바람직한 수용성을 나타내며 또한 고체 상태에서 우수한 백색 상태를 가지므로 특히 유용하다. 본 발명의 추가의 이점은 세제 조성물이 개선된 백색도 성능 및 직물 감촉을 준다는 것이다. 또한, 화합물 및 특히 혼합물은 배기 특성 면에서 매우 우수한 결과를 나타낸다.

화합물은 이들이 또한 활성 염소 공여체, 예를 들면, 하이드로클로라이트의 존재하에 효과적이고 비이온성 세척액, 예를 들면, 알킬페놀 폴리글리콜 에테르를 갖는 세척욕에서 상당한 효과 손실 없이 사용될 수 있는 이점을 갖는다. 또한, 퍼보레이트 또는 과산 및 활성화제의 존재하에, 예를 들면, 테트라아세틸글리콜우릴 또는 에틸렌디아민 테트라아세트산은 분말상 세척제 및 세척욕 둘 다에서 안정한 화합물 또는 화합물의 혼합물이다. 또한, 이들은 일광에서 선명한 외양을 제공한다.

본 발명의 추가의 양태는 제1 단계에서 나트륨 염 형태의 4,4'-디아미노스티벤-2,2'-디설폰산, 탄산나트륨, 메틸에틸케톤 및 시아누르클로라이드를 저온에서 pH 4 내지 5에서 반응시키고, 제2 단계에서 모르폴리노를 가한 다음, pH를 8.5 내지 9.5로 증가시키고, 온도를 고온(60 내지 110℃)으로 증가시키고, 제3 단계에서 반응 용액을 저온(10 내지 15℃)으로 냉각시키고, 수득된 화학식 1의 신규한 결정 변형의 침전물을 통상의 방법으로 여과하고 세척함을 포함하는, 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형 및 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 신규한 결정 변형의 제조방법이다.

본 발명의 추가의 양태는 제1 단계에서 나트륨 염 형태의 4,4'-디아미노스티벤-2,2'-디설폰산, 탄산나트륨, 메틸에틸케톤 및 시아누르클로라이드를 저온에서 pH 4 내지 5에서 반응시키고, 제2 단계에서 모르폴리노를 가한 다음, pH를 8.5 내지 9.5로 증가시키고, 온도를 고온(60 내지 110℃)으로 증가시켜, pH가 4에 도달할때까지 산, 예를 들면, HCl을 가하고, 제3 단계에서 반응 용액을 저온(10 내지 15℃)으로 냉각시키고, 수득된 화학식 1'의 신규한 결정 변형의 침전물을 통상의 방법으로 여과하고 세척함을 포함하는, 화학식 1'의 화합물의 신규한 결정 변형 및 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물의 혼합물의 신규한 결정 변형의 제조방법이다.

다음 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며, 부 및 %는 달리 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

실시예 1

물 400ml, 나트륨 염 형태의 4,4'-디아미노스티벤-2,2'-디설폰산 45g 및 탄산나트륨 11.5g으로 이루어진 용액을 메틸에틸케톤 260g, 얼음 225g 및 시아누르클로라이드 45g으로 이루어진 혼합물에 가한다. 가하는 동안, 반응 온도를 외부 냉각에 의해 10℃ 이하로 유지시키고, pH를 물 20ml 중의 탄산나트륨 3g을 가하여 4.5 내지 5로 유지시킨다. 25% 암모니아 용액 28.6ml을 가하고, pH 값을 물 35g 중의 수산화나트륨 6.8g을 가하여 9.0 내지 9.2로 조절한다. 반응 용액을 1시간 동안 45℃에서 교반한다. 모르폴린 23g을 가하고, 반응 용액을 70℃ 이하로 가열한다. 동시에, pH를 물 70g 중의 수산화나트륨 12.5g을 가하여 8.8 내지 9.2의 값으로 조절한다. 반응 용액을 2시간 동안 70℃에서 교반한다. 반응 용액을 98℃ 이하로 가열하고, 메틸에틸케톤 및 물의 혼합물 320ml을 증류한다. 남아있는 반응 용액을 20℃로 냉각하고, 4시간 동안 교반하고, 침전물을 여과한다. 물 50g을 수득된 필터 케이크 100g에 가하고, 현탁액을 교반한다. 현탁액을 함수량이 약 13%인 분말로 분무 건조한다. 물 54g을 수득된 분말 46g에 가한다. 묽은 유체 현탁액을 수득한다.

