

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第1区分  
 【発行日】平成18年11月30日(2006.11.30)

【公表番号】特表2006-504517(P2006-504517A)  
 【公表日】平成18年2月9日(2006.2.9)  
 【年通号数】公開・登録公報2006-006  
 【出願番号】特願2004-547539(P2004-547539)  
 【国際特許分類】

**B 0 1 J 31/22 (2006.01)**  
**C 0 7 D 401/14 (2006.01)**  
**C 0 7 F 13/00 (2006.01)**  
**C 1 1 D 3/39 (2006.01)**  
**C 1 1 D 3/395 (2006.01)**  
**D 0 6 L 3/00 (2006.01)**

【F I】

B 0 1 J 31/22 M  
 C 0 7 D 401/14  
 C 0 7 F 13/00 C S P A  
 C 1 1 D 3/39  
 C 1 1 D 3/395  
 D 0 6 L 3/00

【手続補正書】  
 【提出日】平成18年10月16日(2006.10.16)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】特許請求の範囲  
 【補正対象項目名】全文  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

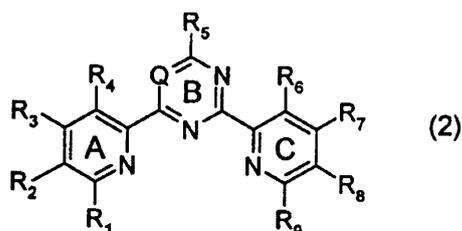
式(1)

$[L_n M e_m X_p]^z Y_q$  (1)

{式中、

M e は、マンガン、チタン、鉄、コバルト、ニッケル又は銅を表わし、  
 X は、配位基又は架橋基を表わし、  
 n 及び m は、互いに独立して、1 ないし 8 の値を有する整数を表わし、  
 p は、0 ないし 3 2 の値を有する整数を表わし、  
 z は、金属錯体の電荷を表わし、  
 Y は、対イオンを表わし、  
 $q = z / (Y \text{ の電荷})$ 、及び、  
 L は、式(2)

## 【化 1】



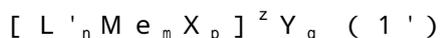
[ 式中、

Q は、N 又は C R<sub>10</sub> を表わし、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及び R<sub>10</sub> は、互いに独立して、水素原子；未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は未置換の又は置換されたアリール基；シアノ基；ハロゲン原子；ニトロ基；-COOR<sub>11</sub> 又は -SO<sub>3</sub>R<sub>11</sub>（式中、R<sub>11</sub> は、各々の場合において、水素原子、カチオン、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は未置換の又は置換されたアリール基を表わす。）；-SR<sub>12</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>12</sub> 又は -OR<sub>12</sub>（式中、式中、R<sub>12</sub> は、各々の場合において、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は未置換の又は置換されたアリール基を表わす。）；-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>；-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>；-N（R<sub>12</sub>）-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-N〔（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>〕<sub>2</sub>；-N（R<sub>12</sub>）-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>、-N〔（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>〕<sub>2</sub>；-N（R<sub>12</sub>）-N-R<sub>13</sub>R<sub>14</sub> 又は -N（R<sub>12</sub>）-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>（式中、R<sub>12</sub> は、上記で定義した通りであり、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 及び R<sub>15</sub> は、互いに独立して、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は未置換の又は置換されたアリール基を表わすか、又は R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、それらを結合する窒素原子と一緒に、更なるヘテロ原子を含み得る、未置換の又は置換された 5 -、6 - 又は 7 員環を形成する。）を表わす。] で表わされる配位子を表わす。} で表わされる少なくとも 1 種の金属錯体化合物の、酸化反応のための触媒としての使用。

## 【請求項 2】

式 (1')



{ 式中、Me は、マンガン、チタン、鉄、コバルト、ニッケル又は銅を表わし、

X は、配位基又は架橋基を表わし、

n 及び m は、互いに独立して、1 ないし 8 の値を有する整数を表わし、

p は、0 ないし 32 の値を有する整数を表わし、

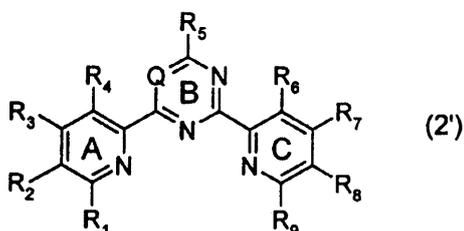
z は、金属錯体の電荷を表わし、

Y は、対イオンを表わし、

q = z / (Y の電荷)、及び、

L' は、式 (2')

