



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01J 31/04 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

C07D 213/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0126531

(43) 공개일자 2006년12월07일

(21) 출원번호 10-2006-7013458

(22) 출원일자 2006년07월04일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년07월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/050000

(87) 국제공개번호 WO 2005/068074

국제출원일자 2005년01월03일

국제공개일자 2005년07월28일

(30) 우선권주장 04100078.7 2004년01월12일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자 비프레흐트 토르스텐
독일 79650 슈오프하임 레마커 52
하인츠 우베
독일 66740 자르로우이스 레빈켈 21
지아 준타오
중국 상하이 200233 카오헤이징 하이테크 파크 티안 조우 로드 99
쉬링로프 군터
스위스 체하-4125 리헨 뢰티링 23
뎁스 마리 조제
프랑스 에프-68130 비터스도르프 뢰 제안-자끄 헤너 49

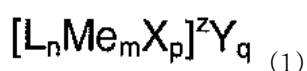
(74) 대리인 백덕열

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 유기 퍼옥시 산 및/또는 유기 퍼옥시 산의 전구체 및 H₂O₂ 와의 산화를 위한 촉매로서 피리딘 피리미딘 또는 S-트리아진 유도 리간드를 포함하는 금속 착물 화합물의 용도

(57) 요약

본 발명은 유기 퍼옥시 산 및/또는 유기 퍼옥시 산의 전구체 및 H₂O₂ 및/또는 H₂O₂ 전구체와의 산화 반응에 대한 촉매로서 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물의 용도뿐만 아니라 신규한 세제 조성물에 관한 것이다:

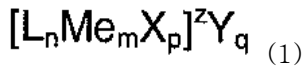


식 중에서, 모든 치환기는 청구범위에 정의된 바와 같음.

특허청구의 범위

청구항 1.

유기 퍼옥시산 및/또는 유기 퍼옥시산 전구체 및 H_2O_2 및/또는 H_2O_2 전구체와의 산화 반응에 대한 촉매로서 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물의 용도:



식 중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

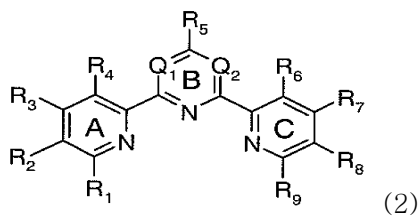
p는 0 내지 32의 정수이며,

z는 금속 착물의 전하이고,

Y는 대이온(counter ion)이며,

q는 z/(Y의 전하) 이고, 또

L은 하기 화학식(2)



의 리간드이며,

상기 식에서,

Q_1 은 N 또는 CR_{10} 이고,

Q_2 는 N 또는 CR_{11} 이며,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ 및 R_{11} 은 각각 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; $-COOR_{12}$ 또는 $-SO_3R_{12}$ (이때, R_{12} 는 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); $-SR_{13}$; $-SO_2R_{13}$ 또는 $-OR_{13}$ (이때, R_{13} 은 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{알킬렌})-NR_{14}R_{15}$; $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$; -

$(C_1-C_6\text{알킬렌})-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{알킬렌})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{알킬렌})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{알킬렌})-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6\text{알킬렌})-N^+R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 또는 $-N(R_{13})-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ (이때, R_{13} 은 상기 정의한 바와 같고, 또 R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는 R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하는 질소 원자와 함께 비치환 또는 치환되고 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, Me이 산화상태 II, III, IV 또는 V의 망간인 용도.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, X는 CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $R_{17}COO^-$; $R_{17}O^-$, $LMeO^-$ 또는 $LMeOO^-$ 이고, 이때 R_{17} 은 수소 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 아릴이며, 또 L 및 Me는 제1항에 정의한 바와 같은 용도.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, Y는 $R_{17}COO^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $R_{17}SO_3^-$, $R_{17}SO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- 또는 I^- 이고, 이때 R_{17} 은 수소 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 아릴인 용도.

청구항 5.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, n은 1 내지 4의 정수, 특히 1 또는 2인 용도.

청구항 6.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, m은 1 또는 2의 정수, 특히 1인 용도.

청구항 7.

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, p는 0 내지 4의 정수, 특히 2인 용도.

청구항 8.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, z는 8- 내지 8+의 정수인 용도.

청구항 9.

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

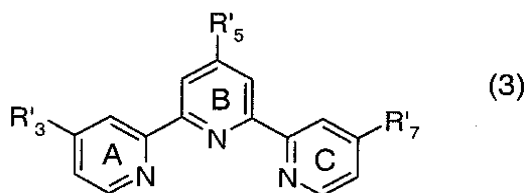
R_5 는 C_1 - C_{12} 알킬; 비치환 또는 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 술폰, 히드록시, 아미노, 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐; 시아노; 할로젠; 니트로; $-COOR_{12}$ 또는 $-SO_3R_{12}$ 이때 R_{12} 는 각각 수소, 양이온, C_1 - C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐임; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ 또는 $-OR_{13}$ 이때 R_{13} 은 각각 수소, C_1 - C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐임; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ 이때 R_{13} 은 상기 정의한 바와 같고 또 R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1 - C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐이거나, 또는 R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하고 있는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 C_1 - C_4 알킬 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성함; $-NR_{14}R_{15}$ 또는 $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ 이때 R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 각각 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1 - C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하고 있는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 C_1 - C_4 알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성함; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬- $N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ 이때 R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 각각 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1 - C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하고 있는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 C_1 - C_4 알킬에 의해 또는 1 이상의 비치환 C_1 - C_4 알콕시 및/또는 치환된 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 상기 질소 원소는 4급화될 수 있음; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬- $-NR_{14}R_{15}$ 이고, 이때 R_{14} 및 R_{15} 는 상기 의미 중의 하나를 가질 수 있는 용도.

청구항 10.

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, L이 하기 화학식(3)을 갖는 용도:



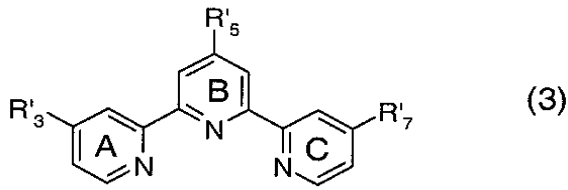
식 중에서,

R'_3 및 R'_7 는 각각 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_4 알콕시; 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노, 이때 질소 원자, 특히 3개의 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 결합되지 않은 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1 이상의 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이고, 이때 아미노 기는 4급화될 수 있으며,

R'_5 는 C_1 - C_4 알콕시; 히드록시; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노, 이때 질소 원자, 특히 3개의 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 결합되지 않은 질소원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1 이상의 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노 기는 4급화될 수 있음.

청구항 11.

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, L이 하기 화학식(3)을 갖는 용도:



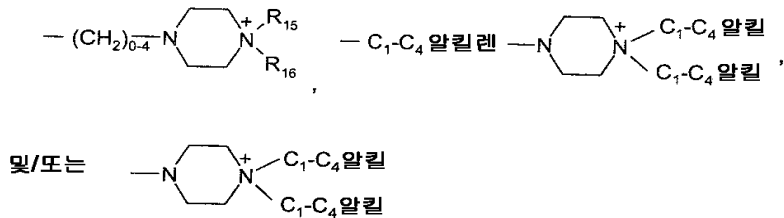
식 중에서,

R'₃ 및 R'₇은 각각 서로 독립적으로 수소; C₁-C₄알콕시; 히드록시; 비치환되거나 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노이며, 이때 질소 원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 1 이상의 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1 이상의 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노기는 4급화될 수 있고,

R'₅는 C₁-C₄알콕시; 히드록시; 비치환되거나 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노이고, 이때 질소 원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환되거나 또는 1 이상의 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노기는 4급화될 수 있으며,

단,

(i) 치환기 R'₃, R'₅ 및 R'₇중의 1 이상은 라디칼

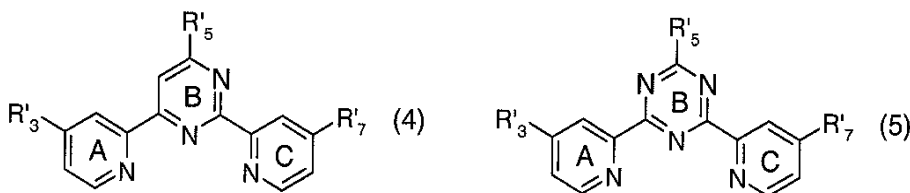


중의 하나이고, 이때 R₁₅ 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아틸이고 또

상기 비측쇄 또는 측쇄 알킬렌기는 비치환 또는 치환될 수 있고, 또 측쇄 또는 비측쇄 C₁-C₄알킬기는 비치환 또는 치환될 수 있으며 또 피페라진 고리는 비치환 또는 치환될 수 있음.

청구항 12.

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, L이 하기 화학식(4) 및/또는 (5)를 갖는 용도:



식 중에서,

R'_5 는 C_1 - C_4 알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC_1 - C_2 알킬, OH 또는 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 페닐; 비치환되거나 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노; 또는 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}]_2$; 또는 $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 이며;

R_{13} 은 수소; C_1 - C_{12} 알킬 또는 비치환 페닐 또는 (경우에 따라 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R_{14} 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1 - C_{12} 알킬; 비치환된 페닐 또는 상기 지시된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하는 질소원자와 함께 비치환되거나 또는 1 이상의 치환된 C_1 - C_4 알킬 및/또는 치환된 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 또

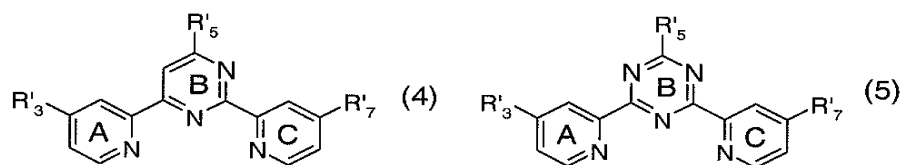
R'_3 및 R'_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_4 알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC_1 - C_2 알킬, OH 또는 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 페닐; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노; 또는 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}]_2$; 또는 $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 이며, 이때 R_{13} 은 수소; C_1 - C_{12} 알킬 또는 비치환 페닐 또는 (경우에 따라 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R_{14} 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1 - C_{12} 알킬; 비치환된 페닐 또는 상기 지시된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하는 질소원자와 함께 비치환되거나 또는 1 이상의 치환된 C_1 - C_4 알킬 및/또는 치환된 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성함.

청구항 13.

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, L이 하기 화학식(4) 및/또는 (5)를 갖는 용도:



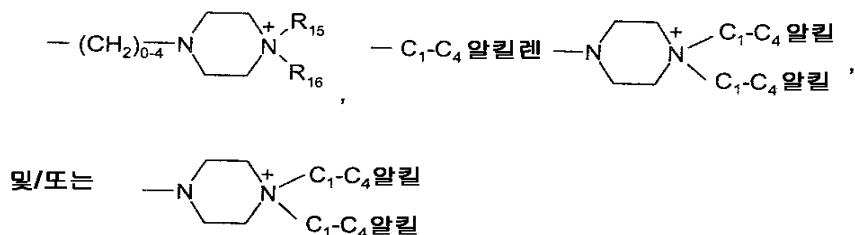
식 중에서,

R'_3 및 R'_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_4 알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC_1 - C_2 알킬, OH 또는 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 페닐; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노, 이때 질소 원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1 이상의 C_1 - C_4 알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노 기는 4급화될 수 있으며,

R'₅는 C₁-C₄알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC₁-C₂알킬, OH 또는 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 페닐; 비치환 또는 알킬 잔기에 서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노이고, 이때 질소원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환된 또는 1 이상의 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노기는 4급화될 수 있으며,

단 (i) 치환기 R'₃, R'₅ 및 R'₇ 중의 1 이상은

라디칼



중의 하나이고, 이때 R₁₅ 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고 또 상기 비측쇄 또는 측쇄 알킬렌기는 비치환 또는 치환될 수 있고, 또 측쇄 또는 비측쇄 C₁-C₄알킬기는 비치환 또는 치환될 수 있으며 또 피페라진 고리는 비치환 또는 치환될 수 있음.

청구항 14.

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬 사슬에 1 내지 20개 탄소원자를 갖는 1 이상의 모노- 또는 폴리-퍼옥시 산 및/또는 그의 상응하는 전구체 및 H₂O₂가 사용되는 용도.

청구항 15.

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 하기 화학식 $\text{R}_{18}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{OM}$ 의 유기 퍼옥시 산이 사용되는 용도:
식중에서,

M은 수소 또는 양이온을 의미하고,

R₁₈은 비치환 C₁-C₁₈알킬; 치환된 C₁-C₁₈알킬; 비치환된 아릴; 치환된 아릴; -(C₁-C₆알킬렌)-아릴, 이때 알킬렌 및/또는 알킬기는 치환될 수 있음; 및 프탈이미도 C₁-C₈알킬렌이며, 이때 프탈이미도 및/또는 알킬렌기는 치환될 수 있음.

청구항 16.

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, CH₃COOOH 또는 ε-프탈이미도 퍼옥시 헥산산 또는 그의 알칼리 염이 사용되는 용도.

청구항 17.

제 1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼옥시산의 전구체인 TAED 및/또는 NOBS 및 과탄산나트륨 및/또는 과탄산나트륨이 사용되는 용도.

청구항 18.

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서, 식물 물질 상의 오염 또는 얼룩을 표백시키기 위한, 또는 이염성 염료의 재침착을 방지하기 위한, 또는 경질 표면을 세정하기 위한 용도.

청구항 19.

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(1)의 금속 착물 화합물이 제지시 표백하기 위한 퍼옥소 산 또는 이들의 전구체를 사용한 반응에 대한 촉매로 사용되는 용도.

청구항 20.

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(1)의 금속 착물 화합물이 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 사용되는 용도.

청구항 21.

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(1)의 금속 착물 화합물이 자동 식기세척기용 제제에 사용되는 용도.

청구항 22.

제 20항에 있어서, 화학식(1)의 금속 착물 화합물이 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에서 그 자리에서 형성되는 용도.

청구항 23.

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더(builder) 물질,

III) 1 내지 99중량%, 바람직하게는 1 내지 50중량%의 D) 제14항, 제15항, 제16항 및 제17항에 정의된 바와 같은, 1 이상의 퍼옥시 산 및/또는 과산화수소 및/또는 과산화수소 전구체와 조합될 수 있는 1 이상의 퍼옥시 산 전구체,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 부가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 갖는 양의 E) 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물 화합물, 및

V) 100중량%를 이루는 물을 함유하며, 상기 %는 조성물의 전체 중량을 기준한 중량%인, 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물.

청구항 24.

- a) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 40중량%, 특히 1 내지 30 중량%의 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 1 이상의 화학식(1)의 금속 착물 화합물 및 제14항, 제15항, 제16항 또는 제17항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 1 이상의 유기 퍼옥시산 및/또는 1 이상의 유기 퍼옥시산의 전구체 및 H_2O_2 ,
- b) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 10 내지 99중량%, 특히 20 내지 80 중량%의 1 이상의 결합제,
- c) 0 내지 20중량%, 특히 1 내지 20 중량%의 1 이상의 캡슐화 물질,
- d) 0 내지 20 중량%의 1 이상의 추가의 첨가제, 및
- e) 0 내지 20 중량%의 물을 함유하는 고체 제제.

청구항 25.

제 24항에 있어서, 과립 형태인 고체 제제.

명세서**기술분야**

본 발명은 산화제인 유기 퍼옥시 산 및/또는 유기 퍼옥시 산의 전구체 및 H_2O_2 및/또는 H_2O_2 의 전구체와의 산화 촉매로서 특정 금속 착물 화합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 금속 착물 화합물 및 유기 퍼옥시 산 및/또는 유기 퍼옥시 산의 전구체를 포함하는 제제에도 관한 것이다.

배경기술

금속 착물 화합물은 예컨대 식물 물질의 처리에서 섬유나 염색에 어떠한 인식가능한 손상을 유발하지 않으면서 퍼옥시 산의 작용을 향상시키기 위해 사용된다.

전통적으로, 퍼옥사이드-함유 표백제는 세탁 및 세정 공정에서 사용되어 왔다. 이들은 90°C 이상의 액체 온도에서 탁월한 작용을 나타내지만, 더 낮은 온도에서는 그 작용이 눈에 띄게 감소된다. 현재, 퍼옥시 산 전구체는 퍼옥사이드-함유 표백제를 활성화하기 위해 사용된다. 테트라아세틸 에틸렌디아민(TAED)은 유럽 세탁제 계에서 활성화제로서 주로 사용되고 있다. 한편, 미국 세탁제계는 나트륨 노나노일벤조설포네이트 (Na-NOBS)를 주로 기초로 하고 있다. 활성화제 계는 일반적으로 효과적이지만, 현재 통상적인 활성화제의 표백 작용은 특정의 바람직한 세탁 조건에서(예컨대 저온, 짧은 세탁 주기) 부적합하다.

표백 활성화제 이외에, 일부 전이 금속 착물이 과산화수소를 활성화할 수 있어서 표백 공정을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.

효과적인 표백 작용을 갖는 H_2O_2 활성화 면에서, 다양한 리간드, 특히 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 및 경우에 따라 산소-함유 브릿지 리간드를 갖는 망간 착물의 단핵성 및 다핵성 변형체가 아주 효과적인 것으로 간주되고 있다. 이러한 촉매는 실제 조건하에서 적합한 안정성을 가지며 Mn^{n+} 와 함께 생태학적으로 허용되는 금속 양이온을 함유하지만, 이들의 사용은 불행히도 염료 및 섬유에 대한 상당한 손상과 관련되어 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명에서는, 놀랍게도, 특정의 금속 착물이, 퍼옥시 산 및/또는 퍼옥시 산 전구체를 다양한 적용 분야에 사용하는 산화 공정에서 촉매로서 작용할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이들 화합물의 이점은 이들이 퍼옥시 산 또는 퍼옥시의 전구체 및 H_2O_2 및/또는 H_2O_2 전구체로 구성된 본 발명의 표백제 계의 표백 성능을 상당히 향상시킬 수 있는 점이다. 또한 이들의 촉매 작용으로 인하여, 소량의 촉매만으로도 성능 향상을 얻을 수 있다.

본 발명은 유기 퍼옥시 산 및/또는 유기 퍼옥시 산의 전구체 및 H_2O_2 및/또는 H_2O_2 전구체와의 산화 반응에 대한 촉매로서 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물의 용도에 관한 것이다:

화학식 1



식 중에서,

Me는 망간, 티탄, 철, 코발트, 니켈 또는 구리이고,

X는 배위 라디칼 또는 브릿징 라디칼이며,

n 및 m은 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

p는 0 내지 32의 정수이며,

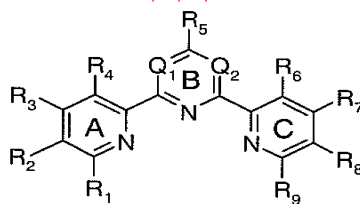
z는 금속 착물의 전하이고,

Y는 대이온(counter ion)이며,

q는 z/(Y의 전하) 이고, 또

L은 하기 화학식(2)

화학식 2



의 리간드이며,

상기 식에서,

Q_1 은 N 또는 CR_{10} 이고,

Q_2 는 N 또는 CR_{11} 이며,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴; 시아노; 할로젠; 니트로; $-COOR_{12}$ 또는 $-SO_3R_{12}$ (이때, R_{12} 는 각각 수소, 양이온 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); $-SR_{13}$; $-SO_2R_{13}$ 또는 $-OR_{13}$ (이때, R_{13} 은 각각 수소 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴임); $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{알킬렌})-NR_{14}R_{15}$; $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$; $-(C_1-C_6$

알킬렌)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -N(R₁₃)-(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆알킬렌)-NR₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₃)-(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -N[(C₁-C₆알킬렌)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆]₂; -N(R₁₃)-N-R₁₄R₁₅ 또는 -N(R₁₃)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆ (이때, R₁₃은 상기 정의한 바와 같고, 또 R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이거나, 또는 R₁₄ 및 R₁₅는 이들을 결합하는 질소 원자와 함께 비치환 또는 치환되고 추가의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성함)이다.

알킬 기, 아릴 기, 알킬렌 기 또는 6-, 6- 또는 7-원 고리에 대한 적합한 치환기는 특히 C₁-C₄알킬; C₁-C₄알콕시; 히드록시; 술포; 술포토; 할로젠; 시아노; 니트로; 카르복시; 아미노; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노; N-페닐아미노; N-나프틸아미노; 페닐; 페녹시 또는 나프틸옥시이다.

일반적으로, 할로젠은 바람직하게는 염소, 브롬 또는 플루오르이며, 염소가 특히 바람직하다.

Me에 적합한 금속 이온은 산화상태 II-V의 망간, 산화상태 III 및 IV의 티탄, 산화상태 I 내지 IV의 철, 산화상태 I 내지 III의 코발트, 산화상태 I 내지 III의 니켈 및 산화상태 I 내지 III의 구리를 포함하며, 특히 바람직한 것은 망간이고, 특히 산화상태 II 내지 IV, 보다 특히 산화상태 II의 망간이다. 티탄 IV, 철 II-IV, 코발트 II-III, 니켈 II-III 및 구리 II-III, 특히 철 II-IV이다.