실시예 2

실시예 1의 합성을 반복한다. 수득된 필터 케이크를 약 70℃에서 함수량 약 18.7%로 진공하에 건조시키는 것만 제외된다.

실시예 3

실시예 1의 합성을 반복한다. 수득된 필터 케이크를 함수량 약 13.8%로 적외선 건조기로 건조시키는 것만 제외된다.

실시예 4

실시예 1의 합성을 반복한다. 수득된 필터 케이크를 함수량 약 5.2%로 적외선 건조기로 건조시키는 것만 제외된다.

실시예 5

물 400ml, 나트륨 염 형태의 4,4'-디아미노스티벤-2,2'-디설폰산 45g 및 탄산나트륨 11.5g으로 이루어진 용액을 메틸 에틸케톤 260g, 얼음 225g 및 시아누르클로라이드 45g으로 이루어진 혼합물에 가한다. 가하는 동안, 반응 온도를 외부 냉가에 의해 10℃ 이하로 유지시키고, pH를 물 20ml 중의 탄산나트륨 3g을 가하여 4.5 내지 5로 유지시킨다. 25% 암모니아 용액 28.6ml를 가하고, pH 값을 물 35g 중의 수산화나트륨 6.8g을 가하여 9.0 내지 9.2로 조절한다. 반응 용액을 1시간 동안 45℃에서 교반한다. 모르폴린 23g을 가하고, 반응 용액을 70℃ 이하로 가열한다. 동시에, pH를 물 70g 중의 수산화나트륨 12.5g을 가하여 8.8 내지 9.2의 값으로 조절한다. 반응 용액을 2시간 동안 70℃에서 교반한다. HCl(32%)을 pH 4를 수득할때까지 70℃에서 가한다. 반응 혼합물을 98℃ 이하로 가열하고, 메틸에틸케톤 및 물의 혼합물 320ml를 증류한다. 남아있는 반응 용액을 20℃로 냉각하고, 4시간 동안 교반하고, 침전물을 여과하고, 한외여과하여 정제한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1로부터 수득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 신규한 결정 변형은 CuKα 방사선을 사용하여 독립 안톤 파르 측정 스테이지내 X'Pert 분말 회절 측정기 PANalytical에서 신규한 결정 변형의 분말 샘플에 대하여 X선 회절에 의해 분석한다. 실험 조건은 상기 언급되어 있다.

도 2는 실시예 2로부터 수득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 신규한 결정 변형은 CuKα 방사선을 사용하여 독립 안톤 파르 측정 스테이지내 X'Pert 분말 회절 측정기 PANalytical에서 신규한 결정 변형의 분말 샘플에 대하여 X선 회절에 의해 분석한다. 실험 조건은 상기 언급되어 있다.

도 3은 실시예 3로부터 수득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 신규한 결정 변형은 CuKα 방사선을 사용하여 독립 안톤 파르 측정 스테이지내 X'Pert 분말 회절 측정기 PANalytical에서 신규한 결정 변형의 분말 샘플에 대하여 X선 회절에 의해 분석한다. 실험 조건은 상기 언급되어 있다.

도 4는 실시예 4로부터 수득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 신규한 결정 변형은 CuKα 방사선을 사용하여 독립 안톤 파르 측정 스테이지내 X'Pert 분말 회절 측정기 PANalytical에서 신규한 결정 변형의 분말 샘플에 대하여 X선 회절에 의해 분석한다. 실험 조건은 상기 언급되어 있다.

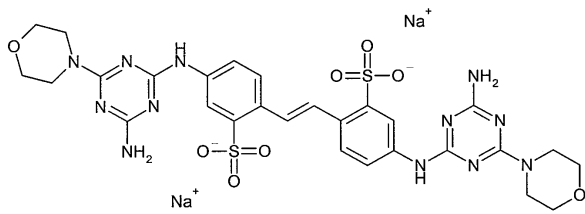
도 5는 실시예 5로부터 수득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 신규한 결정 변형은 CuKα 방사선을 사용하여 독립 안톤 파르 측정 스테이지내 X'Pert 분말 회절 측정기 PANalytical에서 신규한 결정 변형의 분말 샘플에 대하여 X선 회절에 의해 분석한다. 실험 조건은 상기 언급되어 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.0 및 7.3 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물의 결정 변형.