## 【化 2】



[ 式中、

Q は、N 又は C R<sub>10</sub> を表わし、

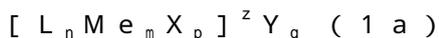
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及び R<sub>10</sub> は、互いに独立して、水素原子；未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は未置換の又は置換されたアリール基；シアノ基；ハロゲン原子；ニトロ基；-COOR<sub>11</sub> 又は -SO<sub>3</sub>R<sub>11</sub>（式中、R<sub>11</sub> は、各々の場合において、水素原子、カチオン、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わす。）；-SR<sub>12</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>12</sub> 又は -OR<sub>12</sub>（式中、式中、R<sub>12</sub> は、各々の場合において、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は未置換の又は置換されたアリール基を表わす。）；-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>；-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>；-N(R<sub>12</sub>)-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-N〔（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>〕<sub>2</sub>；-N(R<sub>12</sub>)-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>、-N〔（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>〕<sub>2</sub>；-N(R<sub>12</sub>)-N-R<sub>13</sub>R<sub>14</sub> 又は -N(R<sub>12</sub>)-N<sup>+</sup>R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>（式中、R<sub>12</sub> は、上記で定義した通りであり、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 及び R<sub>15</sub> は、互いに独立して、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基又は未置換の又は置換されたアリール基を表わすか、又は R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、それらを結合する窒素原子と一緒に、更なるヘテロ原子を含み得る、未置換の又は置換された 5 -、6 - 又は 7 員環を形成する。）を表わすが、但し、置換基 R<sub>1</sub> ないし R<sub>10</sub> の少なくとも 1 つは、3 つの環、A、B 及び / 又は C の 1 つに直接結合していない四級化窒素原子を含む。〕で表わされる配位子を表わす。} で表わされる少なくとも 1 種の金属錯体化合物の、酸化反応のための触媒としての使用を含む、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

酸化が、分子酸素及び / 又は空気を使用して行われる、請求項 1 又は 2 に記載の使用。

【請求項 4】

式 (1 a)

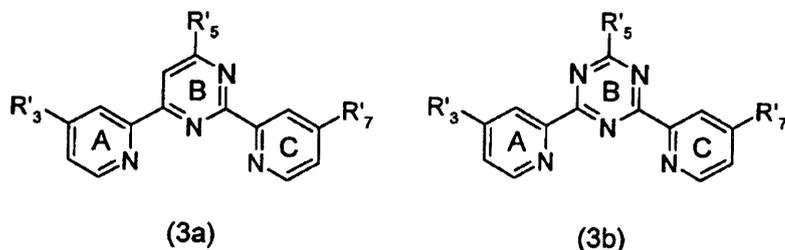


（式中、全ての置換基は、請求項 1 に定義した通りである。）で表わされる金属錯体化合物。

【請求項 5】

L が、式 (3 a) 及び / 又は (3 b)

【化 3】



〔式中、

R'<sub>5</sub> は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基；ヒドロキシ基；アルキル部分をヒドロキシ基で置換された N - モノ - 又は N, N - ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基；又は -NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-N(R<sub>12</sub>)-（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>；-N〔（炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン）-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>〕<sub>2</sub>；又は -N(R<sub>12</sub>)-N-R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>（式中、R<sub>12</sub> は、水素原子；炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、又は未置換のフェニル基、又は（アルキル部分をヒドロキシ基で置換された）N - モノ - もしくは N, N - ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基で、N - フェニルアミノ基で、N - ナフチルアミノ基で、フ

エニル基で、フェノキシ基で又はナフチルオキシ基で置換されたフェニル基を表わし、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、互いに独立して、水素原子、未置換の又はヒドロキシ基で置換された炭素原子数1ないし12のアルキル基、未置換のフェニル基又は上記したように置換されたフェニル基を表わすか、又は、

$R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、それらを結合する窒素原子と一緒に、未置換の又は少なくとも1つの未置換の炭素原子数1ないし4のアルキル基及び/又は置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン又はアゼパン環、特にピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン又はアゼパン環を形成する。)を表わし、