라디칼 X로서는 예컨대 CH₃CN, H₂O, F⁻, Cl⁻, Br⁻, HOO⁻, O₂²⁻, O²⁻, R₁₇COO⁻; R₁₇O⁻, LMeO⁻ 또는 LMeOO⁻를 고려할 수 있고, 이때 R₁₇은 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴이고, 또 C₁-C₁₈알킬, 아릴, L 및 Me는 앞서 언급하고 후술하는 그 정의와 바람직한 의미가 적용된다. R₁₇은 특히 바람직하게는 수소, C₁-C₄알킬 또는 페닐이고, 특히 수소이다.

대이온 Y로서는 R₁₇COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, R₁₇SO₃⁻, R₁₇SO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻를 고려할 수 있으며, 이때 R₁₇은 수소 또는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 아릴이다. C₁-C₁₈알킬 또는 아릴로서 R₁₇은 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 정의 및 바람직한 의미를 갖는다. R₁₇은 특히 바람직하게는 수소, C₁-C₄알킬 또는 페닐, 특히 수소이다. 대이온 Y의 전하는 1- 또는 2-, 특히 1-이다.

n은 바람직하게는 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 1이다.

m은 바람직하게는 1 또는 2의 정수, 특히 1이다.

p는 바람직하게는 0 내지 4의 정수, 특히 2이다.

z는 바람직하게는 8- 내지 8+의 정수이고, 특히 4- 내지 4+, 특히 바람직하게는 0 내지 4+이다. z는 보다 특히 0이다.

q는 바람직하게는 0 내지 8의 정수, 특히 0 내지 4, 특히 바람직하게는 0이다.

C₁-C₁₈알킬 라디칼은 일반적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 또는 직쇄 또는 측쇄 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸과 같은 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼이다. 바람직하게는 C₁-C₁₂알킬 라디칼, 특히 C₁-C₈알킬 라디칼 및 바람직하게는 C₁-C₄알킬 라디칼이다. 상기 알킬 라디칼은 비치환되거나 또는 예컨대 히드록실, C₁-C₄알콕시, 술포 또는 술포토, 특히 히드록시에 의해 치환될 수 있다. 상응하는 비치환 알킬 라디칼이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 메틸 및 에틸, 특히 메틸이다.

일반적으로 고려할 수 있는 아릴 라디칼의 예는 비치환 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 술포, 히드록시, 아미노, 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노,

N-페닐아미노, N-나프틸아미노 (이때, 아미노기는 4급화될 수 있음), 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이다. 바람직한 치환기는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 페닐 또는 히드록시이다. 특히 바람직한 것은 상응하는 페닐 라디칼이다.

언급할 수 있는 C_1-C_6 알킬렌 기는 예컨대 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌 또는 n-부틸렌과 같은 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 라디칼을 포함한다. C_1-C_4 알킬렌 기가 바람직하다. 상술한 알킬렌 라디칼은 비치환되거나 또는 예컨대 히드록실 또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

양이온으로서 리튬, 칼륨 또는 특히 나트륨과 같은 알칼리 금속 양이온, 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리 토금속 양이온, 및 암모늄 양이온을 고려할 수 있다. 상응하는 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨이 바람직하다.

R_{12} 는 바람직하게는 수소, 양이온, C_1-C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기에 나타난 바와 같이 치환된 페닐이다. R_{12} 는 바람직하게는 수소, 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 또는 암모늄 양이온, C_1-C_4 알킬 또는 페닐이며, 특히 수소 또는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온 또는 암모늄 양이온이다.

R_{13} 은 바람직하게는 수소, C_1-C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기에 나타난 바와 같이 치환된 페닐이다. R_{13} 은 바람직하게는 수소, C_1-C_4 알킬 또는 페닐이며, 보다 특히 수소 또는 C_1-C_4 알킬, 바람직하게는 수소이다.

언급할 수 있는 화학식 $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ 의 라디칼은 $-N(CH_3)-NH_2$, 특히 $-NH-NH_2$ 이다. 언급할 수 있는 화학식 $-OR_{13}$ 의 라디칼은 히드록시 및 메톡시 및 특히 에톡시와 같은 C_1-C_4 알콕시이다.

R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하고 있는 질소원자와 함께 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성하면, 상기 고리는 바람직하게는 비치환되거나 또는 C_1-C_4 알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 상기 아미노 기는 4급화될 수 있으며, 이 경우 3개 고리 A, B 및/또는 C중의 하나에 직접 결합되지 않은 질소원자가 4급화된다.

피페라진 고리는 예컨대 피리딘 고리에 결합되지 않은 질소원자에서 1 또는 2개의 비치환 C_1-C_4 알킬 및/또는 치환된 C_1-C_4 알킬에 의해 치환될 수 있다. 또한 R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 바람직하게는 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기 나타난 바와 같이 치환된 페닐이다. 특히 바람직한 것은 수소, C_1-C_4 알킬 또는 비치환 또는 히드록시-치환된 페닐, 특히 수소이다. 언급할 수 있는 화학식 $-NR_{14}R_{15}$ 의 라디칼의 예는 $-NH_2$, $-NHCH_2CH_2OH$, $-N(CH_2CH_2OH)_2$, $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$ 및 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리 뿐만아니라 4-메틸-피페라진-1-일이다.

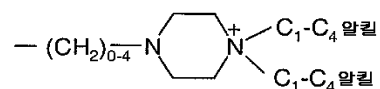
R_5 이 수소가 아닌 화학식(2)의 리간드 L이 바람직하다.

화학식(2)의 리간드 L이 바람직하며, 화학식(2) 중에서 R_5 은 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬; 비치환 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 술포, 히드록시, 아미노, 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐; 시아노; 할로젠; 니트로; $-COOR_{12}$ 또는 $-SO_3R_{12}$ 이때 R_{12} 는 각각 수소, 양이온, C_1-C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐임; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ 또는 $-OR_{13}$ 이때 R_{13} 은 각각 수소, C_1-C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐임; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ 이때 R_{13} 은 상기 정의한 바와 같고 또 R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐이거나, 또는 R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하고 있는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 C_1-C_4 알킬 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성함; $-NR_{14}R_{15}$ 또는 $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ 이때 R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 각각 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{12} 알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐이거나, 또는 R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하고 있는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 C_1-C_4 알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성함; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시

에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄ 알킬-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆ 이때 R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆은 각각 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 히드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬, 비치환 페닐 또는 상기와 같이 치환된 페닐이거나, 또는 R₁₄ 및 R₁₅는 이들을 결합하고 있는 질소원자와 합쳐져서 비치환 또는 1 이상의 C₁-C₄알킬에 의해 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알콕시 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 상기 질소 원소는 4급화될 수 있음; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄ 알킬-NR₁₄R₁₅ 이고, 이때 R₁₄ 및 R₁₅는 상기 의미 중의 하나를 가질 수 있다.

화학식(2)의 L 중의 R₅는 아주 특히 C₁-C₄알콕시; 히드록시; 비치환 또는 C₁-C₄알킬, C₁-C₄ 알콕시, 페닐 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 히드라진; 아미노; 비치환되거나 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노, 이때 질소 원자, 특히 3개의 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 결합되지 않은 질소원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1개 또는 2개의 비치환 C₁-C₄알킬 및/또는 치환된 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 질소 원자는 4급화될 수 있다.

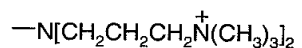
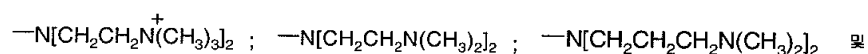
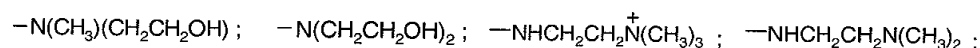
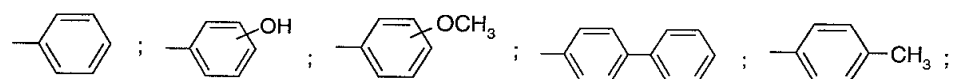
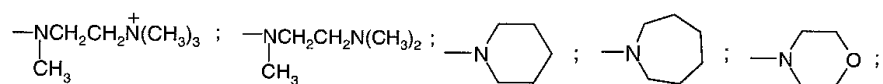
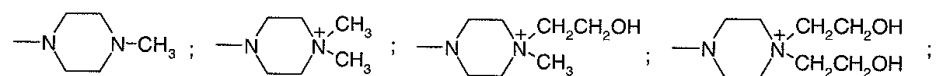
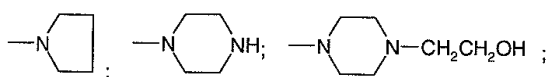
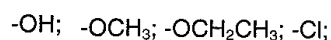
R₅로 언급될 수 있는 특히 바람직한 라디칼은



이며, 이때 고리 및 2개의 알킬기는 부가적으로 치환될 수 있다.

화학식(2)의 L 중의 라디칼 R₅로서 특히 중요한 것은 C₁-C₄알콕시; 히드록시; Cl; 비치환 페닐; C₁-C₆알킬, OC₁-C₄알킬, OH 또는 페닐에 의해 치환된 페닐; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디-C₁-C₄알킬아미노이고, 이때 질소 원자, 특히 3개의 고리 A, B 및/또는 C 중의 1개에 결합되지 않은 질소원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1 이상의 비치환 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노기는 4급화될 수 있다.

화학식(2)의 L 중의 라디칼 R₅의 예로서 다음을 언급할 수 있다:

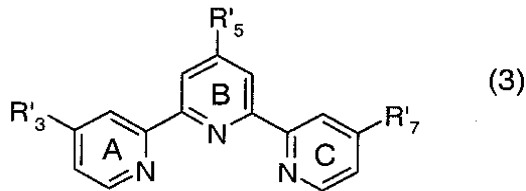


R₅에 대한 상기 바람직한 의미는 L중의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁에도 적용될 수 있지만, 이들 라디칼은 부가적으로 수소일 수 있다.

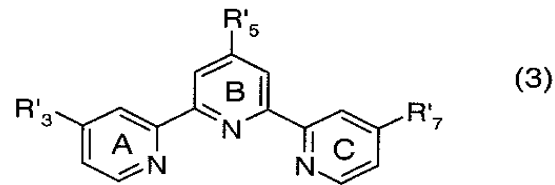
본 발명의 일례에 따르면, L중의 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ 및 R_{11} 은 수소이고 또 L중의 R_5 는 수소 이외의 라디칼일 수 있으며, 이들에 대해서는 상기 정의 및 바람직한 의미가 적용된다.

본 발명의 다른 일례에 따르면, L중의 $R_1, R_2, R_4, R_6, R_8, R_9, R_{10}$ 및 R_{11} 은 수소이고 또 L중의 R_3, R_5 및 R_7 은 수소 이외의 라디칼일 수 있으며, 이들에 대해서는 상기 정의 및 바람직한 의미가 적용된다.

바람직한 리간드 L은 하기 화학식(3)의 리간드이다:

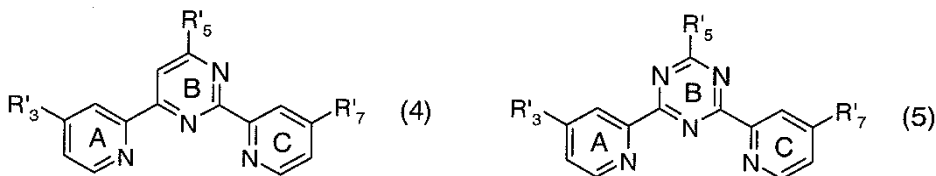


식 중에서, R'_3 및 R'_7 은 R_3 및 R_7 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 가지며 또 R'_5 는 R_5 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 갖는다. 바람직한 리간드 L은 하기 화학식(3)의 리간드이다:



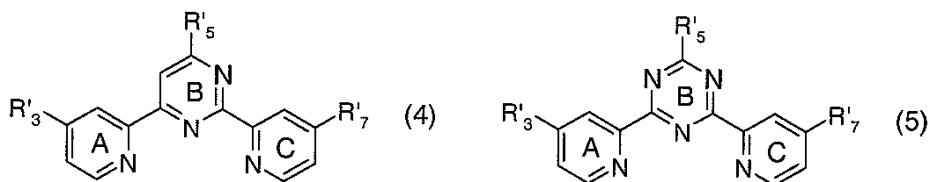
식 중에서, R'_3 및 R'_7 은 R_3 및 R_7 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 가지며 또 R'_5 는 R_5 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 가지며, 이때 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 1 이상의 질소원자는 4급화된다.

리간드 L로서 바람직한 것은 하기 화학식(4) 및/또는 (5)의 리간드이다:



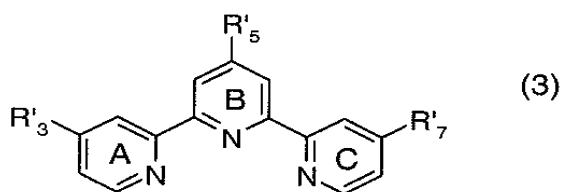
식 중에서, R'_3 및 R'_7 은 R_3 및 R_7 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 가지며 또 R'_5 는 R_5 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 갖는다.

리간드 L로서 또한 바람직한 것은 하기 화학식(4) 및/또는 (5)의 리간드이다:



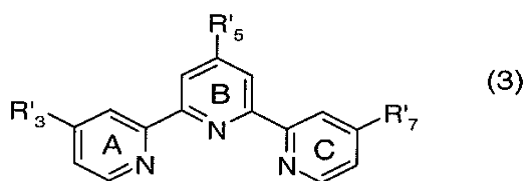
식 중에서, R'_3 및 R'_7 은 R_3 및 R_7 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 가지며 또 R'_5 는 R_5 에 대한 상기 정의 및 바람직한 의미를 가지며, 이때 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 1 이상의 질소원자는 4급화된다.

더욱 바람직한 리간드 L은 하기 화학식(3)의 리간드이다:



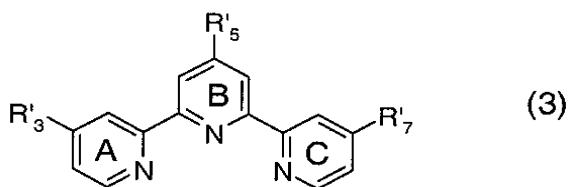
식 중에서, R'_3 , R'_5 및 R'_7 은 서로 독립적으로 C_1 - C_4 알콕시; 히드록시; 비치환되거나 또는 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시, 페닐 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 히드라진; 아미노; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노; 또는 비치환된 또는 C_1 - C_4 알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이다.

더욱 바람직한 리간드 L은 하기 화학식(3)의 리간드이다:



식 중에서, R'_3 , R'_5 및 R'_7 은 서로 독립적으로 C_1 - C_4 알콕시; 히드록시; 비치환되거나 또는 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시, 페닐 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 히드라진; 아미노; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노; 또는 비치환된 또는 C_1 - C_4 알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 또 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 1 이상의 질소 원자는 4급화된다.

더욱 더 바람직한 4급화된 질소원자를 포함하는 리간드는 하기 화학식(3)의 리간드이다:

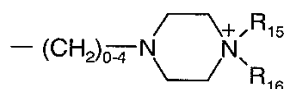


식 중에서, R'_3 및 R'_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_4 알콕시; 히드록시; 비치환되거나 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노이며, 이때 질소원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 1 이상의 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1 이상의 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노기는 4급화될 수 있고,

R'_5 는 C_1 - C_4 알콕시; 히드록시; 비치환되거나 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1 - C_4 알킬아미노이고, 이때 질소 원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환되거나 또는 1 이상의 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노기는 4급화될 수 있으며,

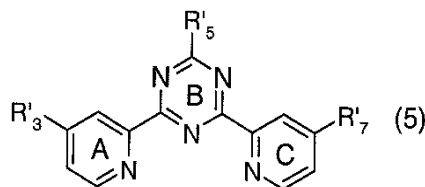
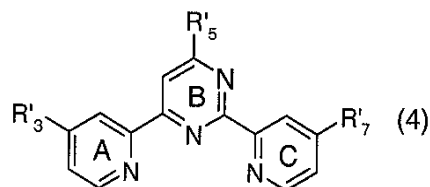
단,

(i) 치환기 R'_3 , R'_5 및 R'_7 중의 1 이상은 화학식



의 라디칼이고, 이때 R_{15} 및 R_{16} 은 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고 또 상기 비측쇄 또는 측쇄 알킬렌 기는 비치환 또는 치환될 수 있고, 또 측쇄 또는 비측쇄 C_1-C_4 알킬 기는 비치환 또는 치환될 수 있으며 또 피페라진 고리는 비치환 또는 치환될 수 있다.

리간드 L로서 특히 바람직한 것은 하기 화학식(4) 및/또는 (5)의 리간드이다:



식 중에서,

R'_5 는 C_1-C_4 알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC_1-C_2 알킬, OH 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 페닐; 비치환되거나 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노; 또는 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}]_2$; 또는 $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 이며;

R_{13} 은 수소; C_1-C_{12} 알킬 또는 비치환 페닐 또는 (경우에 따라 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R_{14} 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{12} 알킬; 비치환된 페닐 또는 상기 지시된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

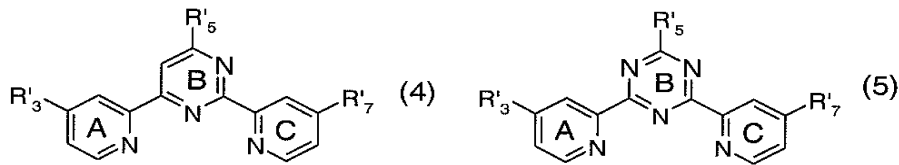
R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하는 질소원자와 함께 비치환되거나 또는 1 이상의 치환된 C_1-C_4 알킬 및/또는 치환된 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 또

R'_3 및 R'_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1-C_4 알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC_1-C_2 알킬, OH 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 페닐; 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노; 또는 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6$ 알킬렌)- $NR_{14}R_{15}]_2$; 또는 $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 이며, 이때 R_{13} 은 수소; C_1-C_{12} 알킬 또는 비치환 페닐 또는 (경우에 따라 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된) N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노-, N-페닐아미노-, N-나프틸아미노-, 페닐-, 페녹시- 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐이고, 또

R_{14} 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 수소; 비치환 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{12} 알킬; 비치환된 페닐 또는 상기 지시된 바와 같이 치환된 페닐이거나, 또는

R_{14} 및 R_{15} 는 이들을 결합하는 질소원자와 함께 비치환되거나 또는 1 이상의 치환된 C_1-C_4 알킬 및/또는 치환된 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성하며, 특히 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리를 형성함.

리간드 L로서 특히 바람직한 것은 하기 화학식(4) 및/또는 (5)의 리간드이다:

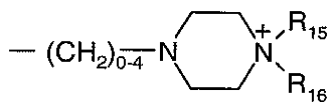


식 중에서,

R'_3 및 R'_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1-C_4 알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC_1-C_2 알킬, OH 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 페닐; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노, 이때 질소 원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환 또는 1 이상의 C_1-C_4 알킬-치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노 기는 4급화될 수 있으며,

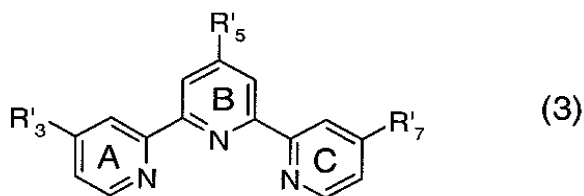
R'_5 는 C_1-C_4 알콕시; Cl; 히드록시; 페닐; OC_1-C_2 알킬, OH 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 페닐; 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노이고, 이때 질소원자, 특히 고리 A, B 및/또는 C 중의 하나에 직접 결합되지 않은 질소 원자는 4급화될 수 있음; 또는 비치환된 또는 1 이상의 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 또는 아제판 고리이며, 이때 아미노 기는 4급화될 수 있으며,

단 (i) 치환기 R'_3 , R'_5 및 R'_7 중의 1 이상은 라디칼



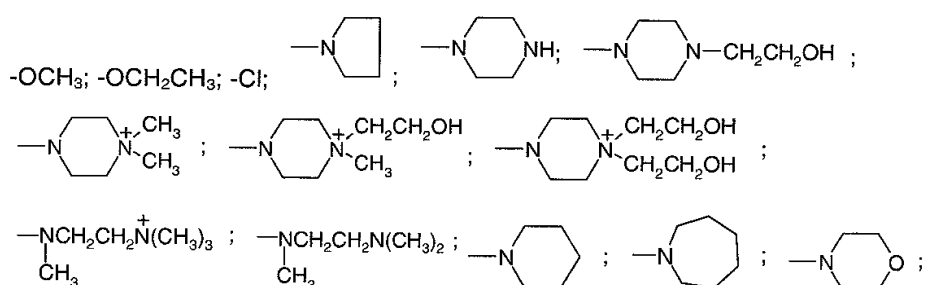
이며, 이때 R_{15} 및 R_{16} 은 서로 독립적으로 수소 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_4 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고 또 비측쇄 또는 측쇄 알킬렌 기는 비치환 또는 치환될 수 있으며, 또 측쇄 또는 비측쇄 C_1-C_4 알킬 기는 비치환 또는 치환될 수 있고 또 피페라진 고리는 비치환 또는 치환될 수 있다.