화학식 1



청구항 2.

제1항에 있어서, 함수량 19% 이상인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.6, 11.0, 9.2, 7.3, 5.82, 4.37, 4.05, 3.96, 3.88, 3.36, 3.1, 3.04, 2.95, 2.8, 2.56 및 2.32 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물의 결정 변형.

청구항 3.

제1항에 있어서, 함수량 17% 이상 19% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.0, 9.2, 7.30, 5.78 및 3.87 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물의 결정 변형.

청구항 4.

제1항에 있어서, 함수량 13% 이상 17% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.0, 7.30, 5.77, 5.51, 4.93 및 3.65 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물의 결정 변형.

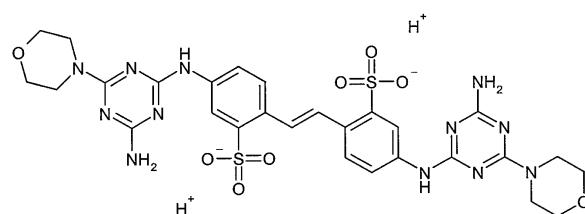
청구항 5.

제1항에 있어서, 함수량 0% 초과 13% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.0, 9.0 및 7.3 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물의 결정 변형.

청구항 6.

함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.62, 3.55 및 3.37 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1'의 화합물의 결정 변형.

화학식 1'



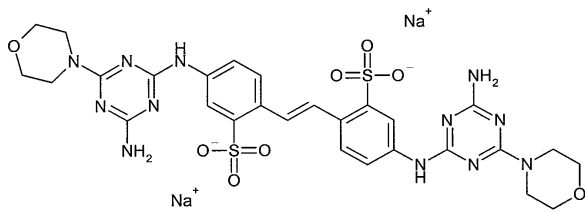
청구항 7.

제6항에 있어서, 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.92, 5.62, 4.21, 3.72, 3.55 및 3.37 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1'의 화합물의 결정 변형.

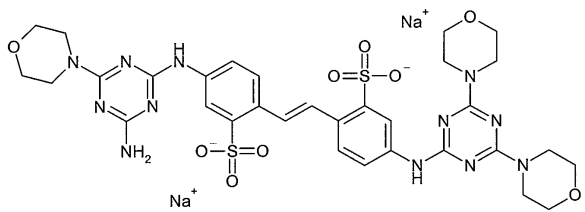
청구항 8.

함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.0 및 7.3 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물을 포함하는 혼합물의 결정 변형.

화학식 1



화학식 1a

**청구항 9.**

제8항에 있어서, 함수량 19% 이상인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.8, 11.0, 9.2, 7.3, 5.82, 4.48, 4.37, 4.05, 3.96, 3.88, 3.36, 2.95 및 2.56 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 혼합물의 결정 변형.

청구항 10.

제8항에 있어서, 함수량 17% 이상 19% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.7, 11.5, 11.0, 9.2, 7.3, 7.2, 7.0, 5.78, 5.56, 4.95, 4.75, 4.49, 4.04, 3.87 및 3.71 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 혼합물의 결정 변형.

청구항 11.

제8항에 있어서, 함수량 13% 이상 17% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.6, 11.0, 9.2, 7.3, 7.2, 5.77, 5.51, 4.93, 3.86 및 3.65 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 혼합물의 결정 변형.

청구항 12.

제8항에 있어서, 함수량 0% 이상 13% 미만인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 21.8, 11.5, 11.0, 9.0, 7.3 및 3.58 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물의 결정 변형.

청구항 13.

제8항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 화합물 대 화학식 1a의 화합물의 몰비가 99.99:0.01 내지 10:90임을 특징으로 하는, 혼합물.