$R'_{13}$ 及び $R'_{14}$ は、互いに独立して、水素原子；炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、ヒドロキシ基；アルキル部分をヒドロキシ基で置換されたN-モノ-又はN,N-ジ-炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基；又は $-NR_{13}R_{14}$ ； $-$ (炭素原子数1ないし6のアルキレン) $-NR_{13}R_{14}$ ； $-N(R_{12})-$ (炭素原子数1ないし6のアルキレン) $-NR_{13}R_{14}$ ； $-N[($ 炭素原子数1ないし6のアルキレン) $-NR_{13}R_{14}]_2$ ；又は $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ (式中、 $R_{12}$ は、水素原子；炭素原子数1ないし12のアルキル基、又は未置換の、又は(アルキル部分をヒドロキシ基で置換された)N-モノ-もしくはN,N-ジ-炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基で、N-フェニルアミノ基で、N-ナフチルアミノ基で、フェニル基で、フェノキシ基で又はナフチルオキシ基で置換されたフェニル基を表わし、

$R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、互いに独立して、水素原子、未置換の又はヒドロキシ基で置換された炭素原子数1ないし12のアルキル基、未置換のフェニル基又は上記したように置換されたフェニル基を表わすか、又は、

$R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、それらを結合する窒素原子と一緒に、未置換の又は少なくとも1つの未置換の炭素原子数1ないし4のアルキル基及び/又は置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基で置換されたピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン又はアゼパン環、特にピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン又はアゼパン環を形成する。)を表わす。]で表わされる化合物を表わす、請求項4記載の式(1a)で表わされる金属錯体化合物。

【請求項6】

式(1'a)

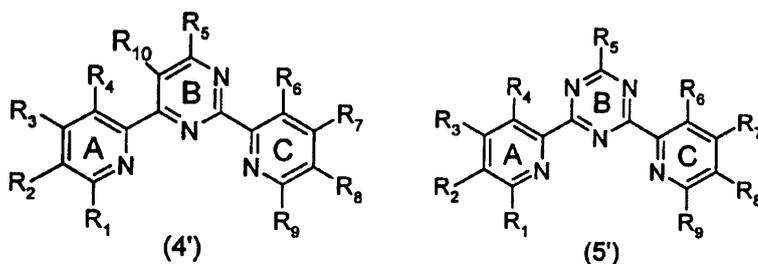


(式中、全ての置換基は請求項2で定義した通りである。)で表わされる金属錯体化合物。

【請求項7】

式(4')又は(5')

【化4】



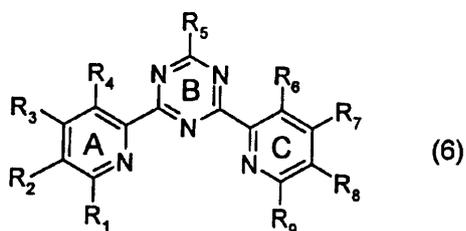
[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 及び $R_{10}$ は、互いに独立して、水素原子；未置換の又は置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基；シアノ基；ハロゲン原子；ニトロ基； $-COOR_{11}$ 又は $-SO_3R_{11}$ (式中、 $R_{11}$ は、各々の場合において、水素原子、カチオン、又は、未置換の又は置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わす。)； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 又は $-OR_{12}$ (式中、式中、 $R_{12}$ は、各

々の場合において、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わす。) ; - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ; - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ; - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ; - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ; - N ( R<sub>12</sub> ) - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ; - N [ (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ]<sub>2</sub> ; - N ( R<sub>12</sub> ) - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ; - N [ (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ]<sub>2</sub> ; - N ( R<sub>12</sub> ) - N - R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> 又は - N ( R<sub>12</sub> ) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> (式中、R<sub>12</sub> は、上記で定義した通りであり、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 及び R<sub>15</sub> は、互いに独立して、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わすか、又は R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、それらを結合する窒素原子と一緒にあって、更なるヘテロ原子を含み得る、未置換の又は置換された 5 -、6 - 又は 7 員環を形成する。) を表わすが、但し、置換基 R<sub>1</sub> ないし R<sub>10</sub> の少なくとも 1 つは、3 つの環、A、B 及び C 又は D の 1 つに直接結合していない四級化窒素原子を含む。] で表わされる請求項 2 又は 6 に記載の配位子 L'。

【請求項 8】

式 (6)