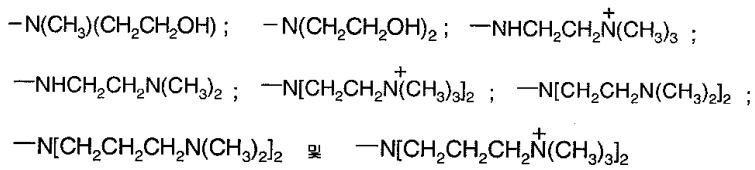
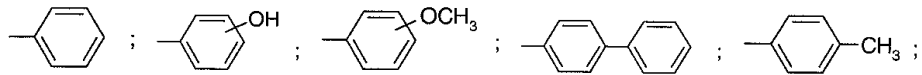
특히 바람직한 리간드 L은 하기 화학식(3)의 리간드이다:



식 중에서,

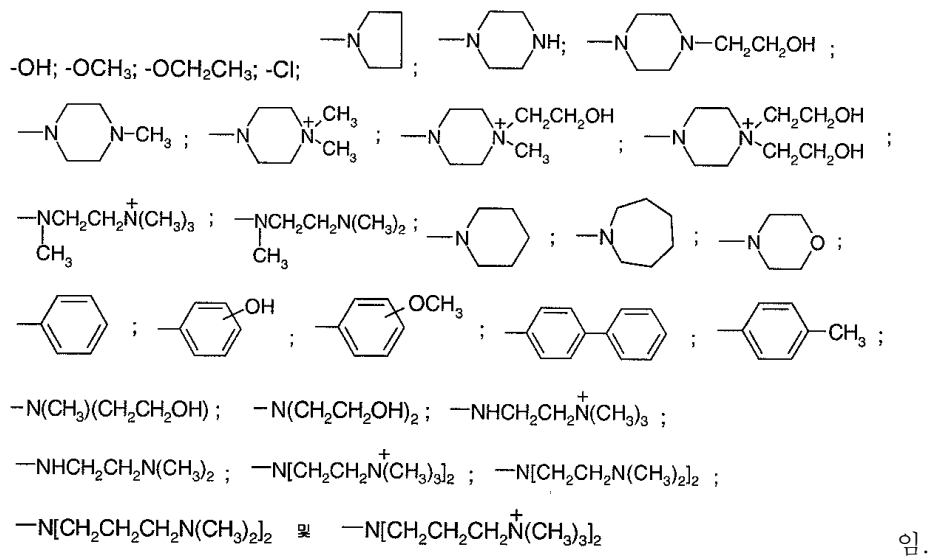
R'_3 및 R'_7 은 서로 독립적으로 수소; -OH;



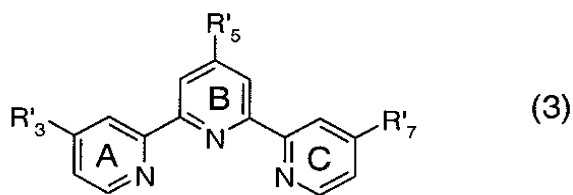


이고, 또

R'₅는

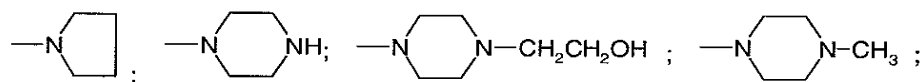


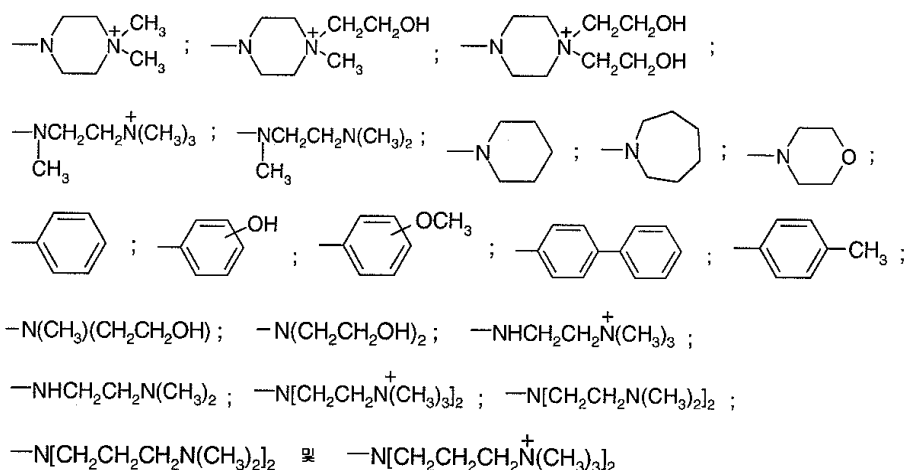
특히 바람직한 리간드 L은 하기 화학식(3)의 리간드이다:



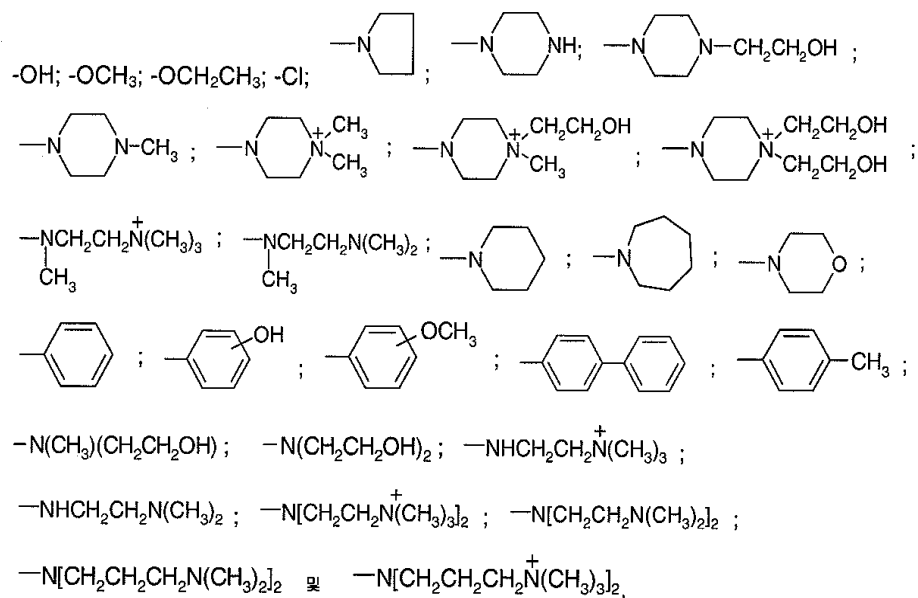
식 중에서,

R'₃ 및 R'₇은 서로 독립적으로 수소; $-\text{OH}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$; $-\text{Cl}$;





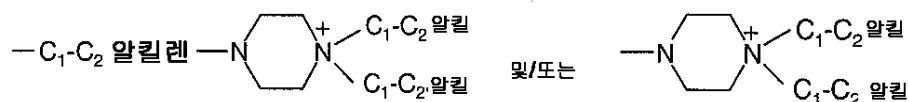
이고, 또

 $R'_5 \stackrel{\sim}{=} \mathbb{Z}$ 

이때,

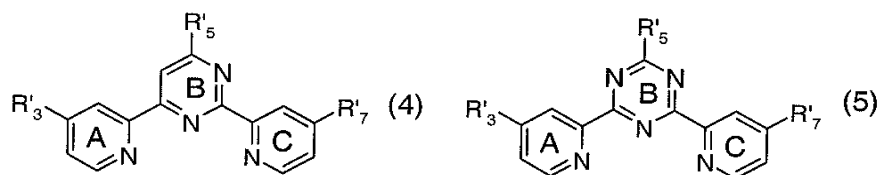
다

(i) 치환기 R'_3, R'_5 및 R'_7 중의 1 이상은 라디칼



중의 1 이상이고, 각 알킬렌 기, 각 알킬 기 및 각 피페라진 고리는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환될 수 있다.

특히 바람직한 리간드 L은 하기 화학식(4) 및/또는 (5)의 리간드이다:



식 중에서,

R'₃ 및 R'₇ 는 서로 독립적으로 수소;

-OH; -OCH₃; -OCH₂CH₃;

-Cl; ; ; ; ;

; ; ;

; ; ; ; ;

; ; ; ; ;

-N(CH₃)(CH₂CH₂OH) ; -N(CH₂CH₂OH)₂ ; -NHCH₂CH₂N⁺(CH₃)₃ ;

-NHCH₂CH₂N(CH₃)₂ ; -N[CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃]₂ ; -N[CH₂CH₂N(CH₃)₂]₂ ;

-N[CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂]₂ 및 -N[CH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃]₂

이고, 또

R'₅ 는

-OH; -OCH₃; -OCH₂CH₃; -Cl; ; ; ;

; ; ; ;

; ; ; ; ;

; ; ; ; ;

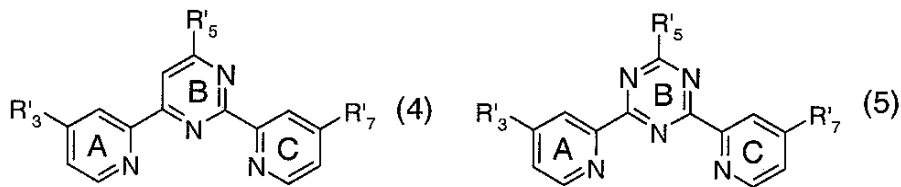
-N(CH₃)(CH₂CH₂OH) ; -N(CH₂CH₂OH)₂ ; -NHCH₂CH₂N⁺(CH₃)₃ ;

-NHCH₂CH₂N(CH₃)₂ ; -N[CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃]₂ ; -N[CH₂CH₂N(CH₃)₂]₂ ;

-N[CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂]₂ 및 -N[CH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃]₂

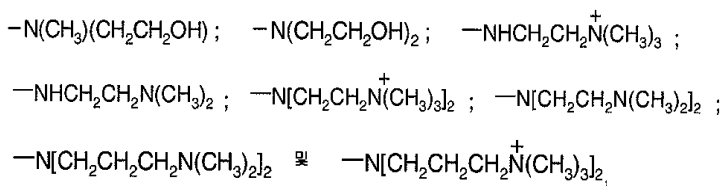
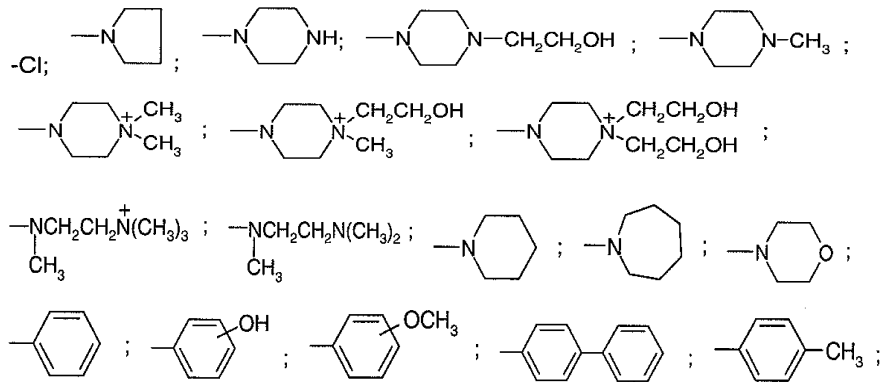
임.

특히 바람직한 리간드 L은 하기 화학식(4) 및/또는 (5)의 리간드이다:

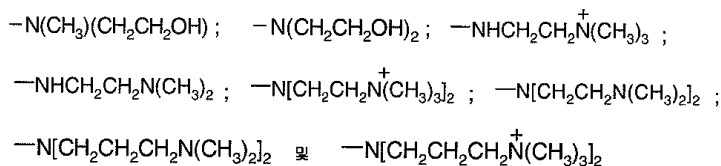
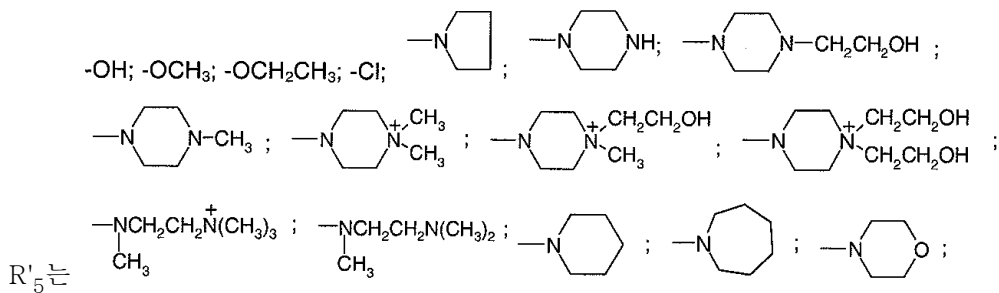


식 중에서,

R'₃ 및 R'₇ 는 서로 독립적으로 수소; -OH; -OCH₃; -OCH₂CH₃;



이 고, 또



이 고,

단, (i) 치환기 R'₃, R'₅ 및 R'₇ 중의 1 이상은 라디칼



중의 1 이상이고, 각 알킬렌 기, 각 알킬 기 및 각 피페라진 고리는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환될 수 있다.

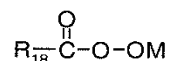
화학식(2)의 L로서 바람직한 것은 0 또는 1개의 4급화된 질소 원자가 존재하는 화합물이다.

화학식(2)의 L로서 또한 바람직한 것은 0, 2 또는 3개의 4급화된 질소 원자가 존재하는 화합물이다.

화학식(2)의 L로서 특히 바람직한 것은 4급화된 질소 원자중 어떤 것도 3개의 고리 A, B 및/또는 C의 하나에 직접 결합되지 않은 화합물이다.

유기 퍼옥시 산으로서는 공지된 퍼옥시 산이 사용될 수 있다. 예컨대, 알킬 사슬에 1 이상의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 20개 탄소원자를 갖는 모노- 또는 폴리-퍼옥시 산이다. 이들 산의 전구체도 가능하다.

하기 화학식



의 유기 퍼옥시 산도 바람직하다:

식중에서,

M은 수소 또는 양이온을 의미하고,

R_{18} 은 비치환 C_1-C_{18} 알킬; 치환된 C_1-C_{18} 알킬; 비치환된 아릴; 치환된 아릴; $-(C_1-C_6\text{알킬렌})$ -아릴, 이때 알킬렌 및/또는 알킬 기는 치환될 수 있음; 및 프탈이미도 C_1-C_8 알킬렌이며, 이때 프탈이미도 및/또는 알킬렌 기는 치환될 수 있다.

언급된 C_1-C_{18} 알킬 라디칼은 일반적으로 예컨대 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 또는 직쇄 또는 측쇄 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸이다.

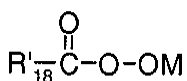
C_1-C_{12} 알킬 라디칼, 특히 C_1-C_8 알킬 라디칼 및 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 라디칼이 바람직하다. 언급된 알킬 라디칼은 비치환 또는 예컨대 히드록시, C_1-C_4 알콕시, 술포 또는 술파토에 의해 치환될 수 있다. 상응하는 비치환 알킬 라디칼이 바람직하다. 메틸 및 에틸, 특히 메틸이 아주 바람직하다.

일반적으로 고려할 수 있는 아릴 라디칼의 예는 비치환 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, 카르복시, 술포, 히드록시, 비치환 또는 알킬 잔기에서 히드록시에 의해 치환된 N-모노- 또는 N,N-디- C_1-C_4 알킬아미노, N-페닐아미노, N-나프틸아미노, 페닐, 페녹시 또는 나프틸옥시에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이다. 바람직한 치환기는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 페닐 또는 히드록시이다.

언급할 수 있는 C_1-C_6 알킬렌 기는 예컨대 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌 또는 n-부틸렌과 같은 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 라디칼을 포함한다. C_1-C_4 알킬렌 기가 바람직하다. 상술한 알킬렌 라디칼은 비치환되거나 또는 예컨대 히드록시 또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

양이온 M은 적합한 양이온이거나 또는 이러한 양이온의 혼합물일 수 있다. 일반적으로 고려할 수 있는 양이온의 예는 리튬, 칼륨 및 특히 나트륨과 같은 알칼리 금속 양이온; 마그네슘 및 칼슘과 같은 알칼리 토금속; 및 암모늄 양이온이다. 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨이 바람직하다.

아주 바람직한 유기 퍼옥시 산 및 이들의 염은 하기 화학식이다:



식 중에서,

M은 수소 또는 알칼리 금속이고, 또

R'₁₈ 은 비치환 C₁-C₄알킬; 페닐; -C₁-C₂알킬렌-페닐 또는 프탈이미도C₁-C₈알킬렌임.

CH₃COOOH 및 그의 알칼리 염이 특히 바람직하다.

ε-프탈이미도 퍼옥시 헥산산 및 그의 알칼리 염이 특히 바람직하다.

예컨대 칼륨 모노퍼술페이트와 같은 무기 퍼옥시 산 화합물도 또한 사용될 수 있다.

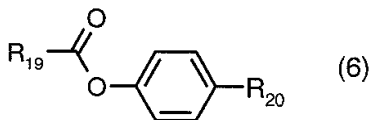
세정 제제에 사용된 퍼옥시 산의 양은 보통 약 2 내지 20 중량%, 바람직하게는 4 내지 12 중량% 범위이다.

퍼옥시 산 대신에 퍼옥시 산 전구체 및 H₂O₂ (뿐만 아니라 H₂O₂의 전구체)를 사용할 수 있다. 이러한 전구체는 상응하는 카르복시산 또는 상응하는 카르복시산 무수물 또는 상응하는 카르보닐클로라이드, 또는 아마이드, 또는 에스테르이며, 이들은 과가수분해시 퍼옥시 산을 형성할 수 있다. 이러한 반응은 흔히 공지되어 있다.

퍼옥시산 표백제 전구체는 공지되어 있고 영국특허 836988호; 864,798호; 907,356호; 1,003,310호 및 1,519,351호; 독일특허 3,337,921호; EP-A-0185522호; EP-A-174132호; EP-A-0120591호; 및 미국특허 1,246,339호; 3,332,882호; 4,128,494호; 4,412,934호; 및 4,675,393호에 기재되어 있다.

표백 활성화제의 바람직한 그룹은 과가수분해 조건하에서 1 내지 12개 탄소원자, 특히 2 내지 4개 탄소원자를 갖는 비치환 또는 치환된 페벤조- 및/또는 퍼옥소-카르복시산을 생성하는 화합물을 포함한다. 적합한 표백 활성화제는 지시된 탄소원자 개수를 갖는 O- 및/또는 N-아실 기 및/또는 비치환 또는 치환된 벤조일 기를 갖는 통상적인 표백 활성화제를 포함한다.

폴리아실화된 알킬렌디아민, 특히 테트라아세틸에틸렌디아민(TAED), 아실화된 글리콜우릴, 특히 테트라아세틸글리콜우릴(TAGU), N,N-디아세틸-N,N-디메틸우레아(DDU), 아실화된 트리아진 유도체, 특히 1,5-디아세틸-2,4-디옥소헥사히드로-1,3,5-트리아진(DADHT), 하기 화학식(6)

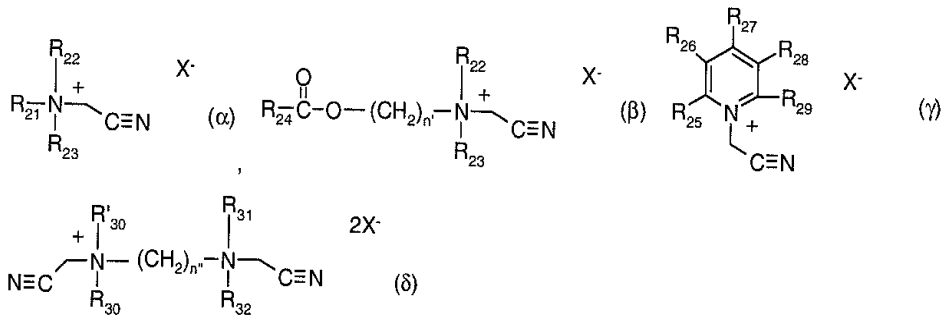


의 화합물(식중, R₂₀은 술포네이트 기, 카르복시산 기 또는 카르복실레이트 기이고 또 R₁₉는 직쇄 또는 측쇄 C₇-C₁₅ 알킬임), 특히 상표명 SNOBS, SLOBS 및 DOBA으로 공지된 활성화제, 아실화된 다가 알코올, 특히 트리아세틴, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 2,5-디아세톡시-2,5-디히드로푸란 및 아세틸화된 소르비톨 및 만니톨 및 아실화된 당 유도체, 특히 펜타아세틸글루코오스(PAG), 수크로오스 폴리아세테이트(SUPA), 펜타아세틸프럭토오스, 테트라아세틸크실로오스 및 옥타아세틸락토오스 뿐만 아니라 아세틸화된, 경우에 따라 N-알킬화된 글루카민 및 글루코노락톤이 바람직하다. 독일 특허 출원 DE-A-44 43 177호로부터 공지된 통상의 표백 활성화제의 조합물도 사용할 수 있다.