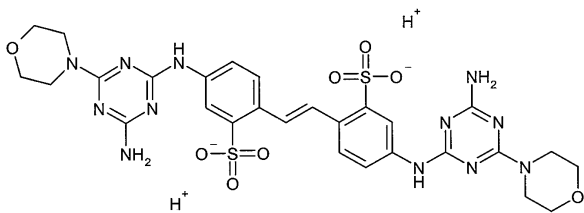
청구항 14.

제8항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 화합물 대 화학식 1a의 화합물의 몰비가 99.99:0.01 내지 90:10임을 특징으로 하는, 혼합물.

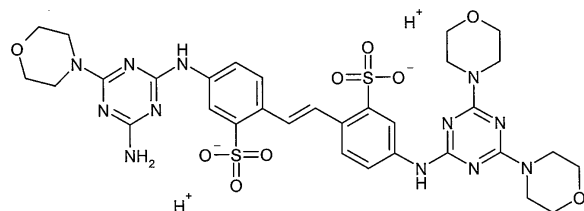
청구항 15.

함수량이 0% 초과인 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.62, 3.55 및 3.37 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물을 포함하는 혼합물의 결정 변형.

화학식 1'



화학식 1'a



청구항 16.

제15항에 있어서, 이의 분말 X선 회절 패턴에서 약 10.1, 5.92, 5.62, 5.05, 4.77, 4.38, 4.21, 9.97, 3.89, 3.72, 3.55, 3.37, 3.06, 2.76, 2.59 및 2.4 d-구역 단위에서의 피크를 특징으로 하는, 화학식 1의 화합물의 결정 변형.

청구항 17.

제15항 또는 제16항에 있어서, 화학식 1'의 화합물 대 화학식 1'a의 화합물의 몰비가 99.99:0.01 내지 10:90임을 특징으로 하는, 혼합물.

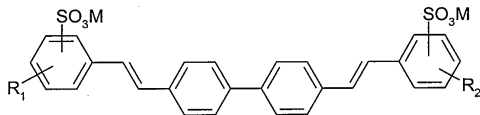
청구항 18.

제15항 또는 제16항에 있어서, 화학식 1'의 화합물 대 화학식 1'a의 화합물의 몰비가 99.99:0.01 내지 90:10.17임을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 19.

(a) 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 1의 화합물의 결정 변형 및/또는 제8항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형 및 화학식 2의 화합물을 포함하는 혼합물.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

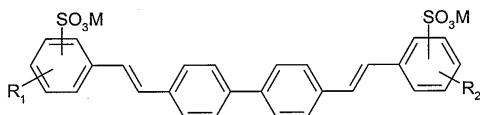
R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 할로젠이고,

M은 수소 또는 양이온이다.

청구항 20.

(b) 제6항 또는 제7항에 따르는 화학식 1'의 화합물의 결정 변형 및/또는 제15항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형 및 화학식 2의 화합물을 포함하는 혼합물.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 할로젠이고,

M은 수소 또는 양이온이다.

청구항 21.

제19항 또는 제20항에 있어서,

R₁ 및 R₂가 수소이고,

M이 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 또는 암모늄인 혼합물.

청구항 22.

형광 증백제로서의 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 1의 화합물의 결정 변형의 용도.

청구항 23.

형광 증백제로서의 제6항 또는 제7항에 따르는 화학식 1'의 화합물의 결정 변형의 용도.

청구항 24.

형광 증백제로서의 제8항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형의 용도.

청구항 25.

형광 증백제로서의 제15항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형의 용도.

청구항 26.

형광 증백제로서의 제19항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 용도.

청구항 27.

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 1의 화합물의 결정 변형을 포함하는 세제 조성물.

청구항 28.

제6항 또는 제7항에 따르는 화학식 1의 화합물의 결정 변형을 포함하는 세제 조성물.

청구항 29.

제8항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형을 포함하는 세제 조성물.

청구항 30.

제15항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형을 포함하는 세제 조성물.

청구항 31.

제19항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물을 포함하는 세제 조성물.

청구항 32.

각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 1 내지 70중량%;

ii) 증강제 0 내지 75중량%;

iii) 퍼옥사이드 0 내지 30중량%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10중량%; 및

v) 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 제8항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형 또는 제19항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물 0.001 내지 5중량%를 포함하는 세제 조성물.

청구항 33.