【化 5】



[ 式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は、互いに独立して、水素原子；未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基；シアノ基；ハロゲン原子；ニトロ基；- C O O R<sub>11</sub> 又は - S O<sub>3</sub> R<sub>11</sub> (式中、R<sub>11</sub> は、各々の場合において、水素原子、カチオン、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わす。) ; - S R<sub>12</sub>、- S O<sub>2</sub> R<sub>12</sub> 又は - O R<sub>12</sub> (式中、式中、R<sub>12</sub> は、各々の場合において、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わす。) ; - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ; - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ; - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ; - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ; - N ( R<sub>12</sub> ) - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ; - N [ (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> ]<sub>2</sub> ; - N ( R<sub>12</sub> ) - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ; - N [ (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> ]<sub>2</sub> ; - N ( R<sub>12</sub> ) - N - R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> 又は - N ( R<sub>12</sub> ) - N<sup>+</sup> R<sub>13</sub> R<sub>14</sub> R<sub>15</sub> (式中、R<sub>12</sub> は、上記で定義した通りであり、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 及び R<sub>15</sub> は、互いに独立して、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わすか、又は R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、それらを結合する窒素原子と一緒にあって、更なるヘテロ原子を含み得る、未置換の又は置換された 5 -、6 - 又は 7 員環を形成する。) を表わし、R<sub>3</sub> は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基で、ヒドロキシ基で、スルホ基で、スルファト基で、ハロゲン原子で、シアノ基で、ニトロ基で、カルボキシ基で、アミノ基で、未置換の又はアルキル部分をヒドロキシ基で置換された N - モノ - 又は N, N - ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基で、N - フェニルアミノ基で、N - ナフチルアミノ基で、フェニル基で、フェノキシ基で又はナフチルオキシ基で、置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基で、又は、置換された又は

未置換のアリール基で置換されたフェニル基； $-CH_3$ ；炭素原子数3ないし18のアルキル基；シアノ基；ハロゲン原子；ニトロ基； $-COOR_{11}$ 又は $-SO_3R_{11}$ （式中、 $R_{11}$ は、各々の場合において、水素原子、カチオン、又は、未置換の又は置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わす。）； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 又は $-OR_{12}$ （式中、 $R_{12}$ は、各々の場合において、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わす。）； $-NR_{13}R_{14}$ ； $-$ （炭素原子数1ないし6のアルキレン） $-NR_{13}R_{14}$ ； $-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-$ （炭素原子数1ないし6のアルキレン） $-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{12})-$ （炭素原子数1ないし6のアルキレン） $-NR_{13}R_{14}$ ； $-N[$ （炭素原子数1ないし6のアルキレン） $-NR_{13}R_{14}]_2$ ； $-N(R_{12})-$ （炭素原子数1ないし6のアルキレン） $-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N[$ （炭素原子数1ないし6のアルキレン） $-N^+R_{13}R_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ ；又は $-N(R_{12})-N^+R_{13}R_{14}R_{15}$ （式中、 $R_{12}$ は、上記で定義した通りであり、かつ、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及び $R_{15}$ は、互いに独立して、水素原子、又は、未置換の又は置換された炭素原子数1ないし18のアルキル基、又は、置換された又は未置換のアリール基を表わすか、又は $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、それらを結合する窒素原子と一緒にあって、更なるヘテロ原子を含み得る、未置換の又は置換された5 -、6 - 又は7員環を形成する。）を表わす。]で表わされる請求項1、4及び5のいずれか1項に記載の配位子L。

【請求項9】

I) 0ないし50%のA)アニオン性界面活性剤及び/又はB)非イオン性界面活性剤、  
 II) 0ないし70%のC)ビルダー物質、  
 III) 1ないし99%のD)ペルオキシド、  
 IV) E)洗淨剤、清淨剤、消毒剤又は漂白剤を液に0.5ないし20g/L添加した場合、0.5ないし50mg/液1L、好ましくは1ないし30mg/液1Lの濃度となる量の請求項4ないし6のいずれか1項に記載の式(1)及び/又は(1')で表わされる少なくとも1種の金属錯体化合物、及び  
 V) 100%までの水  
 からなり、各々の場合における%は、組成物の総量に基づく質量%である洗淨剤、清淨剤、消毒剤又は漂白剤組成物。

【請求項10】

a) 1ないし99質量%の請求項4ないし6のいずれか1項に記載の式(1)及び/又は(1')で表わされるの金属錯体化合物、  
 b) 1ないし99質量%の結合剤、  
 c) 0ないし20質量%のカプセル化材料、  
 d) 0ないし20質量%の更なる添加剤、及び  
 e) 0ないし20質量%の水  
 からなる固体配合物。