TAED 및/또는 SNOBS와 과탄산염 및/또는 과불산염과 함께 본 발명의 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

퍼옥시산 표백 전구체의 다른 유용한 종류는 미국 특허 4,751,015호 및 4,397,757호, EP-A-0284292호 및 EP-A-331,229호에 기재된 바와 같은 양이온성, 즉 4급 암모늄 치환된 퍼옥시산 전구체이다. 이러한 종류의 퍼옥시산 표백 전구체의 예는 2-(N,N,N-트리메틸 암모늄)에틸 나트륨 4-술포페닐 카보네이트 클로라이드 -(SPCC), N-옥틸-N,N-디메틸-N-[10(페녹시카르보닐)데실]암모늄 클로라이드 -(ODC), 3-(N,N,N-트리메틸 암모늄)프로필 나트륨-4-술포페닐 카르복실레이트 및 N,N,N-트리메틸 암모늄 톨루일옥시 벤젠 술포네이트이다.

다른 표백 전구체의 특수한 종류는 EP-A-303,520호, WO 96/40661호 및 유럽특허 명세서 458,396호, 790244호 및 464,880호에 기재된 양이온성 니트릴에 의해 형성된다. 니트릴 퀴츠(quats)로도 공지된 이들 양이온성 니트릴은 다음 화학식을 갖는다:



식 중에서,

R₂₁은 C₁-C₂₄알킬; C₁-C₂₄알케닐; C₁-C₂₄알킬을 갖는 알크아릴; 치환된 C₁-C₂₄알킬; 치환된 C₁-C₂₄알케닐 또는 치환된 아릴이고,

R₂₂ 및 R₂₃은 서로 독립적으로 C₁-C₃알킬; 1 내지 3개 탄소원자를 갖는 히드록시알킬, -(C₂H₄O)_nH, 이때 n은 1 내지 6임; -CH₂-CN이며,

R₂₄는 C₁-C₂₀알킬; C₁-C₂₀알케닐; 치환된 C₁-C₂₀알킬; 치환된 C₁-C₂₀알케닐; C₁-C₂₀알킬 및 1 이상의 다른 치환기를 갖는 알크아릴이고,

R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈ 및 R₂₉는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₀알킬; C₁-C₁₀알케닐; 치환된 C₁-C₁₀알킬; 치환된 C₁-C₁₀알케닐; 카르복실; 술폰일 또는 시아노이며,

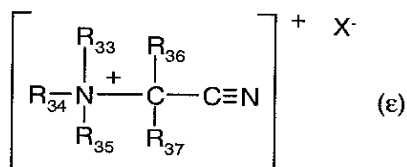
R₃₀, R'₃₀, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로 C₁-C₆알킬이고,

n'는 1 내지 3의 정수이며,

n''는 1 내지 16의 정수이고, 또

X는 음이온임.

다른 니트릴 퀴츠는 다음 화학식을 갖는다:



식 중에서,

R₃₃ 및 R₃₄는 이들을 결합하는 질소원자와 합쳐져서 4 내지 6개 탄소원자를 포함하는 고리를 형성하며, 이 고리는 C₁-C₅알킬, C₁-C₅알콕시, C₁-C₅알카노일, 페닐, 아미노, 암모늄, 시아노, 시안아미노 또는 클로로에 의해 치환될 수 있고 또 이

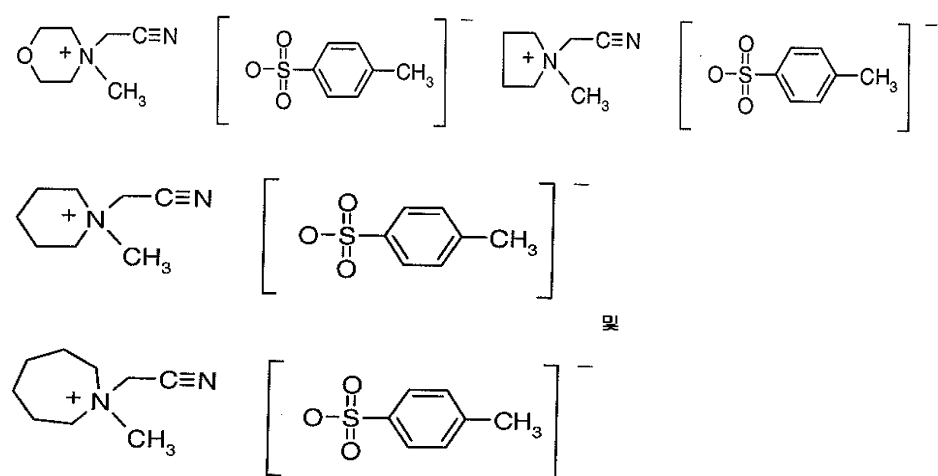
고리의 1 또는 2개 탄소원자는 질소원자에 의해, 산소 원자에 의해, N-R₃₈- 및/또는 R₃₅-N-R₃₈-기에 의해 치환될 수 있으며, 상기 R₃₈은 수소, C₁-C₅알킬, C₂-C₅알케닐, C₂-C₅알키닐, 페닐, C₇-C₉아르알킬, C₅-C₇시클로알킬, C₁-C₅알카노일, 시아노메틸 또는 시아노이코,

R₃₅는 C₁-C₂₄알킬, 바람직하게는 C₁-C₄알킬, C₂-C₂₄알케닐, 바람직하게는 C₂-C₄알케닐, 시아노메틸 또는 C₁-C₄알콕시-C₁-C₄알킬이며,

R₃₆ 및 R₃₇은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₄알킬; C₁-C₄알케닐; C₁-C₄알콕시-C₁-C₄알킬; 페닐 또는 C₁-C₃알킬페닐, 바람직하게는 수소; 메틸 또는 페닐이고, 바람직하게는 잔기 R₃₆은, R₃₇이 수소가 아니면, 수소를 의미하며, 또

X⁻는 음이온임.

화학식(ε)의 니트릴 퀴즈의 적합한 예는 다음과 같다:



이들 퍼옥시산 표백제 전구체의 어떤 것이라도 본 발명에 사용될 수 있지만, 어떤 것은 다른 것에 비해 더 바람직할 수 있다. 이 전구체는 조성물의 20 중량% 이하, 바람직하게는 2 내지 10 중량% 양으로 사용될 수 있다.

화학식(1)의 금속 착물 화합물은 공지(예컨대 WO 02/088289호로부터)되어 있거나 또는 공지 방법과 유사하게 얻을 수 있다. 이들은 소망하는 물비의 화학식(2)의 1 이상의 리간드 L을 금속 화합물, 특히 클로라이드와 같은 금속 염과 반응시켜 상응하는 금속 착물을 형성하는 것에 의해 공지 방식으로 얻을 수 있다 이 반응은 예컨대 물 또는 에탄올과 같은 저급 알코올 등의 용매 중에서, 10 내지 60°C의 온도, 특히 실온에서 실시할 수 있다.

화학식(2)의 리간드 L이 4급화된 질소 잔기를 포함하는 화학식(1)의 금속 착물 화합물은 공지 방법에 따라 제조할 수 있다. 이러한 방법은 K.T. Potts, D. Konwar, J. Org. Chem. 2000, 56, 4815-4816, E.C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405-1409, E.C. Constable, A. M. W. Cargill Thomposon, New. J. Chem. 1992, 16, 855-867, G. Lowe et al., J. Med. Chem. , 1999, 42, 999-1006, E.C. Constable, P. Harveson, D.R. Smith, L. Whall, Polyhedron 1997, 16, 3615-3623, R. J. Sundberg, S. Jiang, Org. Prep. Proced. Int. 1997, 29, 117-122, T. Sammakia, T.B. Hurley, J. Org. Chem. 2000, 65, 974-978 및 J. Limburg et al., Science 1999, 283, 1524-1527에 기재되어 있다.

히드록시에 의해 치환된 화학식(2)의 리간드는 이하의 도식에 따라 피리돈 구조를 갖는 화합물로서 표시될 수 있다(여기서는 4'-위치에서 치환된 화학식(2)의 리간드의 예를 사용하여 나타냄):



상술한 히드록시-치환된 화합물의 특정 위치는 이들 리간드가 탈양성자화될 수 있어서 음이온 리간드로서 작용할 수 있는 사실에 기인한 것이다.

따라서, 히드록시-치환된 화합물은 상응하는 피리돈 구조를 갖는 화합물로도 일반적으로 이해될 수 있다.

화학식(3)의 리간드는 공지 방법으로 제조할 수 있다. 이러한 제조 과정은 예컨대 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1405-1409 (E.C. Constable et al) 및 New J. Chem. 1992, 16, 855-867 에 기재되어 있다.

화학식(4)의 리간드는 공지되어 있거나 또는 공지 방식으로 제조할 수 있다[F.H. Case et al., J. Am. Chem. Soc. 1967, 32(5), 1591-1596]. 이를 위하여, 예컨대 1부의 피리딘-2-카르복실레이트 및 1부의 에틸 아세테이트를 수소화나트륨과 반응시키고 수성 작업 후 얻은 중간체인 β -케토 에스테르를 2-아미디노피리딘과 반응시켜 상응하는 피리미딘 유도체를 생성하며, 이것은 염소화제, 예컨대 $PCl_5/POCl_3$ 와의 반응에 의해 염소 화합물로 전환될 수 있다. 필요한 경우 치환을 촉진시키기 위하여 망간, 철 또는 루테튬과 같은 전이 금속의 과량의 레독스-활성 염 존재하에서 상기 화합물과 아민을 반응시켜 아민-치환된 비스피리딜-피리미딘을 생성한다. 후자 2개 금속 이온을 사용한 제조 과정은 예컨대 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1405-1409 (E.C. Constable 등) 및 New J. Chem. 1992, 16, 855-867에 기재되어 있다.

비스피리딜-피리미딘 구조 상에서 아민에 의한 할라이드의 치환을 촉진시키기 위하여, 예컨대 아연(II) 염과 같은 비-전이 금속 염 촉매량을 사용할 수 있으며, 이는 반응 과정 및 처리를 실질적으로 단순화시킨다.

화학식(4)의 리간드는 2부의 2-시아노피리딘을 우레아 또는 구아니딘 및 염기와 반응시키는 것에 의해 공지 방법과 유사하게 제조할 수 있다(예컨대 특허출원 EP 555 180호 및 EP 556 156호 또는 F.H.Case 등, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906).

화학식(1)의 금속 착물 화합물은 퍼옥시산 및/또는 퍼옥시산의 전구체 및 H_2O_2 및/또는 H_2O_2 의 전구체와 함께 사용할 수 있다. 이 점에서 언급될 수 있는 예는 다음 용도를 포함할 수 있다:

- 세탁 공정에 있어서 또는 오염 제거제의 직접 적용에 의해 직물 물질 상의 오염 또는 얼룩의 표백;
- 직물을 세탁하는 동안 이염성 염료의 재침착 방지;
- 곰팡이의 작용으로 형성된 얼룩("곰팡이 얼룩")을 제거하기 위해 경질 표면, 특히 벽이나 바닥 타일을 세정하며; (자동) 식기세척기 제제도 제조될 수 있으며;
- 항균 작용을 갖는 세탁 및 세정 조성물에서 사용;
- 타일을 표백하기 위한 전처리제;
- 유기 합성에서 선택적 산화 반응에서 촉매;
- 폐수 처리;
- 멸균; 및
- 콘택트 렌즈 소독.

제지 공정에서 표백하기 위한 퍼옥시 산 및/또는 퍼옥시산 전구체를 사용하는 반응에 대한 촉매로서 화학식(1)의 금속 착물 화합물의 용도도 또한 중요하다. 이것은 셀룰로오스의 탈리그닌화 및 펄프의 표백에 관련된 것으로 통상적인 공정에 따라 실시될 수 있다. 폐 인쇄지의 표백을 위한 퍼옥시산을 사용한 반응에 대한 촉매로서 화학식(1)의 금속 착물 화합물의 용도도 또한 중요하다.

직물의 표백에서 금속 착물 화합물의 사용은 어떠한 눈에 띄는 섬유 및 염색에 대한 손상을 유발하지 않음이 중요하다.

세탁액에서 오염을 표백하는 공정은 세탁액(퍼옥시산 또는 이들의 전구체와 함께 H_2O_2 또는 H_2O_2 전구체를 포함함)에 1 이상의 화학식(1)의 금속 착물 화합물을 추가하는 것에 의해 실시된다. 다르게는, 1 또는 2개의 금속 착물 화합물을 이미 포함하는 세제를 추가할 수 있다. 이러한 적용에서 뿐만 아니라 다른 적용에서, 화학식(1)의 금속 착물 화합물은 염화망간(II)과 같은 금속염(예컨대 망간(II)염) 및/또는 염화철(II)과 같은 철(II)염 및 리간드를 소망하는 몰비로 추가하여 그 자리에서 형성될 수 있다.

본 발명은 이하 물질을 함유하는 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더(builder) 물질,

III) 1 내지 99중량%, 바람직하게는 1 내지 50중량%의 D) 1 이상의 퍼옥시 산 및/또는 과산화수소 및/또는 과산화수소 전구체와 조합될 수 있는 1 이상의 퍼옥시 산 전구체,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 추가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 갖는 양의 E) 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물 화합물, 및

V) 100중량%를 이루는 물.

본 발명은 또한 다음 물질을 함유하는 바람직한 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더 물질,

III) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 D) 알킬 사슬에 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 1 이상의 퍼옥시 산 및/또는 과산화수소 및/또는 과산화수소 전구체와 조합된 1 이상의 퍼옥시산 전구체,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 추가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 내는 양의 E) 화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드를 포함하는 화학식(1)의 1 이상의 망간 착물 화합물, 및

IV) 100중량%를 이루는 물.

본 발명은 또한 다음 물질을 함유하는 특히 바람직한 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더 물질,

III) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 D) 하기 화학식

$R_{18}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{OM}$ (이때, M은 수소 또는 양이온이고, 또 R_{18} 은 비치환 C_1-C_{18} 알킬; 치환된 C_1-C_{18} 알킬; 비치환 아릴; 치환된 아릴; $-(C_1-C_6\text{알킬렌})$ -아릴, 이때 알킬렌 및/또는 알킬 기는 치환될 수 있음; 및 프탈이미도 C_1-C_8 알킬렌, 이때 프탈이미도 및/또는 알킬렌 기는 치환될 수 있음)의 1 이상의 퍼옥시 산 및/또는 과산화수소 및/또는 과산화수소 전구체와 조합된 1 이상의 퍼옥시산 전구체,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 부가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 내는 양의 E) 화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드를 포함하는 화학식(1)의 1 이상의 망간 착물 화합물, 및

IV) 100중량%를 이루는 물.

본 발명은 또한 다음 물질을 함유하는 더욱 바람직한 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더 물질,

III) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 D) CH_3COOOH 및/또는 프탈이미도 퍼옥시 헥산산 또는 이들의 알칼리 염,

IV) 세탁액에 0.5 내지 20 g/l의 세탁제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 부가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 내는 양의 E) 화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드를 포함하는 화학식(1)의 1 이상의 망간 착물, 및

IV) 100중량%를 이루는 물.

본 발명은 또한 다음 물질을 함유하는 특히 바람직한 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더 물질,

III) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 D) 하기 화학식

$R_{18}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{OM}$ (이때, M은 수소 또는 양이온이고, 또 R_{18} 은 비치환 C_1-C_{18} 알킬; 치환된 C_1-C_{18} 알킬; 비치환 아릴; 치환된 아릴; $-(C_1-C_6\text{알킬렌})$ -아릴, 이때 알킬렌 및/또는 알킬 기는 치환될 수 있음; 및 프탈이미도 C_1-C_8 알킬렌, 이때 프탈이미도 및/또는 알킬렌 기는 치환될 수 있음)의 1 이상의 퍼옥시 산 및/또는 과산화수소 및/또는 과산화수소 전구체와 조합된 1 이상의 퍼옥시산 전구체,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 부가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 내는 양의 E) 화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드를 포함하는 화학식(1)의 1 이상의 망간 착물 화합물, 및

IV) 100중량%를 이루는 물.

본 발명은 또한 다음 물질을 함유하는 특히 바람직한 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더 물질,

III) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 D) 하기 화학식

$$R'_{18}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-OM$$
 (이때, M은 수소 또는 알칼리 금속이고, 또 R'₁₈은 비치환 C₁-C₄알킬; 페닐; -C₁-C₂알킬렌-페닐 또는 프탈이미도 C₁-C₈알킬렌임)의 1 이상의 퍼옥시 산 및/또는 과산화수소 및/또는 과산화수소 전구체와 조합된 1 이상의 퍼옥시산 전구체,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 부가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 내는 양의 E) 화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드를 포함하는 화학식 (1)의 1 이상의 망간 착물 화합물, 및

IV) 100중량%를 이루는 물.

본 발명은 또한 다음 물질을 함유하는 더욱 바람직한 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더 물질,

III) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 D) CH₃COOOH 및/또는 프탈이미도 퍼옥시 헥산산 또는 이들의 알칼리 염,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 부가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 내는 양의 E) 화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드를 포함하는 화학식 (1)의 1 이상의 망간 착물 화합물, 및

IV) 100중량%를 이루는 물.

본 발명은 또한 다음 물질을 함유하는 더욱 바람직한 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 관한 것이다:

I) 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%의 A) 1 이상의 음이온 계면활성제 및/또는 B) 1 이상의 비이온 계면활성제,

II) 0 내지 70중량%, 바람직하게는 0 내지 50중량%의 C) 1 이상의 빌더 물질,

III) 퍼옥시 산의 전구체로서 1 내지 20중량%의 TAED 또는 NOBS 및 1 내지 90중량%의 과탄산나트륨 및/또는 과붕산나트륨,

IV) 세탁액에 0.5 내지 50 g/l의 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제를 부가할 때, 세탁액의 0.5 내지 100 mg/세탁액 리터, 바람직하게는 1 내지 50 mg/세탁액 리터의 농도를 내는 양의 E) 화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드를 포함하는 화학식 (1)의 1 이상의 망간 착물 화합물, 및

IV) 100중량%를 이루는 물.

화학식(3), (4) 및/또는 (5)의 리간드의 경우[성분 E], 상기 정의된 바와 같은 모든 바람직한 사항은 각 세제, 세정제, 소독제 또는 표백제 조성물에 대해서도 적용된다.

상기 %는 조성물의 전체 중량을 기준한 중량%이다. 조성물은 바람직하게는 0.005 내지 2중량%, 특히 0.01 내지 1중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%의 1 이상의 화학식(1)의 금속 착물 화합물을 함유한다.

본 발명에 따른 조성물이 성분 A) 및/또는 B)를 포함하면, 그의 양은 바람직하게는 1 내지 50중량%, 특히 1 내지 30 중량%이다.

본 발명에 따른 조성물이 성분 C)를 포함하면, 그의 양은 바람직하게는 1 내지 70 중량%, 특히 1 내지 50중량%이다. 5 내지 50 중량%, 특히 10 내지 50중량%의 양이 특히 바람직하다.

상응하는 세탁, 세정, 소독 또는 표백 방법은 세탁액 리터당 0.1 내지 200 mg의 1 이상의 화학식(1)의 화합물을 함유하는 수성액을 사용함으로써 실시된다. 세탁액은 세탁액 리터당 0.5 내지 20 mg의 1 이상의 화학식(1)의 화합물을 함유한다.

본 발명에 따른 조성물은 예컨대 중질(heavy-duty) 세제 또는 별도의 표백 첨가제, 또는 직접 적용할 오염 제거제를 함유하는 퍼옥시산 또는 퍼옥시산 전구체일 수 있다. 표백 첨가제는 의류를 무-표백제 세제를 사용하여 세탁하기 전에 별도의 액체에서 직물 상의 착색 오염을 제거하기 위해 사용된다. 표백 첨가제는 무-표백제 세제와 함께 액체에서 사용될 수 있다.

오염 제거제는 관심을 갖고 있는 직물에 직접 적용될 수 있고 또 국소적인 심한 오염의 경우 전처리에 사용된다. 오염 제거제는 액체 형태로 분무법 또는 고체 물질 형태로 적용될 수 있다.

과립은 예컨대 먼저 성분 E)를 제외하고 상술한 모든 성분을 포함하는 수성 현탁액을 분무 건조시키는 것에 의해 초기 분말을 제조한 다음 건조 성분 E)를 부가하고 모든 것을 함께 혼합하는 것에 의해 제조할 수 있다. 성분 A), B), C) 및 D)를 함유하는 수성 현탁액에 성분 E)를 부가한 다음 분무 건조를 실시할 수도 있다.