각각 세제 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여,

i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 1 내지 70중량%;

ii) 증강제 0 내지 75중량%;

iii) 퍼옥사이드 0 내지 30중량%;

iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10중량%; 및

v) 제6항 또는 제7항에 따르는 화학식 1의 화합물의 결정 변형 또는 제15항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 혼합물의 결정 변형 0.001 내지 5%를 포함하는 세제 조성물.

청구항 34.

제32항 또는 제33항에 있어서,

vi) 셀룰라제, 프로테아제, 아밀라제 및 리파제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 효소, 특히 프로테아제 0.05 내지 5중량%를 포함하는 세제 조성물.

청구항 35.

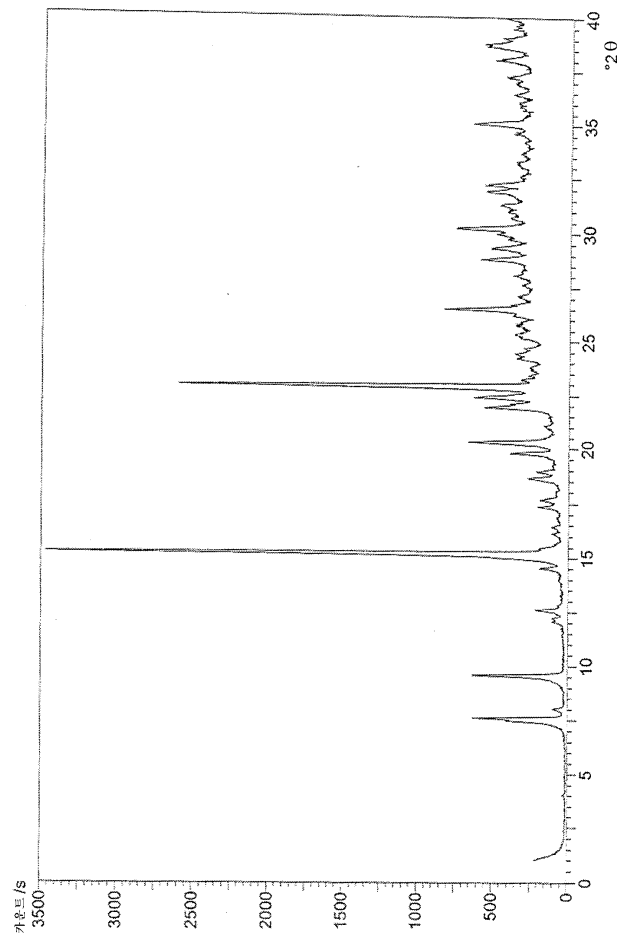
제1 단계에서 나트륨 염 형태의 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설폰산, 탄산나트륨, 메틸에틸케톤 및 시아누르클로라이드를 저온에서 pH 4 내지 5에서 반응시키고, 제2 단계에서 모르폴리노를 가한 다음, pH를 8.5 내지 9.5로 증가시키고, 온도를 고온(60 내지 110°C)으로 증가시키고, 제3 단계에서 반응 용액을 저온(10 내지 15°C)으로 냉각시키고, 수득된 화학식 1의 결정 변형 또는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 결정 변형의 침전물을 통상의 방법으로 여과하고 세척함을 특징으로 하는, 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 1의 화합물의 신규한 결정 변형 또는 제8항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 1의 화합물 및 화학식 1a의 화합물의 혼합물의 신규한 결정 변형의 제조 방법.

청구항 36.

제1 단계에서 나트륨 염 형태의 4,4'-디아미노스티벤-2,2'-디설폰산, 탄산나트륨, 메틸에틸케톤 및 시아누르클로라이드를 저온에서 pH 4 내지 5에서 반응시키고, 제2 단계에서 모르폴리노를 가한 다음, pH를 8.5 내지 9.5로 증가시키고, 온도를 고온(60 내지 110℃)으로 증가시켜, pH가 4에 도달할때까지 산, 예를 들면, HCl을 가하고, 반응 용액을 저온(10 내지 15℃)으로 냉각시키고, 수득된 화학식 1'의 결정 변형 또는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물의 혼합물의 신규한 결정 변형의 침전물을 통상의 방법으로 여과하고 세척함을 특징으로 하는, 제6항 또는 제7항에 따르는 화학식 1'의 화합물의 신규한 결정 변형 또는 제15항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 화학식 1'의 화합물 및 화학식 1'a의 화합물의 혼합물의 신규한 결정 변형의 제조방법.