성분 A) 및 C)를 함유하고 성분 B)는 함유하지 않거나 소량 함유하는 수성 현탁액으로 개시할 수도 있다. 이 현탁액을 분무 건조하고 이어 성분 E)를 성분 B)와 혼합하고 부가한 다음 성분 D)를 건조 상태로 혼합한다. 모든 성분을 건조 상태로 혼합할 수도 있다.

음이온 계면활성제 A)는 예컨대 술페이트, 술포네이트 또는 카르복실레이트 계면활성제 또는 이들의 혼합물이다. 알킬벤젠술포네이트, 알킬 술페이트, 알킬 에테르 술페이트, 올레핀 술포네이트, 지방산 염, 알킬 및 알케닐 에테르 카르복실레이트 또는 α -술폰 지방산 염 또는 그의 에스테르가 바람직하다.

바람직한 술포네이트는 예컨대 알킬 라디칼에 10 내지 20개 탄소원자를 갖는 알킬벤젠술포네이트, 알킬 라디칼에 8 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬 술페이트, 알킬 라디칼에 8 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬 에테르 술페이트, 및 알킬 잔기에 8 내지 18개 탄소원자를 갖고 함유 또는 텔로우로부터 유도되는 지방산 염이다. 알킬 에테르 술페이트에 부가되는 에틸렌 옥사이드 단위의 평균 몰수는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10이다. 음이온 계면활성제에 있는 양이온은 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨 또는 칼륨, 보다 특히 나트륨이다. 바람직한 카르복실레이트는 화학식 $R_{44}-CO-N(R_{45})-CH_2COOM_1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트이며, 이때 R_{44} 은 알킬 또는 알케닐 라디칼에 8 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알케닐이고, R_{45} 는 C_1-C_4 알킬이며; 또 M_1 은 알칼리 금속, 특히 나트륨이다.

비이온 계면활성제는 예컨대 1급 또는 2급 알코올 에톡실레이트, 특히 알코올 기당 평균 1 내지 20몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 에톡시화된 C_8-C_{20} 지방족 알코올이다. 알코올 기당 평균 1 내지 10몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 에톡시화된 1급 및 2급 $C_{10}-C_{15}$ 지방족 알코올이 바람직하다. 비에톡시화된 비이온 계면활성제는 예컨대 알킬폴리글리코사이드, 글리세롤 모노에테르 및 폴리히드록시아미드(글루카미드)가 사용될 수 있다.

음이온 및 비이온 계면활성제의 전체 양은 바람직하게는 1 내지 50중량%, 특히 5 내지 40중량%, 더욱 특히 5 내지 30 중량%이다. 특히 바람직한 이들 계면활성제의 하한은 10중량%이다.

빌더 물질 C)로서 고려할 수 있는 것은 예컨대 알칼리 금속 포스포이트, 특히 트리폴리포스포이트, 카보네이트 및 수소 카보네이트, 특히 이들의 나트륨염, 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 폴리카르복실레이트, 폴리카르복시산, 유기 포스포산염, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트) 및 이러한 화합물의 혼합물이다.

특히 적합한 실리케이트는 화학식 $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 의 결정성 층상 실리케이트이다. 이때, t 는 1.9 내지 4이고 p 는 0 내지 20이다.

알루미늄 실리케이트 중에서, 상품명 제올라이트 A, B, X 및 HS로 구입할 수 있는 것 또는 이러한 화합물 2 이상을 포함하는 혼합물이 바람직하다. 제올라이트 A가 특히 바람직하다.

폴리카르복실레이트중에서, 폴리히드록시카르복실레이트, 특히 시트레이트, 및 아크릴레이트, 및 이들과 말레산 무수물의 공중합체가 바람직하다. 바람직한 폴리카르복시산은 라세미 형태 또는 에난티오머적으로 순수한(S,S) 형태의 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 에틸렌 디아민 디숙시네이트이다.

특히 적합한 포스포네이트 또는 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트)는 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산, 니트릴로트리스(메틸렌포스포산), 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산 및 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산의 알칼리 금속염이다.

퍼옥시 산 및/또는 퍼옥시산 전구체와 H_2O_2 및/또는 H_2O_2 전구체의 조합물의 양은 바람직하게는 0.5 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 15중량%이다.

퍼옥시산이 전구체로부터 형성되면, 수소 퍼옥사이드 또는 수소 퍼옥사이드의 전구체가 과가수분해에 존재해야한다. 수용액에서 수소 퍼옥사이드를 방출하는 퍼옥사이드의 전구체가 바람직하게 사용된다. 예는 퍼슬레이트, 퍼카보네이트, 퍼카보네이트 및/또는 퍼실리케이트를 포함한다. 적합한 무기 퍼옥사이드의 보다 특이한 예는 과붕산나트륨 4수염, 과붕산 나트륨 일수염, 광탄산나트륨이다. 칼륨 모노퍼슬레이트와 같은 무기 퍼옥시산 화합물도 또한 가능하다. 무기 및/또는 유기 퍼옥사이드의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 퍼옥사이드는 다양한 결정 형태일 수 있고 또 상이한 물 함량을 가질 수 있으며, 이들은 이들의 저장 안정성을 향상시키기 위하여 다른 무기 또는 유기 화합물과 함께 사용될 수 있다. 세제 또는 세정제제에서 전형적인 과염의 양은 바람직하게는 2 내지 90%, 보다 바람직하게는 5 내지 25중량%이다.

본 발명의 조성물은 본 발명에 따른 조합 이외에, 예컨대 비스-트리아지닐아미노스틸벤디술폰산, 비스-트리아졸릴-스틸벤디술폰산, 비스-스티릴-비스페닐 또는 비스-벤조푸라닐비페닐, α 비스-벤조옥살릴 유도체, 비스-벤즈이미다졸릴 유도체 또는 쿠마린 유도체 또는 피라졸린 유도체류로부터 선택되는 1 이상의 광학 증백제를 더 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물은 또한 1 이상의 보조제를 더 포함할 수 있다. 이러한 보조제는 먼지 현탁제, 예컨대 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스; pH 조절제, 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트; 발포 조절제, 예컨대 비누; 분무 건조 및 과립화 특성을 조정하기 위한 염, 예컨대 황산나트륨; 향료; 대전방지제; 직물 콘디셔너; 효소, 예컨대 아밀라아제, 프로테아제, 셀룰라아제 및 리파아제; 또한 표백제; 안료; 및/또는 토닝제를 더 포함할 수 있다. 이들 성분은 사용한 표백제에 안정해야 한다. 이러한 보조제는 세제 제제의 전체 중량을 기준하여 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 특히 0.5 내지 5중량%의 양으로 부가된다.

또한 세제는 경우에 따라 효소를 포함할 수 있다. 효소는 오염 제거를 위하여 부가될 수 있다. 효소는 혈액, 우유, 풀 또는 과일 주스와 같은 단백질 또는 녹말에 의해 유발된 오염에 대한 작용을 향상시킨다. 바람직한 효소는 아밀라아제 및 프로테아제, 특히 프로테아제이다. 다른 바람직한 효소는 리파아제, 셀룰라아제 및 만나아제를 포함한다.

아밀라아제: 본 발명은 바람직하게는 세제에서 향상된 안정성을 갖는, 특히 향상된 산화 안정성을 갖는 아밀라아제를 사용한다. 이러한 아밀라아제는 다음에 의해 비제한적으로 나타낸다: (a) TERMAMLY[®] 로 공지된 비. 리케니포르미스(*B. licheniformis*) 알파-아밀라아제의 위치 197에 위치한 메티오닌 잔기의 알라닌 또는 트레오닌(바람직하게는 트레오닌)을 사용한 치환이 실시된 돌연변이로 나타낼 수 있는 WO 94/02597, Novo Nordisk A/S에 따른 아밀라아제, 또는 비.아밀로리케파시엔스(*B. amyloliquesfaciens*), 비. 서브틸리스(*B. subtilis*) 또는 비. 스테아로테르모필루스(*B. stearothermophilus*)와 같은 유사한 모(parent) 아밀라아제의 상동성 위치 변이체; (b) C. Mitchinson에 의해 207회 American Chemical Society National Meeting, March 13-17 1994에서 제시된 제목 "Oxidatively Resistant α -Amylases"의 논문에 Genencor Interantional에 의해 기재된 바와 같은 안정성-향상된 아밀라아제. 자동 식기세척 세제

중의 표백제는 알파-아밀라아제를 불활성화시키지만 비. 리케니포르미스(*B. licheniformis*) NCIB8061로부터 Genencor에 의해 향상된 산화 안정성 아밀라아제가 제조됨이 밝혀졌다. 다른 시중에서 구입할 수 있는 세제 아밀라아제, 예컨대 Duramyl[®], Stainzyme[®], Natalase[®], Ban[®] 및 Fungamyl[®]는 NOVOZYMES A/S에 의해 시판되고 있다. 다른 산화 안정성-향상된 아밀라아제도 사용될 수 있다.

프로테아제: 프로테아제 효소는 본 발명의 바람직한 구체예로서 0.001 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 이 단백질 분해 효소는 동물, 식물 또는 미생물(바람직함) 기원일 수 있다. 보다 바람직하게는 세균 기원의 세린 단백질분해 효소이다. 효소의 정제된 또는 비정제 형태가 사용될 수 있다. 화학적으로 또는 유전적으로 변형된 돌연변이에 의해 생성된 단백질 분해 효소는 밀접한 구조적 효소 변이체이기 때문에 정의에 포함된다. 적합한 시판되는 단백질분해 효소는 Alcalase[®], Esperase[®], Everlase[®], Durazyme[®], Savinase[®], Maxatase[®], Kannase[®], Maxacal[®], 및 Maxapem[®] 15 (단백질 처리된 Maxacal)을 포함한다. Purafect[®] 및 서브틸라이징 BPN 및 BPN'는 시중에서 구입할 수 있다.

리파아제: 리파아제는 기름기 있는 오염 및 얼룩에 작용한다. 리파아제는 세제 또는 세탁 제제의 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 리파아제는 세균, 동물 및 진균 기원의 리파아제를 포함하며, 이들은 화학적 또는 유전학적 변형 돌연변이체도 포함한다. 시판되는 세제 리파아제, 예컨대 Lipolase[®], Lipolase Ultra[®] 및 Lipoprime[®]는 NOVOZYMES A/S로부터 구입할 수 있다. 리파아제를 본 발명의 조성물에 혼입할 때, 안정성 및 효능은 이들을 소량(예컨대 조성물의 0.5 중량% 미만)의 오일상이지만 비가수분해성 물질과 조합함으로써 향상될 수 있다.

셀룰라아제: 셀룰라아제는 셀룰로오스 및 그의 유도체와 반응하는 효소로서 이들을 가수분해하여 글루코오스, 셀로비오스 및 셀로올리고사카라이드를 형성한다. 셀룰라아제는 먼지를 제거하며, 또한 직물의 부드러운 취급을 향상시키고 또 노화를 감소시키는 효과를 갖는다. Celluzyme[®], Careuyme[®] 및 Endolase[®]와 같은 시중에서 구입할 수 있는 셀룰라아제는 NOVOZYMES A/V에 의해 시판되고 있다.

효소가 사용될 때, 효소는 전체 세제 제제의 중량을 기준하여 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 4 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

경질 표면 세정제에서, 특히 자동 식기세척기에 사용하기 위한 조성물에서, 이하의 효소가 흔히 사용된다: 프로테아제, 아밀라아제, 폴루라나아제, 큐티나아제 및 리파아제, 예컨대 BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®] 및/또는 Savinase[®]와 같은 프로테아제, Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®] 및/또는 Duramyl[®]과 같은 아밀라아제, Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] 및/또는 Lipozym[®]과 같은 리파아제.

사용될 수 있는 효소는 국제특허출원 WO92/11347호 및 WO94/23005호에 기재된 바와 같이 조기 불활성화를 방지하기 위하여 담체상에 흡착되거나 및/또는 캡슐화 물질에 매립될 수 있다. 이들은 본 발명에 따른 세탁 제제에 5 중량%를 초과하지 않는 양, 특히 0.1 중량% 내지 1.2 중량%의 양으로 존재한다.

표백 작용을 증가시키기 위하여, 상기 조성물은 본 명세서에 기재된 촉매 이외에 광촉매를 포함하며, 그 작용은 일중항산소(singlet oxygen)의 발생을 기본으로 한다.

본 발명에 따른 조성물에 특히 바람직한 첨가제는 염료 고정제 및/또는 중합체이며, 이들은 직물을 세탁하는 동안 세탁 조건하에서 직물로부터 방출된 세탁액 중의 염료에 의한 얼룩을 방지한다. 이러한 중합체는 바람직하게는 음이온 또는 양이온 치환기의 혼입에 의해 변성될 수 있는 특히 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸 또는 폴리비닐피리딘-N-옥사이드, 특히 5000 내지 60 000 범위, 보다 특히 10 000 내지 50 000 범위의 분자량을 갖는 것이다. 이러한 중합체는 통상 세제 제제의 전체 중량을 기준하여 0.01 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 5 중량%, 보다 특히 0.1 내지 2 중량%의 양으로 사용된다. 바람직한 중합체는 WO-A-02/02865호 (특히 1 페이지, 마지막 단락 및 2 페이지, 첫째 단락 참조)에 언급되어 있다.

세제 제제는 예컨대 분말 과립, 정제 및 액체와 같은 다양한 물리적 형태를 취할 수 있다. 이들의 예는 그 중에서도 통상의 고성능 세제 분말, 퍼압축 고성능 세제 분말 및 정제를 포함한다. 1개 중요한 물리적 형태는 소위 농축 과립 형태이며, 이것은 세탁기에 부가된다.

소위 압축 또는 초압축 세제도 또한 중요하다. 세제 제조 분야에서, 증가량의 활성 물질을 함유하는 이러한 세제를 제조하는데 경향이 있다. 세탁 과정 동안 에너지 소비를 최소화하기 위하여, 압축 또는 초압축 세제가 예컨대 40°C 미만의 낮은

세탁 온도, 또는 실온(25℃)에서 효과적으로 작용할 필요가 있다. 이러한 세제는 보통 세제 제조에 필요한 소량의 충전제 또는 황산나트륨 또는 염화 나트륨과 같은 물질을 함유한다. 이러한 물질의 총량은 세제 제조의 총량을 기준하여 0 내지 10중량%, 특히 0 내지 5 중량%, 보다 특히 0 내지 1 중량%이다. 이러한 (초)압축 세제는 650 내지 1000 g/l, 특히 700 내지 1000 g/l, 보다 특히 750 내지 1000 g/l의 부피 밀도를 갖는다.

세제 제조는 정제 형태일 수 있다. 정제의 이점은 분배의 용이성 및 취급 간편성에 존재한다. 정제는 고형 세제 제조의 가장 압축된 형태이며 통상 0.9 내지 1.3 kg/리터의 부피 밀도를 갖는다. 신속 용해를 달성하기 위하여, 이러한 정제는 일반적으로 특수한 용해 보조제를 함유한다:

- 거품제로서 탄산염/수소 탄산염/시트르산;
- 봉해제, 예컨대 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스 또는 교차결합된 폴리(N-비닐피롤리돈);
- 신속 용해 물질, 예컨대 아세트산 나트륨(칼륨), 또는 시트르산 나트륨(칼륨);
- 신속 용해, 수용성, 강성 코팅제, 예컨대 카르복시산.

정제는 용해 보조제의 조합물을 또한 포함할 수 있다.

세제 제조는 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%의 물을 함유하는 수성 액체 형태이거나 또는 5중량% 이하, 바람직하게는 0 내지 1 중량%의 물을 함유하는 비수성 액체 형태일 수 있다. 비수성 액체 세제 제조는 다른 용매를 담체로서 포함할 수 있다. 저분자량 1급 또는 2급 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올이 상기 목적에 적합하다. 사용된 용해화 계면활성제는 바람직하게는 모노히드록시 알코올이지만, 2 내지 6개 탄소원자 및 2 내지 6개 히드록시기를 갖는 폴리올(예컨대 1,3-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 1,2-프로판디올)도 사용될 수 있다. 이러한 담체는 통상 세제 제조의 전체 중량을 기준하여 5 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%의 양으로 사용된다. 세제 제조는 소위 "유닛 액체 투여량" 형태로 사용될 수 있다.

본 발명은 본 발명에 따른 촉매를 포함하며 분말 형태 또는 과립형 세제, 세정제 또는 표백제 조성물에 혼입하기에 적합한 과립에도 관한 것이다. 이러한 과립은 바람직하게는 다음을 포함한다:

- a) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 40중량%, 특히 1 내지 30 중량%의 1 이상의 화학식(1)의 금속 착물 화합물 및 1 이상의 유기 퍼옥시산 및/또는 1 이상의 유기 퍼옥시산의 전구체 및 상술한 바와 같은 무기 과염 형태인 H_2O_2 ,
- b) 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 10 내지 99중량%, 특히 20 내지 80 중량%의 1 이상의 결합제,
- c) 0 내지 20중량%, 특히 1 내지 20 중량%의 1 이상의 캡슐화 물질,
- d) 0 내지 20 중량%의 1 이상의 추가의 첨가제, 및
- e) 0 내지 20 중량%의 물.

화학식(1)의 금속 착물 화합물 및 유기 퍼옥시산 및/또는 무기 퍼옥시산의 1 이상의 전구체 및 상술한 바와 같은 무기 과염 형태의 H_2O_2 의 전구체 [성분 a)]의 경우, 상기에 정의된 모든 바람직한 정의는 과립에도 적용된다.

결합제(b)로서 수용성, 분산성 또는 물 유화성 음이온 분산제, 비이온 분산제, 중합체 및 왁스를 고려할 수 있다.

사용된 음이온성 분산제는 예컨대 염료, 안료 등에 대한 시중에서 구입할 수 있는 수용성 음이온 분산제이다.

다음 생성물을 고려할 수 있다: 방향족 술폰산 및 포름알데히드의 축합생성물; 방향족 술폰산과 비치환 또는 염소화된 디페닐 또는 디페닐 옥사이드와 경우에 따라 포름알데히드의 축합생성물; (모노-/디-)알킬나프탈렌술포네이트; 중합화된 유기 술폰산의 나트륨염; 중합화된 알킬나프탈렌술폰산의 나트륨염; 중합화된 알킬벤젠술폰산의 나트륨염; 알킬아릴술포네

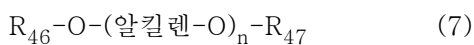
이트; 알킬 폴리글리콜 에테르 술페이트의 나트륨염; 폴리알킬화 디핵성 아릴술포네이트; 아릴술포산 및 히드록시아릴술포산의 메틸렌-결합된 축합생성물; 디알킬술포숙신산의 나트륨염; 알킬 디글리콜 에테르 술페이트의 나트륨염; 폴리나프탈렌메탄술포네이트의 나트륨염; 리그노술포네이트 또는 옥시리그노술포네이트; 및 헤테로시클릭 폴리술포산.

특히 적합한 음이온 분산제는 나프탈렌술포산과 포름알데히드의 축합생성물; 중합화된 유기 술포산의 나트륨염; (모노-/디-)알킬나프탈렌술포네이트; 폴리알킬화된 다핵성 아릴술포네이트; 중합화된 알킬벤젠술포산의 나트륨염; 리그노술포네이트; 옥시리그노술포네이트 및 나프탈렌술포산과 폴리클로로메틸디페닐의 축합생성물이다.

적합한 비이온 분산제는 물에서 유효가능하고, 분산되거나 용해될 수 있는 35℃ 이상의 용점을 갖는 화합물, 예컨대 다음 화합물이다:

1. 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방 알코올, 특히 세틸 알코올;
2. 2 내지 80몰의 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드(이때, 에틸렌 옥사이드 단위의 일부는 스티렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 같은 치환된 에폭사이드에 교체될 수 있음)와 고급 불포화 또는 포화 모노알코올, 지방산, 지방 아민 또는 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방아미드 또는 벤질 알코올, 페닐 페놀, 벤질 페놀 또는 알킬 페놀(이때 알킬 라디칼은 4개 이상의 탄소원자를 가짐)과의 부가 생성물;
3. 알킬렌 옥사이드, 특히 프로필렌 옥사이드, 축합 생성물(블록 중합체);
4. 디아민, 특히 에틸디아민과의 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 부가생성물;
5. 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방산 및 1 이상의 히드록시-저급 알킬 또는 저급 알콕시-저급 알킬 기를 갖는 1급 또는 2급 아민의 반응생성물, 또는 이러한 히드록시알킬-함유 반응 생성물의 알킬렌 옥사이드 부가반응 생성물;
6. 장쇄 에스테르기를 갖는 소르비탄 에스테르, 또는 4 내지 10개 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트와 같은 에폭시화된 소르비탄 에스테르 또는 4 내지 20개 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올라우레이트;
7. 프로필렌 옥사이드와 3 내지 6개 탄소원자를 갖는 3가 내지 6가 지방족 알코올, 예컨대 글리세롤 또는 펜타에리트리톨의 부가 생성물; 및
8. 8 내지 30몰의 에틸렌 옥사이드 및 3 내지 30몰의 프로필렌 옥사이드와 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방족 모노알코올의 지방 알코올 폴리글리콜 혼합된 에테르.

특히 적합한 비이온 분산제는 하기 화학식(7)의 계면활성제이다:



식중에서,

R_{46} 은 C_8-C_{22} 알킬 또는 C_8-C_{18} 알케닐이고,

R_{47} 은 수소; C_1-C_4 알킬; 6개 이상의 탄소원자를 갖는 시클로지방족 라디칼; 또는 벤질이며,

"알킬렌"은 2 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬렌 라디칼이고, 또

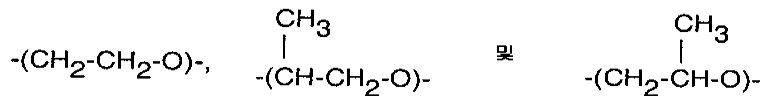
n 은 1 내지 60의 수임.

화학식(7)중의 치환기 R_{46} 및 R_{47} 은 유리하게는 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 불포화 또는 바람직하게는 포화된 지방족 모노알코올의 탄화수소 라디칼이다. 탄화수소 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. R_{46} 및 R_{47} 는 서로 독립적으로 바람직하게는 9 내지 14개 탄소원자를 갖는 다른 알킬 라디칼이다.

고려할 수 있는 지방족 포화 모노알코올은 천연 알코올, 예컨대 라우릴 알코올, 미리스틸 알코올, 세틸 알코올 또는 스테아릴 알코올, 및 합성 알코올, 예컨대 2-에틸헥산올, 1,1,3,3-테트라메틸부탄올, 옥탄-2-올, 이소노닐 알코올, 트리메틸헥산올, 트리메틸노닐 알코올, 데카놀, C₉-C₁₁옥소-알코올, 트리데실 알코올, 이소트리데실 알코올 및 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 직쇄 일급 알코올(Alfols)이다. 이러한 Alfols의 예는 Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) 및 Alfol (16-18)이다. ("Alfol"은 Sasol Limited의 등록상표명임). 불포화 지방족 모노알코올은 예컨대 도데세닐 알코올, 헥사데세닐 알코올 및 올레일 알코올이다.

알코올 라디칼은 단독으로 또는 2 이상의 성분의 혼합물 형태로 존재할 수 있고, 예컨대 콩 지방산, 야자 알코올 지방산 또는 동물수지 오일로부터 유도되는 알킬 및/또는 알케닐 기의 혼합물일 수 있다.

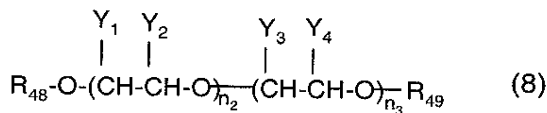
(알킬렌-O) 사슬은 바람직하게는 다음 화학식



의 2가 라디칼이다.

시클로지방족 라디칼의 예는 시클로헥틸, 시클로옥틸 및 바람직하게는 시클로헥실을 포함한다.

고려할 수 있는 비이온 분산제는 바람직하게는 하기 화학식(8)의 계면활성제이다:



식중에서,

R₄₈은 C₈-C₂₂알킬이고,

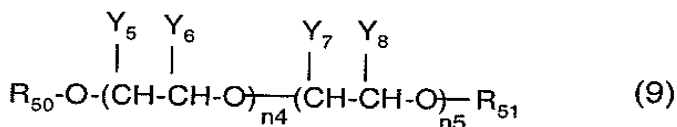
R₄₉는 수소 또는 C₁-C₄알킬이며,

Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄는 서로 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고,

n₂는 0 내지 8의 수이며, 또

n₃은 2 내지 40의 수임.

다른 중요한 비이온 분산제는 하기 화학식(9)에 상응한다:



식중에서,

R₅₀은 C₉-C₁₄알킬이고,

R₅₁은 C₁-C₄알킬이며,

Y_5 , Y_6 , Y_7 및 Y_8 은 서로 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이며, 라디칼 Y_5 , Y_6 중의 하나 및 라디칼 Y_7 , Y_8 중의 하나는 연제나 수소이고; 또

n_4 및 n_5 는 서로 독립적으로 4 내지 8의 정수임.

화학식(7) 내지 (9)의 비이온 분산제는 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 예컨대, 고려할 수 있는 계면활성제 혼합물로서는 화학식(7)의 비-말단 기-종결 지방 알코올 에톡실레이트, 즉 R_{46} 은 C_8 - C_{22} 알킬이고, R_{47} 은 수소이며, 또 알킬렌-O 사슬은 라디칼 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 인 화학식(7)의 화합물 및 화학식(9)의 말단 기-종결 지방 알코올 에톡실레이트이다.

화학식(7), (8) 및 (9)의 비이온 분산제의 예는 C_{10} - C_{13} 지방 알코올, 예컨대 C_{13} 옥소-알코올과 3 내지 10몰의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드의 반응 생성물 및 1몰의 C_{13} 지방 알코올과 6몰의 에틸렌 옥사이드 및 1몰의 부틸렌 옥사이드의 반응 생성물을 포함하며, 상기 부가반응 생성물은 각각 C_1 - C_4 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 부틸에 의해 말단기-종결될 수 있다.

이러한 분산제는 단일하게 사용되거나 또는 2 이상의 분산제의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 음이온 또는 비이온 분산제를 부가하는 이외에, 본 발명에 따른 과립은 수용성 유기 중합체를 결합체로서 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 단일하게 사용되거나 또는 2 이상의 중합체의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

고려할 수 있는 수용성 중합체는 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 공중합체, 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피리딘-N-옥사이드, 비닐피롤리돈과 장쇄 α -올레핀의 공중합체, 비닐피롤리돈과 비닐이미다졸의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드의 공중합체, 비닐 피롤리돈 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4급화된 공중합체, 비닐카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼중합체, 비닐피롤리돈 및 메타크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프로락탐/비닐 피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼중합체, 스티렌 및 아크릴산의 공중합체, 폴리카르복시산, 폴리아크릴아미드, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 말레산과 불포화 탄화수소의 공중합체 및 상술한 중합체의 혼합된 중합 생성물이다. 이들 유기 중합체중에서, 특히 중요한 것은 폴리에틸렌 글리콜, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 폴리아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트이다.

적합한 수-유화성 또는 수-분산성 결합체는 파라핀 왁스를 포함한다.

캡슐화 물질(c)은 특히 수용성 및 수분산성 중합체 및 왁스를 포함한다. 이들 물질 중에서, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 및 폴리아크릴레이트, 파라핀, 지방산, 에틸 아크릴레이트와 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트이다.

고려될 수 있는 다른 첨가제(d)는 예컨대 습윤제, 먼지 제거제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 및 용해 촉진제, 광학증백제 및 격리제이다.

본 발명에 따른 과립의 제조는,

a) 용액 또는 현탁액으로부터 개시된 다음 건조/성형 단계를 거치거나; 또는

b) 용융물 중의 활성성분의 현탁액으로부터 개시된 다음 성형 및 고화 처리될 수 있다.

a) 무엇보다도 음이온 또는 비이온 분산제 및/또는 중합체 및 경우에 따라 다른 첨가제는 물에 용해되며 필요한 경우 가열에 의해 균일 용액이 얻어질 때 가지 교반한다. 생성한 수용액에 본 발명에 따른 촉매를 용해 또는 현탁시킨다. 용액의 고형분 함량은 용액의 전체 중량을 기준으로 30중량% 이상, 특히 40 내지 50 중량%이어야 한다. 용액의 점도는 바람직하게는 200 mPas 미만(20℃에서)이다.

이렇게하여 제조된 본 발명에 따른 촉매를 포함하는 수용액은 건조 단계를 거치며, 이때 잔류량을 제외한 모든 물이 제거되고, 고형 입자(과립)가 동시에 형성된다. 공지 방법은 수용액으로 부터 과립을 제조하기에 적합하다. 원칙적으로, 연속 방법 및 불연속 방법이 적합하다. 연속 방법이 바람직하고, 특히 분무 건조 및 유동층상 과립 공정이 바람직하다.

특히 적합한 것은 활성성분이 순환 열풍에 의해 챔버에 분무되는 분무-건조 공정이다. 용액의 원자화는 예컨대 일차 또는 이차 노즐을 사용하여 실시되거나 신속하게 회전하는 디스크의 방사 효과에 의해 생긴다. 입자 크기를 증가시키기 위해, 분무-건조 공정은 유동층상중에 고형 핵을 갖는 액체 입자의 부가적 응집과 조합되어 챔버의 내부 부분을 형성한다(소위 유체 분무). 통상의 분무 건조법에 의해 얻은 미립자(<100 μm)는 폐가스 유동으로 부터 분리된 후 필요에 따라 추가의 처리 없이, 활성성분의 액체 방울에 의한 응집을 위한 분무 건조기의 원자화의 원자화 콘에 직접적으로 핵으로 제공된다.

과립화 공정중에, 물은 본 발명에 따른 촉매, 결합제 및 추가의 첨가제를 포함하는 용액으로 부터 즉각적으로 제거될 수 있다. 원자화 콘에서 방울의 응집 형성 또는 고형 입자를 갖는 방울의 응집이 생기게 하는 것이 목적이다.

필요한 경우, 분무 건조기에서 형성된 과립은 연속 공정으로, 예컨대 체질 공정에 의해 제거된다. 미립자 및 대형 입자는 상기 공정에 직접 재이용되거나(재용해됨없이) 또는 액체 활성 성분 제제에 용해된 다음 다시 과립화된다.

a)에 다른 다른 제조방법은 중합체를 물과 혼합한 다음 촉매를 상기 중합체 용액에 용해/현탁시켜 수성 상을 형성하는 방법으로, 본 발명에 따른 촉매는 상기 상에 균일하게 분포된다. 동시에 또는 이어서, 상기 수성 상은 안정한 분산액이 형성되도록 분산 안정화제 존재하에서 수-불혼화성 액체에 분산된다. 이어 증류에 의해 분산액으로 부터 물을 제거하여 실질적으로 건조 입자를 형성한다. 이들 입자에서, 촉매는 중합체 매트릭스에 균일하게 분포된다.

본 발명에 따른 과립은 마모에 내성이고, 분진이 적고 부울 수 있고 측량이 용이하다. 이들은 세제 제제와 같은 제제에 본 발명에 따른 촉매의 소망하는 농도로 직접 추가될 수 있다.

세제에서 착색된 외관의 과립을 억제하려는 경우, 이것은 예컨대 과립을 백색의 용융성 물질("수용해성 왁스")에 끼워넣거나 또는 백색 안료(예컨대 TiO₂)를 과립 제제에 추가하거나, 또는 바람직하게는 캡슐의 마스킹 효과를 강화시키기 위하여 용융물에 추가되는 백색 고체인 EP-A-0 323 407에 기재된 바와 같은 수용성 왁스로 구성된 용융물에서 상기 과립을 캡슐화하는 것에 의해 달성할 수 있다.

b) 본 발명에 따른 촉매는 용융 과립화하기 전에 별도의 단계로 건조되며 또 필요에 따라서 분쇄기에서 건조 분쇄되어 모든 고형분 입자는 <50 μm 크기이다. 상기 건조는 패들 건조기, 진공 캐비닛 또는 냉동건조기와 같은 목적에 통상적인 장치에서 실시한다.

미립자 촉매는 용융 담체 물질에 현탁되고 균질화된다. 소망하는 과립은 용융물의 동시 고화에 의해 성형 단계에서 현탁액으로 부터 제조한다. 적합한 용융-과립화 공정의 선택은 소망하는 과립 크기에 따라서 실시한다. 원칙적으로, 0.1 내지 4 mm의 입자 크기의 과립을 제조하기 위해 사용될 수 있는 임의의 방법이 적합하다. 이러한 방법은 방울 공정(냉각 벨트상에서 고화 또는 차가운 공기중에서 자유 낙하), 용융 프릴링(냉각 매질 가스/액체) 및 연속 단계에 의한 플레이크 형성이며, 과립화 장치는 연속적으로 또는 불연속적으로 작동한다.

세제에서 용융물로 부터 제조된 과립의 착색 외관을 억제하려는 경우, 촉매 이외에 용융물에 백색 또는 착색 안료를 현탁시켜서 고화후 소망하는 착색 외관을 과립에 부여한다(예컨대 이산화티탄).

소망하는 경우, 과립은 캡슐화 물질로 피복되거나 또는 캡슐화될 수 있다. 캡슐화에 고려될 수 있는 방법은 통상적인 방법 및 예컨대 EP-A-0 323 407호에 기재된 바와 같은 수용성 왁스로 구성된 용융물에 의해 과립을 캡슐화하는 방법, 코아세르베이션, 착물 코아세르베이션 및 표면 중합반응을 포함한다.

캡슐화 물질(c)은 예컨대 수용성, 수분산성 또는 수유화성 중합체 및 왁스를 포함한다.

추가적 첨가제(d)로서 예컨대 습윤제, 먼지 제거제, 수불용성 또는 수용성 염료 또는 안료 및 용해 촉진제, 형광증백제 및 격리제를 고려할 수 있다.

본 발명의 다른 생성물 형태는 공업적 및 관례적인 세척을 위해 특별히 개발된 생성물 형태, 예컨대 물 또는 유기 용매 중의 촉매의 액체 용액 또는 분말 또는 과립과 같은 고체 형태를 포함하며, 이들은 세탁의 개별 표백 단계에 투여될 수 있다.

놀랍게도, 화학식(1)의 금속 착물 화합물은 부엌 표면, 벽 타일 또는 마루 타일에 생기는 착색 오염에 대하여 현저하게 향상된 탈색 촉진 작용을 나타낸다.

경질 표면, 특히 부엌 표면, 벽 타일 또는 마루 타일용 세정액에서 또는 (자동) 식기세척기 제제에서 촉매로 화학식(1)의 1 이상의 금속 착물 화합물을 사용하는 것이 특히 중요하다.

화학식(1)의 금속 착물 화합물 및 상응하는 리간드는 탁월한 항균 작용을 갖는다. 세균을 박멸하거나 세균 공격으로부터 보호하기 위한 이들의 용도도 또한 중요하다.

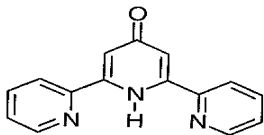
화학식(1)의 금속 착물 화합물은 유기 합성과 관련한 선택적 산화, 특히 유기 분자의 산화, 예컨대 올레핀의 산화로 에폭사이드를 형성하는데 특히 적합하다. 이러한 선택적 전환 반응은 공정 화학에 필요한 것이다.

이하의 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위해서이며 본 발명을 제한하지 않는다. 부 및 %는 특별히 지시하지 않는 한 중량에 관한 것이다. 온도는 특별히 나타내지 않는 한 °C 이다.

실시예

4'-치환된 티피리딘 및 4-피리돈의 합성

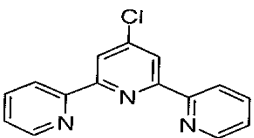
실시예 1: 1'H-[2,2';6',2'']티피리딘-4'-온 (이후 L1이라 칭함)



(101)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 1(26 페이지)와 유사하게 실시한다.

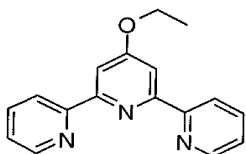
실시예 2: 4'-클로로-[2,2';6',2'']티피리딘 (이후 L2라 칭함)



(102)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 2(27 페이지)와 유사하게 실시한다.

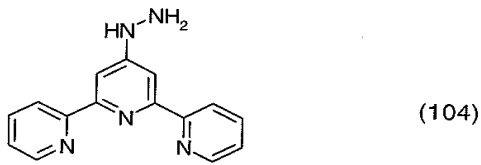
실시예 3: 4'-에톡시-[2,2';6',2'']티피리딘 (이후 L3이라 칭함)



(103)

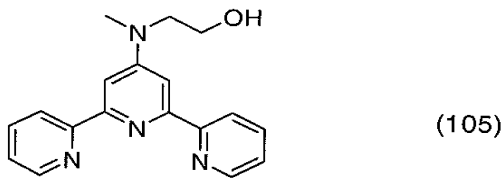
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 3(28 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 4: [2,2';6',2'']터피리드-4'-일-히드라진 (이후 L4라 칭함)



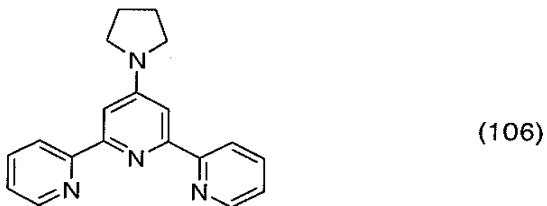
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 4(28 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 5: 2-(메틸-[2,2';6',2'']터피리드-4'-일-아미노)-에탄올 (이후 L5라 칭함)



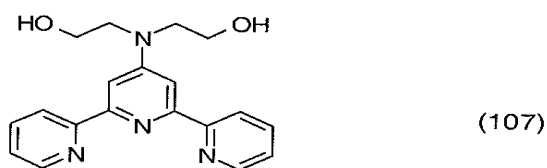
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 5(29 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 6: 4'-피롤리딘-1-일-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L6이라 칭함)



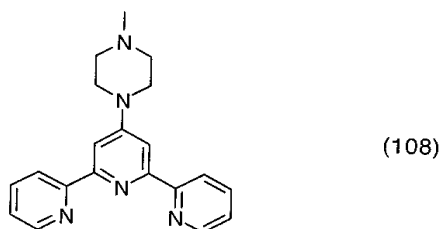
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 6(29 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 7: 2-[(2-히드록시-에틸)-[2,2';6',2'']터피리드-4'-일-아미노]-에탄올 (이후 L7 이라 칭함)



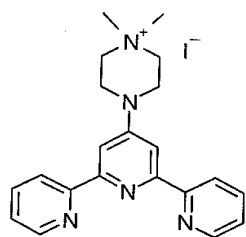
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 7(30 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 8: 4'-(4-메틸-피페라진-1-일)-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L8이라 칭함)



이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 8(31 페이지)와 유사하게 실시한다.

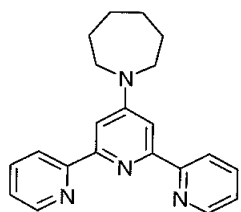
실시예 8b: 1,1-디메틸-4-[2,2';6',2'']터피리드-4'-일-피페라진-1-움 요오다이드 (이후 L8b라 칭함)



(108a)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 8b(31 페이지)와 유사하게 실시한다.

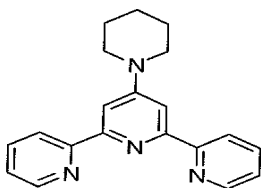
실시예 9: 4'-아제판-1-일-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L9라 칭함)



(109)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 9(32 페이지)와 유사하게 실시한다.

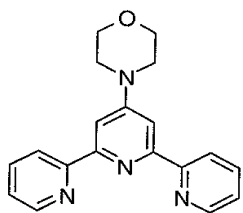
실시예 10: 4'-피페리딘-1-일-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L10이라 칭함)



(110)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 10(32 페이지)와 유사하게 실시한다.

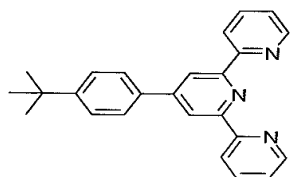
실시예 11: 4'-모르폴린-4-일-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L11이라 칭함)



(111)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 11(33 페이지)와 유사하게 실시한다.

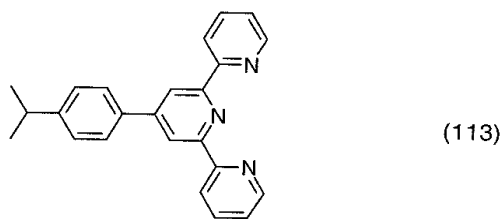
실시예 12: 4'-(4-tert-부틸-페닐)-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L12라 칭함)



(112)

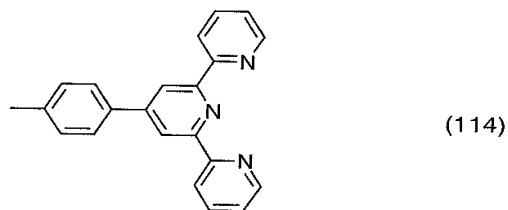
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 12(33 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 13: 4'-(4-이소프로필-페닐)-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L13이라 칭함)



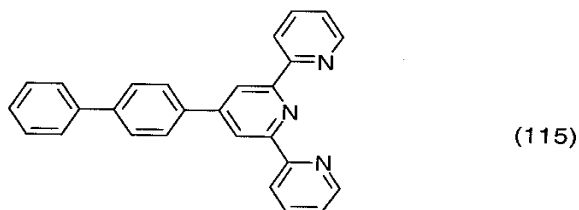
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 13(34 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 14: 4'-p-톨릴-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L14라 칭함)



이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 14(34 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 15: 4'-비페닐-4-일-[2,2';6',2'']터피리딘 (이후 L15라 칭함)



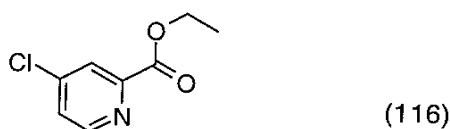
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 15(35 페이지)와 유사하게 실시한다.