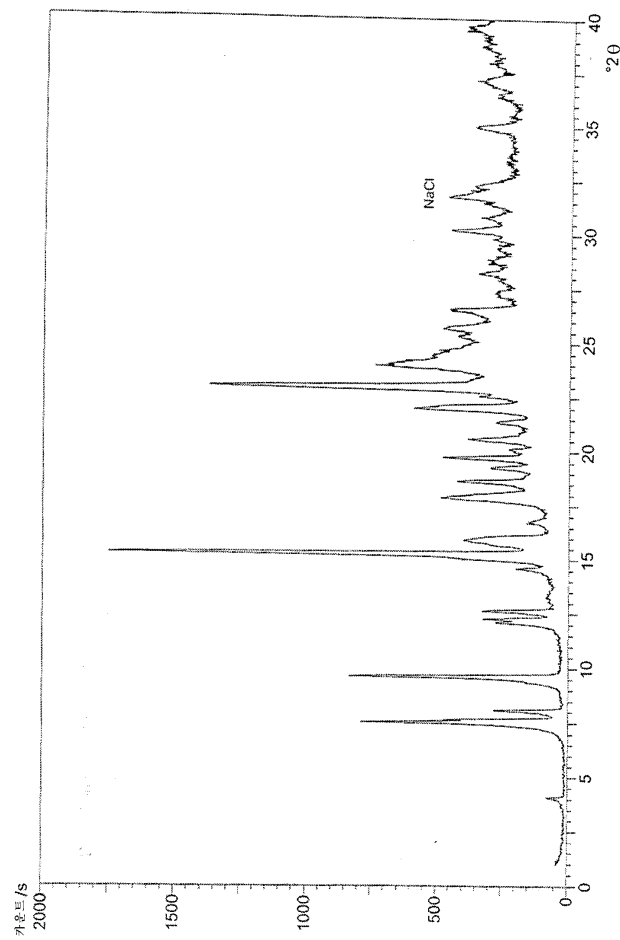
도면

도면1



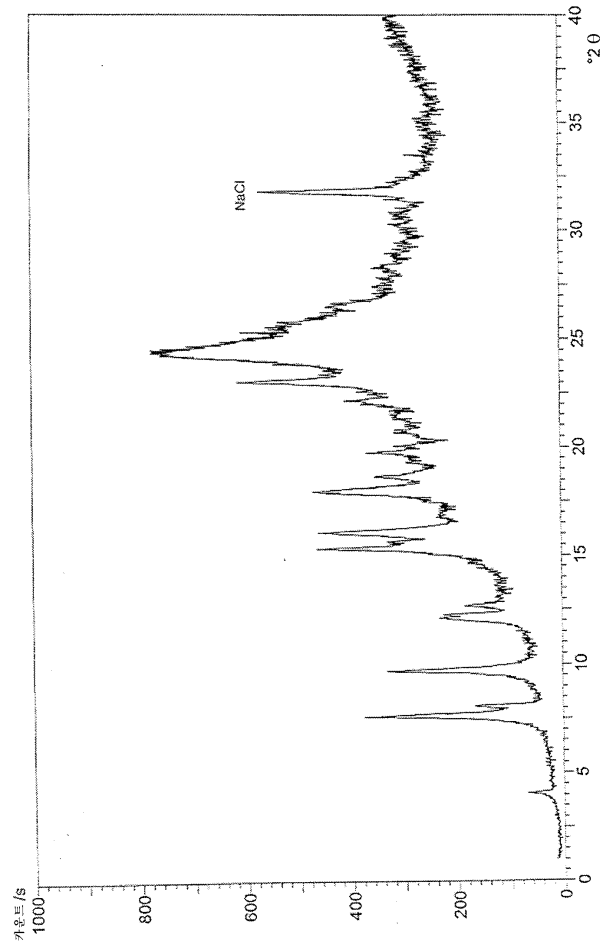
실시예 1로부터 수득된 화학식 1'의 화합물의 분말 X선 회절 패턴

도면2



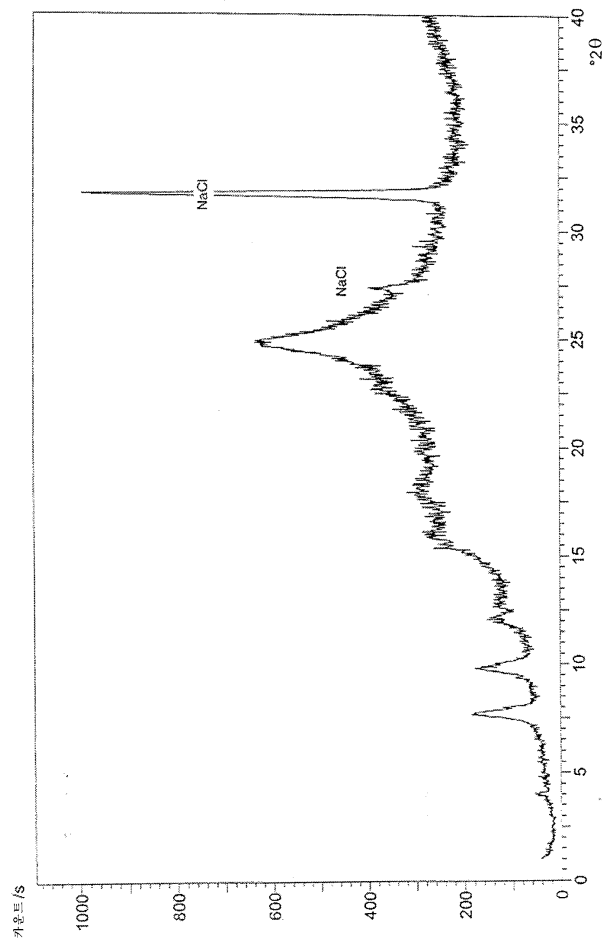
실시에 2로부터 취득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴

도면3



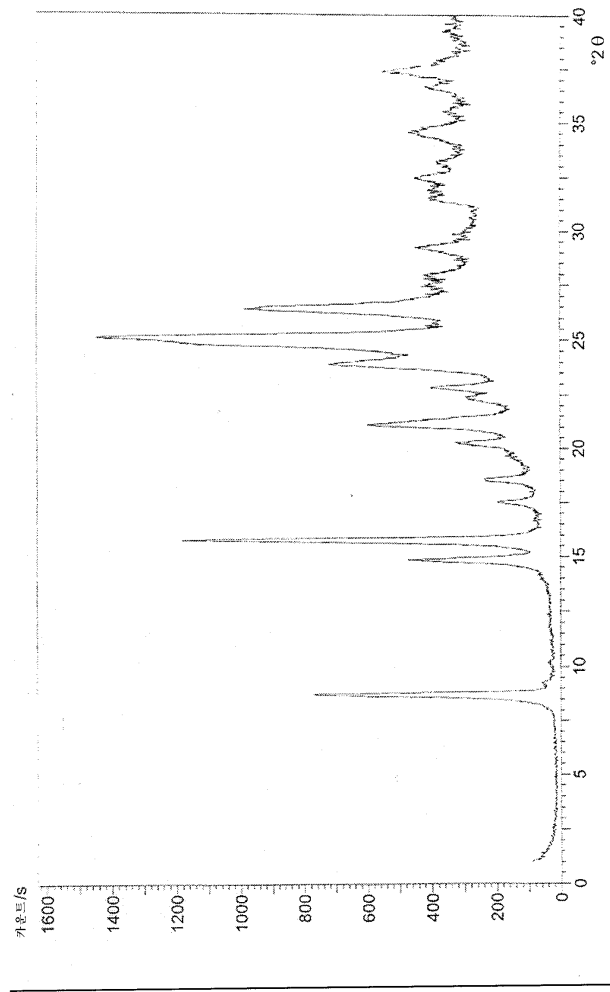
실시에 3으로부터 수득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴

도면4



실시에 4로부터 수득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴

도면5



실시에 5로부터 취득된 화학식 1의 화합물의 분말 X선 회절 패턴