피리돈 형의 다중치환된 리간드에 대한 구성 블록의 합성

실시예 16: 4-클로로-피리딘-2-카르복시산 메틸 에스테르

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 16(35 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 17: 4-클로로-피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르



a) 단계 1:

10.0 ml (0.130 몰)의 N,N-디메틸포름아미드를 40℃에서 295 ml(4.06 몰)의 염화티오닐에 교반하면서 적가하였다. 100g(0.812몰)의 피콜린산을 1/2 시간에 걸쳐 부가하였다. 이 혼합물을 조심스럽게 70℃로 가열하고 이 온도에서 24시간 동안 교반한 다음, 형성된 가스는 수소화나트륨 용액이 장입된 세척 병을 통하여 제거하였다. 각각 100 ml 톨루엔을 사용하여 3회 더 농축 및 증발을 실시하고, 그 잔류물을 용매에 의해 440 ml로 희석시키고, 그 용액을 120 ml의 무수 에탄올 및 120 ml의 톨루엔의 혼합물에 도입하였다. 이 혼합물을 약 1/2 부피로 농축시킨 다음 4℃로 냉각시키고, 흡입 여과하고 톨루엔으로 세척하였다. 4-클로로-피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르 히드로클로라이드를 베이지색 흡습성 분말 형태로 수득하였다.

b) 단계 2:

단계 1에서 수득한 히드로클로라이드를 300 ml 에틸 아세테이트 및 200 ml 탈이온수에 용해시키고 4N 수산화나트륨 용액을 사용하여 중성으로 만들었다. 상들을 분리한 후, 200 ml 에틸 아세테이트를 사용하여 2회 추출하였다. 유기 상을 모으고, 황산나트륨 상에서 건조시키며 여과하고 농축시켰다. 4-클로로-피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르를 갈색 오일 형태로 수득하였으며, 필요한 경우 증류에 의해 정제시켰다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.56 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.03 (d, 1H, J=1.8 Hz); 7.39 (dd, 1H, J=5.4, 1.8 Hz); 4.39 (q, 2H, J=7.0 Hz); 1.35 (t, 3 H, J=7.0 Hz).

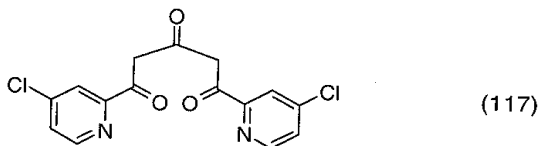
실시예 18: 4-에톡시-피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 17(36 페이지)과 유사하게 실시한다.

실시예 19: 4-피롤리딘-1-일-2-피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르

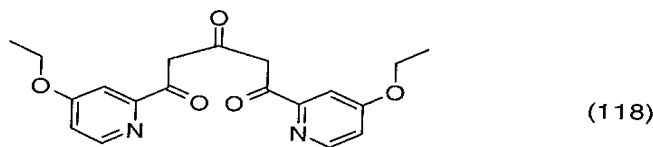
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 18(36 페이지)과 유사하게 실시한다.

실시예 20: 1,5-비스(4-클로로피리드-2-일)-펜탄-1,3,5-트리온



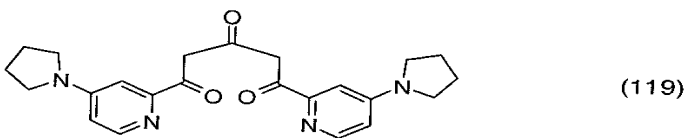
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 19(37 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 21: 1,5-비스(4-에톡시-피리드-2-일)-펜탄-1,3,5-트리온



이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 20(37 페이지)과 유사하게 실시한다.

실시예 22: 1,5-비스(4-피롤리딘-1-일-2-피리딘)-펜탄-1,3,5-트리온



이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 21(37 페이지)과 유사하게 실시한다.

실시예 23: 1-피리드-2-일-부탄-1,3-디온

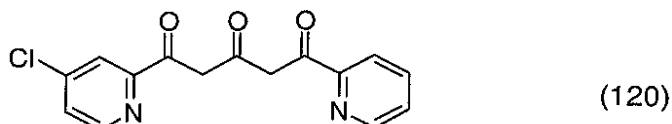
아르곤 하에서, 100 ml 무수 테트라히드로푸란에 8.71 g(150 밀리몰)의 무수 아세톤이 용해된 용액을, 300 ml의 무수 테트라히드로푸란에 20.42 g(300 밀리몰)의 나트륨 에탄올레이트가 용해된 용액에 추가하였다. 100 ml의 무수 테트라히드로푸란에 22.68 g(150 밀리몰)의 피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르가 용해된 용액을 20분간에 걸쳐 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 15시간 동안 교반하고 또 비점에서 4시간 동안 교반하였다. 회전 증발기를 이용하여 농축을 실시하고,

150 ml의 물을 부가하고, 그 혼합물을 빙초산에 의해 중성으로 만들었다. 디에틸 에테르를 사용하여 2회 추출하고, 유기 추출물을 모아서 건조시켜(황산나트륨) 회전 증발기를 이용하여 농축한 후 오렌지색 오일 형태의 1-피리드-2-일-부탄-1,3-디온을 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) for enol tautomer: 15.8 – 15.5 (br s, OH); 8.60-8.55 (dm, 1H); 8.20 – 7.95 (dm, 1H); 7.79-7.71 (tm, 1H); 7.35 – 7.29 (m, 1H); 6.74 (s, 1H); 2.15 (s, 3H).

케토 토오토머: 4.20 ppm에서 CH₂-기 (에놀/케토 형태 비 = 87:13).

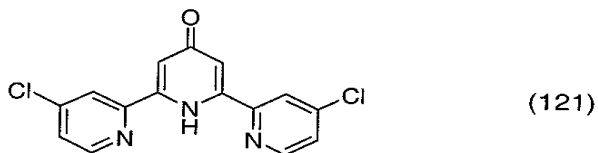
실시예 24: 1-(4-클로로-피리드-2-일)-5-피리드-2-일-펜탄-1,3,5-트리온



비점에서, 21.3 g(131 밀리몰)의 1-피리드-2-일-부탄-1,3-디온 및 36.3 g(196 밀리몰)의 4-클로로-피리딘-2-카르복시산 에틸 에스테르의 혼합물을 200 ml의 무수 테트라히드로푸란에 10.43 g(261 밀리몰, 약 60% 분산액)의 수소화나트륨이 용해된 용액에 2시간에 걸쳐 적가하였다. 이 혼합물을 70℃ 에서 2시간 더 교반한 다음 회전 증발기를 사용하여 농축시킨 다음 4℃에서 200 ml의 물을 조심스럽게 부가하였다. 이 혼합물은 5N 염산을 사용하여 중성으로 만들고, 1-(4-클로로-피리드-2-일)-5-피리드-2-일-펜탄-1,3,5-트리온을 황색-녹색 고체 형태로 여과하였다. 건조되고 용해되지 않는 생성물은 추가의 정제 단계 없이 이용될 수 있다.

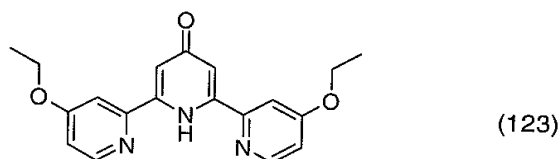
다중치환된 터피리딘 및 피리돈의 합성

실시예 25: 4,4"-디클로로-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 (이후 L16이라 칭함)



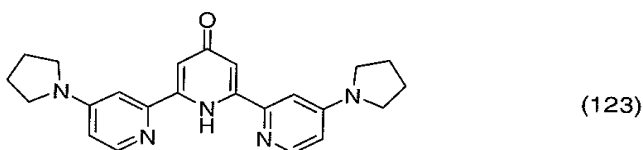
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 22(38 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 26: 4, 4"-디에톡시-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 (이후 L17이라 칭함)



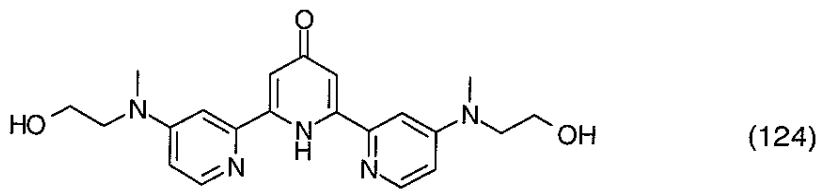
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 23(38 페이지)과 유사하게 실시한다

실시예 27: 4,4"-디-피롤리딘-1-일-1'H-[2,2'; 6',2'']터피리딘-4'-온 (이후 L18이라 칭함)



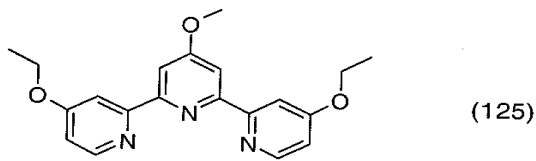
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 24(39 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 28: 4,4"-비스[(2-히드록시-에틸)-메틸-아미노]-1'H-[2,2'; 6',2"]터피리딘-4'-온 (이후 L19라 칭함)



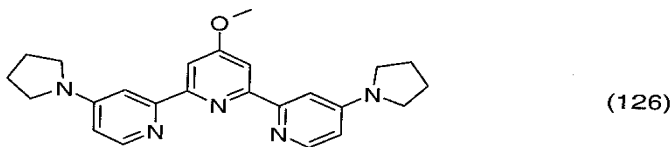
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 25(39 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 29: 4,4"-디에톡시-4'-메톡시-[2,2'; 6',2"]터피리딘 (이후 L20이라 칭함)



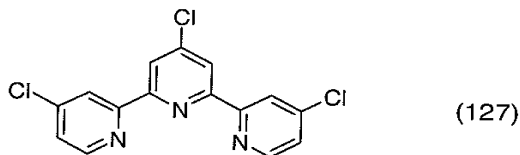
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 26(40 페이지)과 유사하게 실시한다.

실시예 30: 4'-메톡시-4,4"-디-피롤리딘-1-일-[2,2'; 6',2"]터피리딘 (이후 L21이라 칭함)



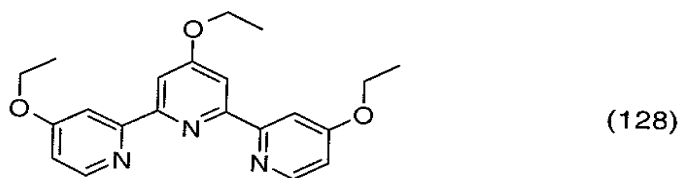
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 27(40 페이지)과 유사하게 실시한다.

실시예 31: 4, 4',4"-트리클로로-[2,2'; 6',2"]터피리딘 (이후 L22라 칭함)



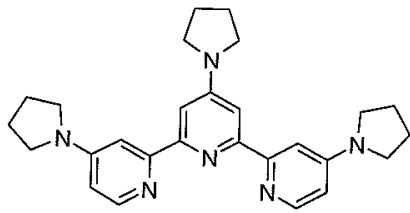
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 28(41 페이지)과 유사하게 실시한다.

실시예 32: 4, 4',4"-트리에톡시-[2,2'; 6',2"]터피리딘 (이후 L23이라 칭함)



이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 29(41 페이지)와 유사하게 실시한다.

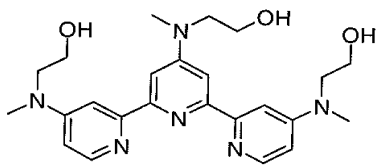
실시예 33: 4, 4',4"-트리-피롤리딘-1-일-[2,2'; 6',2"]터피리딘 (이후 L24라 칭함)



(129)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 30(42 페이지)와 유사하게 실시한다.

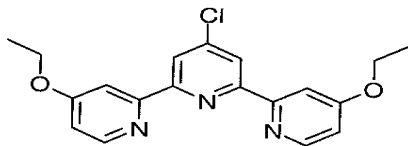
실시예 34: 2-({4',4''-비스[(2-히드록시-에틸)-메틸-아미노]-[2,2';6',2'']터피리딘-4-일}-메틸-아미노)-에탄올 (이후 L25라 칭함)



(130)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 31(42 페이지)과 유사하게 실시한다.

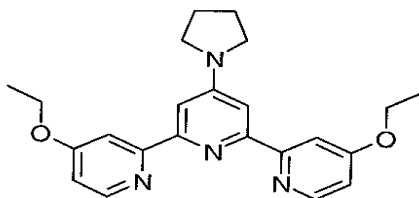
실시예 35: 4'-클로로-4,4''-디에톡시-[2,2'; 6',2'']터피리딘 (이후 L26라 칭함)



(131)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 32(43 페이지)와 유사하게 실시한다.

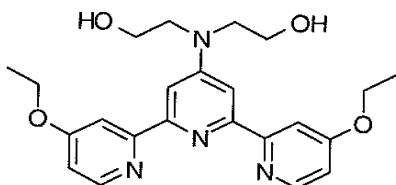
실시예 36: 4,4''-디에톡시-4'-피롤리딘-1-일-[2,2'; 6',2'']터피리딘 (이후 L27이라 칭함)



(132)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 33(43 페이지)과 유사하게 실시한다.

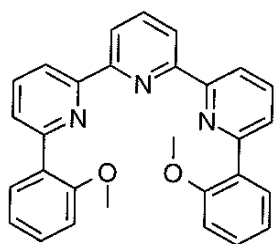
실시예 37: 2-[(4,4''-디에톡시-[2,2'; 6',2'']터피리드-4'-일)-(2-히드록시-에틸)-아미노]-에탄올 (이후 L28이라 칭함)



(133)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 34(44 페이지)와 유사하게 실시한다.

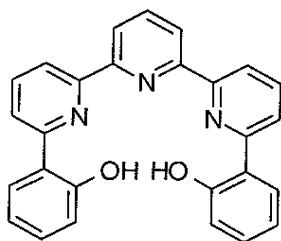
실시예 38: 6,6''-비스(2-메톡시페닐)-2,2':6':2''-터피리딘 (이후 L29라 칭함)



(134)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 35(44 페이지)와 유사하게 실시한다.

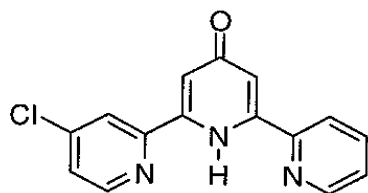
실시예 39: 6,6"-비스(2-히드록시페닐)-2,2': 6',2"-터피리딘 (이후 L30이라 칭함)



(135)

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 36(45 페이지)와 유사하게 실시한다.

실시예 40: 4-클로로-1'H-[2,2'; 6',2'']터피리딘 (이후 L31이라 칭함)

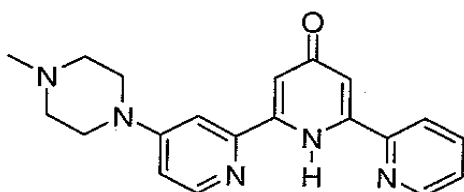


(136)

110 ml의 25% 수산화암모늄 용액을 100 ml 이소프로판올중의 1-(4-클로로-피리드-2-일)-5-피리드-2-일-펜탄-1,3,5-트리온 (제조를 위해 실시예 24 참조)에 부가하고 4.5 시간 동안 환류시켰다. 실온에서 상기 혼합물을 6N 염산을 사용하여 pH 5로 조정하고 여과하였다. 잔류물을 실리카 겔 (용출물: 클로로포름/메탄올/수산화암모늄 용액 4:1:0.1) 상에서 여과하고, 여과하며 농축시켰다. 아세톤으로부터 재결정시킨 후, 4-클로로-1'H-[2,2': 6',2'']터피리딘-4'-온을 회색 고체 형태로 수득하며, 이것은 특수한 정제 단계 없이 더 처리될 수 있다.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 8.72-8.63 (m, 2H); 8.62-8.53 (m, 2H); 7.98 (ddd, 1H, J=7.7,7.7,1.8 Hz); 7.87 (d, 1H, J=2.2 Hz); 7.83 (d, 1H, J=2.2 Hz); 7.59 (dd, 1H, J=5.4,2.2 Hz); 7.43-7.51 (m, 1H); 2.07 (s, 1H).

실시예 41: 4-(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2'; 6',2'']터피리딘-4'-온 (이후 L32라 칭함)



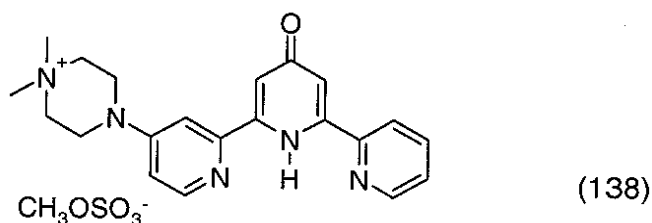
(137)

80 ml의 2-메틸-2-부탄올 중의 5.22 g (18.4 밀리몰)의 4-클로로-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 (실시예 40에서 L31), 18.36 g(184 밀리몰, 20.4 ml)의 1-메틸-피페라진 및 125 mg (0.92 밀리몰, 0.05 당량)의 염화아연(II)의 혼합물을 30시간 동안 환류시키고, 회전 증발기를 이용하여 농축 건조시켰다. 100 ml의 물을 부가하고 그 혼합물을 진한 염산을 사

용하여 중성으로 만들었다. 클로로포름을 사용하여 4회 추출하고 유기 추출물을 조합 및 건조(황산나트륨)시킨 후, 조 생성물을 수득하며, 이것은 아세토니트릴로부터 재결정화된다. 4-(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2'; 6',2'']터피리딘-4'-온을 백색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.69 (d, 1H, 4.5 Hz); 8.32 (d, 1H, J=5.9 Hz); 7.92-7.74 (m, 2H); 7.37-7.30 (m, 1H); 7.20 (d, 1H, J=2.3 Hz); 7.01 (s, 1H); 6.98 (s, 1H); 6.71-6.63 (m, 1H); 3.45-3.35 (tm, 4H); 2.58-2.48 (tm, 4H); 2.32 (s, 3H).

실시예 42: 1,1-디메틸-4-(4'-옥소-1',4'-디히드로-[2,2'; 6',2'']터피리딘-4-일)-피페라진-1-움 메토술페이트 (이후 L33이라 칭함)

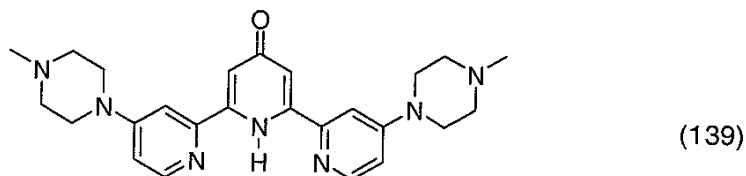


0.33 ml (3.5 밀리몰, 442 mg)의 디메틸 술페이트를, 60 ml의 아세톤에 1.22 g (3.5 밀리몰)의 4-(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 (실시예 41에서 L32)이 현탁된 현탁액에 적가하였다. 17 시간 후, 여과를 실시하고 조 생성물을 (아세톤 및 디클로로메탄)으로 세척한 다음 메탄올로부터 재결정화시켰다. 1,1-디메틸-4-(4'-옥소-1',4'-디히드로-[2,2';6',2'']터피리딘-4-일)-피페라진-1-움 메토술페이트를 백색 고체 형태로 수득하였다.

C₂₂H₂₇N₅O₅S *0.09 H₂O, 475.17; 이론치 C 55.61 H 5.77 N 14.74 S 6.75 H₂O 0.34; 실측치 C 55.56 H 5.85 N 14.63 S 6.75 H₂O 0.33.

¹H-NMR (360 MHz, D₂O): 8.31 (d, 1H, J=4.1 Hz); 7.76 (dd, 1H, J=7.7); 7.64 (d, 1H, J=7.7 Hz); 7.58 (d, 1H, J=5.4 Hz); 7.22 (dd, 1H, J=7.2, 5.0 Hz); 6.71 (s, 1H); 6.48 (dm, 1H); 6.46-6.39 (dm, 1H); 6.34 (dm, 1H); 3.67 (s, 3H); 3.48 (br s, 8 H); 3.19 (s, 6H).

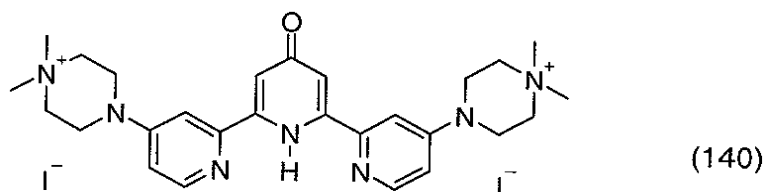
실시예 43: 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2'; 6',2'']터피리딘-4'-온 (이후 L34라 칭함)



200 ml의 2-메틸-2-부탄올 중의 10.89 g (34.2 밀리몰)의 4,4"-디클로로-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 (실시예 25에서 L16), 68.6 g(685 밀리몰, 76.1 ml)의 1-메틸-피페라진 및 233 mg (1.71 밀리몰, 0.05 당량)의 염화아연(II)의 혼합물을 24시간 동안 환류시키고 회전 증발기를 이용하여 농축 건조시켰다. 조 생성물을 아세트산 에틸/메탄올 33:1 (v/v)로부터 재결정화시키고, 100 ml의 물에 용해시킨 다음 4N 수산화나트륨을 사용하여 pH 8-9로 조정하여 얻은 베이지색 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온을 여과하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.32 (d, 2H, J=5.9 Hz); 7.18 (dm, 2H); 6.93 (s, 2H); 6.66 (dd, 2H; J=5.9, 2.3 Hz); 3.41-3.32 (tm, 8H); 2.55-2.44 (tm, 8H); 2.29 (s, 6H).

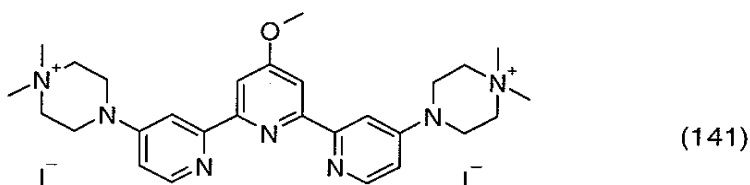
실시예 44: 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2'; 6',2'']터피리딘-4'-온과 요오드화 메틸의 이중 4급화 (이후 L35라 칭함)



8.7 ml (19.9 g, 140 밀리몰)의 요오드화 메틸을 150 ml의 아세토니트릴 중에 3.12 g(7밀리몰)의 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 (실시예 43에서 L34)이 현탁된 현탁액에 적가하였다. 실온에서 5시간 동안 교반한 다음 여과하며, 생성한 이중 4급화된 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 ($C_{27}H_{37}I_2N_7O$)를 세척(아세토니트릴)하였다.

1H -NMR (360 MHz, D_2O): 7.73 (d, 2H, $J=5.9$ Hz); 6.88 (s, 2H); 6.63-6.54 (dm, 2H); 6.45 (s, 2H); 3.69-3.43 (dm, 16H); 3.20 (s, 12H).

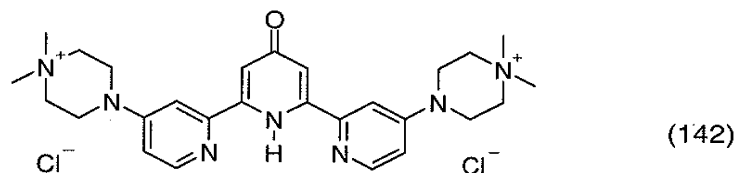
실시예 44a: 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온과 요오드화 메틸의 삼중 메틸화(이후 L35a라 칭함)



4°C에서 156 mg (0.35 밀리몰)의 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 (실시예 43에서 L34)를, 3 ml의 무수 N,N-디메틸포름아미드 중에 총 30 mg의 수소화나트륨(약 0.75 밀리몰, 무기 오일 중 60%)이 현탁된 현탁액에 부가하였다. 이 혼합물을 상기 온도에서 20분간 교반하고 실온에서 1시간 동안 가열하고 다시 냉각시켰다. 66 μ l (1.05밀리몰)의 요오드화메틸을 적가하고, 그 혼합물을 냉각하면서 20분간 교반한 다음 실온에서 30분간 교반하였다. 다시 냉각시키고 또 2ml의 물을 부가한 후, 화학식 $C_{28}H_{39}I_2N_7O$ 의 백색의 삼중 메틸화된 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온을 여과하였다.

^{13}C -NMR (40 MHz, $DMSO-d_6$): 167.2; 156.8; 155.6; 154.7; 149.8; 109.4; 106.4; 105.6; 59.9; 55.5; 50.4; 40.0.

실시예 45: L35에서 음이온 교환 (리간드 L36)

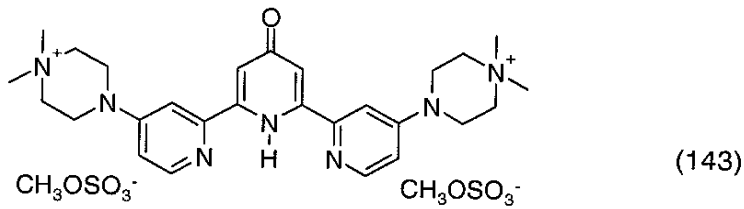


요오드화 메틸에 의해 이중 4급화된 0.96 g (1.32 밀리몰)의 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온을 10 ml의 희석 HCl (pH = 6)에 용해시켰다. 이 용액을 이온 교환 칼럼(100g의 DOWEX 1x8, 200-400 메쉬, 클로라이드 형태)을 통하여 용출시키고 회전 증발기를 이용하여 농축시켰다.

$C_{27}H_{37}Cl_2N_7O \cdot 1.8 HCl \cdot 2 H_2O$, 이론치 C 50.03 H 6.66 N 15.13 Cl 20.78, 실측치 C 50.47 H 6.67 N 14.90 Cl 20.4 (요오드 함량 <0.3).

1H -NMR (400 MHz, D_2O): 8.17 (dm, 2H, $J=7$ Hz); 7.59 (s, 2H); 7.46 (s, 2H); 7.15 (dm, 2H, $J=7$ Hz); 4.14 (br s, 8H); 3.71 (br s, 8H); 3.30 (s, 12H).

실시예 46: 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온과 디메틸 술페이트의 이중 4급화 (리간드 L37)

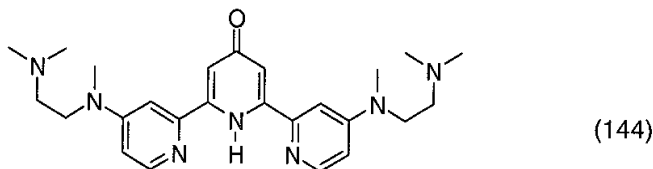


2.66 ml (27.92 밀리몰)의 디메틸 술페이트를 250ml의 아세톤에 6.22 g(13.96 밀리몰)의 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온 (실시예 43에서 L34)이 현탁된 현탁액에 적가하였다. 20시간 후, 이중 4급화된 백색을 띄는 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온을 여과해내고 세척(아세톤)하였다.

$C_{29}H_{43}N_7O_9S_2 \cdot 0.39 H_2O$, 704.86; 이론치 C 49.42 H 6.26 N 13.91 S 9.10 H_2O 1.00; 실측치 C 49.30 H 6.19 N 13.85 S 8.99 H_2O 1.00.

1H -NMR (360 MHz, D_2O): 8.08 (d, $J=5.9$ Hz, 2H); 7.18 (dm, 2H); 6.79 (dd, $J=5.9, 2.3$ Hz); 6.74 (s, 2H); 3.77-3.68 (m, 8H); 3.65 (s, 6 H); 3.59-3.50 (m, 8H).

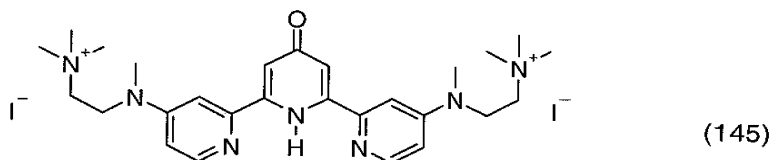
실시예 46a: 4,4"-비스-[(2-디메틸아미노-에틸)-메틸-아미노]-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온(이후 L38이라 칭함)



30 ml의 클로로벤젠 중의 1.70 g(5.34 밀리몰)의 4,4"-디클로로-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온 (실시예 25에서 L16), 13.8 ml (107 밀리몰)의 N,N,N'-트리메틸-에탄-1,2-디아민 및 36 mg (0.27 밀리몰, 0.05 당량)의 염화 아연(II)의 혼합물을 2.5 일간 환류시킨 다음 회전 증발기를 이용하여 농축 건조시켰다. 조 생성물을 30ml의 물에 용해시키고 pH 6-7로 조정한 다음 여과하여 1.95 당량의 HCl 및 1.20 당량의 H_2O (원소분석)를 함유하는 4,4"-비스-[(2-디메틸아미노-에틸)-메틸-아미노]-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온을 백색을 띄는 고체로 수득하였다.

1H -NMR (360 MHz, D_2O): 7.99 (d, 2H, $J=6.8$ Hz); 6.98 (d, 2H, $J=1.8$ Hz); 6.90 (s, 2H); 6.71 (m, 2H); 3.72 (tm, 4 H); 3.10 (tm, 4 H); 3.06 (s, 6 H); 2.70 (s, 12 H).

실시예 46b: 4,4"-비스-[(2-디메틸아미노-에틸)-메틸-아미노]-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온과 요오드화메틸과의 이중 4급화 (이후 L39라 칭함)

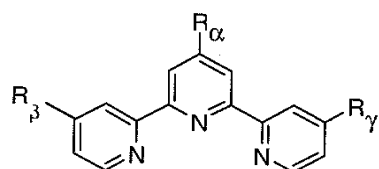



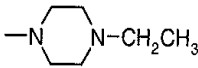






162.7 mg(0.3 밀리몰)의 4,4"-비스[(2-디메틸아미노-에틸)-메틸-아미노]-1'H-[2,2';6',2"]터피리딘-4'-온 (실시예 46a에서 L38)의 현탁액을 5 ml의 물중의 0.1M HCl 용액 5.6 ml를 사용하여 중화시켰다. 증발시킨 후, 물질을 4 ml의 아세토니트릴에 현탁시키고 새로이 제조한 요오드화메틸 저장액(2.1 ml 아세토니트릴 중의 0.6 밀리몰)으로 처리시켰다. 실온에서 16 시간 교반한 다음 여과하고, 생성한 이중 4급화된 리간드($C_{27}H_{41}I_2N_7O$)를 세척(아세토니트릴)하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, D_2O): 8.13 (d, 2H, $J=6.3$ Hz); 7.09 (d, 2H, $J=3.3$ Hz); 6.97 (s, 2H); 6.74 (m, 2H); 3.96 (tm, 4 H); 3.54 (tm, 4 H); 3.20 (s, 18 H); 3.06 (s, 6 H).

실시예 46c-46z

상기 기재한 실시예와 유사하게, 하기 화합물을 합성하였다:



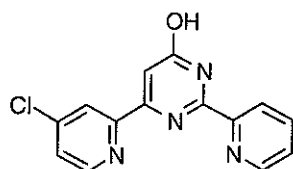
	R_α	R_β	R_γ
46c	$-\text{NH}_2$	H	H
46d	$-\text{OCH}_3$	H	H
46e	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	H
46f	$-\text{OH}$	$-\text{OH}$	$-\text{OH}$
46g	$-\text{OH}$		H
46h	$-\text{OH}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
46i		H	H
46j	$-\text{OH}$		
46k	$-\text{OCH}_3$	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$
46l	$-\text{OH}$		
46m	$-\text{OH}$		
46n	$-\text{OH}$	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$
46o	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	H	H

	R_{α}	R_{β}	R_{γ}
46p	-OH		
46p'	-OH		
46p''	-OH		
46q	-OH		
46r	-OH		
46s	-OH		
46t	-OH		
46u			

	R_{α}	R_{β}	R_{γ}
46v	-OH		
46w	-OH		
46x	-OH		
46y	-OH		
46z			

피리미딘 유형 화합물의 합성

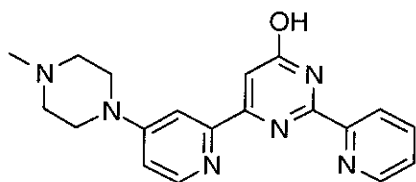
실시예 47: 6-(4-클로로피리드-2-일)-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM1)



13.15 g(58 밀리몰)의 3-(4-클로로피리드-2-일)-3-옥소프로피온산 에틸 에스테르(실시예 18)를 400 ml의 에탄올에 용해시키고, 9.10 g (58 밀리몰)의 2-아미노피리딘 히드로클로라이드를 부가하였다. 4N 수산화나트륨 용액 14.44 ml를 부가한 후, 7시간 동안 환류시켰다. 그 혼합물을 냉각시키고 원래 부피의 1/5로 농축시켰다. 조 생성물을 여과하고 메탄올로부터 재결정화시켜 6-(4-클로로피리드-4-일)-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올을 베이지색 침상으로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 12.33 (br s, 1H); 8.76 (d, $J=4.5$ Hz, 1H); 8.69 (d, $J=5.4$ Hz, 1H); 8.62 (d, $J=7.7$ Hz, 1H); 8.50 (d, $J=1.8$ Hz, 1H); 8.15-8.03 (tm, 1H); 7.75-7.63 (m, 2H); 7.25 (s, 1H).

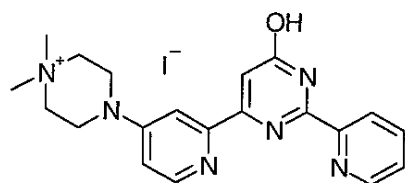
실시예 48: 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM1PM2)



50ml의 2-메틸-2-부탄올중의 3.51 g(12.3 밀리몰)의 6-(4-클로로피리드-2-일)-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올, 27.4 ml(303 밀리몰, 20 당량, 30.38 g)의 1-메틸-피페라진 및 84 mg (0.05 밀리몰, 0.05 당량)의 염화아연(II)의 혼합물을 22시간 동안 환류시키고 회전 증발기를 이용하여 농축 건조시켰다. 50 ml의 물을 부가하고, 3.6 g의 EDTA를 부가하며 희석 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH 9로 조정하였다. 150 ml의 클로로포름을 사용하여 추출을 3회 실시하고, 유기 추출물을 모아서 건조(황산나트륨)시켰다. 회전 증발기를 이용하여 농축시키고, 조 생성물을 톨루엔으로부터 재결정화시켰다. 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올을 백색을 띄는 고체 형태로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 10.99 (br s, 1H); 8.56 (d, $J=4.1$ Hz, 1H); 8.44 (d, $J=7.7$ Hz, 1H); 8.25 (d, $J=5.9$ Hz, 1H); 7.91-7.81 (tm, 1H); 7.78 (s, 1H); 7.48-7.33 (tm, 1H); 6.66-6.56 (m, 1H); 3.39 (t, $J=5.0$ Hz, 4H); 2.53 (t, $J=5.0$ Hz, 4H); 2.30 (s, 3H).

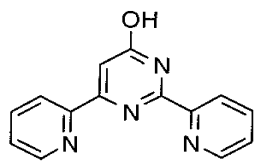
실시예 49: 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올과 요오드화 메틸의 4급화에 의해 리간드 PM3의 형성



417 mg (2.94 밀리몰, 0.98 당량)의 요오드화메틸을 20 ml의 아세토니트릴 중에 1.045 g(3 밀리몰)의 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올이 현탁된 현탁액에 적가하였다. 그 혼합물을 실온에서 14시간 동안 교반한 다음 10분간 60℃ 로 가열하고 냉각시켜 생성한 4급화된 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올을 백색 분말 형태로 여과하였다.

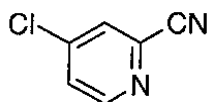
$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, D_2O): 8.33 (d, $J=4.5$ Hz, 1H); 7.73-7.64 (m, 1H); 7.64-7.56 (m, 1H); 7.42-7.31 (m, 2H); 6.78 (d, 2.3 Hz, 1H); 6.33 (s, 1H); 6.31-6.26 (m, 1H).

실시예 50: 2,6-디(2-피리딜)-4-피리미딘올 (리간드 PM4) (바이오넷으로부터 주문번호 11G-917로 구입할 수 있음)



ESI-MS: $m/z = 251 [M+H]^+$.

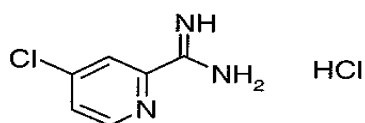
실시예 51: 4-클로로-2-시아노피리딘



5.0 ml (0.16 당량)의 N,N-디메틸포름아미드를 40℃ 에서 교반하면서 150 ml (2.06 밀리몰)의 염화티오닐에 적가하였다. 이어, 1/2 시간에 걸쳐 50g (0.406 몰)의 피콜린산을 부가하였다. 이 혼합물을 조심스럽게 70℃로 가열하고 그 온도에서 24시간 동안 교반하고, 형성된 가스는 수산화나트륨 용액이 든 세척병을 통하여 제거하였다. 50 ml 톨루엔을 사용하여 각기 농축 및 공증발시켰다. 이렇게하여 수득한 클로라이드-히드로클로라이드에 300 ml의 디에틸에테르를 부가하였다. 그 혼합물은 얼음/물 욕을 이용하여 0℃ 로 냉각시키고, 250 ml의 25% 수산화암모늄 용액을 조심스럽게 부가하였다. 그 혼합물을 실온으로 승온시키고 16시간 동안 교반하여 반응을 완료하였다. 여과를 실시하고, 여과 잔류물을 400 ml의 클로로포름에서 비등시켜 부수적 생성물을 제거하고 350 ml의 메탄올로부터 재결정화시켰다. 4-클로로-2-피콜린산 아미드를 황색을 띄는 고체 형태로 수득하며, 이것은 추가의 정제없이 반응할 수 있다. 상기와 같은 방식으로 수득한 31.3 g(0.2 몰)의 아미드를 490 ml의 디클로로메탄에 현탁시키고 얼음/물 욕을 이용하여 0℃로 냉각시켰다. 46.5 ml의 N,N-디메틸포름아미드를 부가한 후, 36.7 ml의 옥시염화 인을 20분간에 걸쳐 적가하면서 상기 온도를 유지하고, 또 냉각시키면서 6 시간 동안 교반하였다. 100ml의 물을 부가하고 그 혼합물을 4N 수산화나트륨으로 중화시키고 실온에서 철야로 교반하였다. 회전 증발기를 이용하여 유기 용매를 제거하고, 또 수성 상은 250 ml의 클로로포름을 각각 사용하여 3회 추출하였다. 고압하에서 조 생성물을 농축 및 건조시킨 후, 70 내지 90℃ 및 0.2 mbar에서 승화를 실시하여 4-클로로-2-시아노피리딘을 황색을 띄는 고체 형태로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 8.64 (d, 5.0 Hz, 1H); 7.72 (d, $J=1.8$ Hz, 1H); 7.56 (dd, $J=5.0$, 1.8 Hz, 1H).

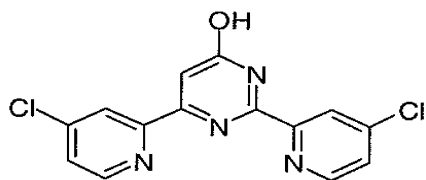
실시예 52: 2-아미디노-4-클로로피리딘 히드로클로라이드



40 ml의 메탄올 중의 6.93 g(50 밀리몰)의 4-클로로-2-시아노피리딘을 0.27 g(5밀리몰)의 메톡시화나트륨과 1시간 동안 처리하였다. 3.00g(56밀리몰)의 염화암모늄을 부가한 후, 2시간 동안 환류시켰다. 휘발성 성분은 진공에서 제거하였다. 이렇게하여 수득한 2-아미디노-4-클로로피리딘 히드로클로라이드는 더 이상 정제하지 않고 반응할 수 있다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, D_2O): 8.61-8.57 (dm, 1H); 8.05 (s, 1H); 7.77-7.80 (m, 2H).

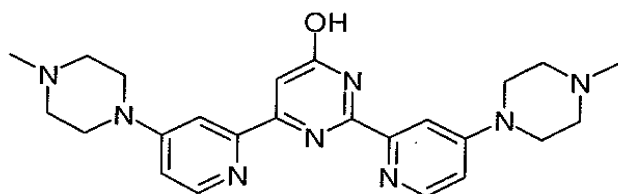
실시예 53: 2,6-비스(4-클로로피리드-2-일)-피리미딘-4-올 (리간드 PM5)



2-아미디노피리딘 히드로클로라이드 대신 실시예 52로부터의 2-아미디노-4-클로로피리딘 히드로클로라이드를 사용하는 이외에는 실시예 47에서 6-(4-클로로피리드-2-일)-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM1)의 경우에서와 같이 공정을 실시하였다. DMSO로부터 재결정화시킨 후, 2,6-비스(4-클로로피리드-2-일)-피리미딘-4-올 (리간드 PM5)를 무색 고체 형태로 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d_6): 12.53 (br s, 1H); 8.74 (d, $J=5.0$ Hz, 1H); 8.74 (s, 1H); 8.71 (d, $J=5.0$ Hz, 1H); 8.64 (d, $J=2.3$ Hz, 1H); 7.83 (dd, $J=5.0, 2.3$ Hz, 1H); 7.71 (dd, $J=5.0, 2.3$ Hz, 1H); 7.30 (s, 1H).

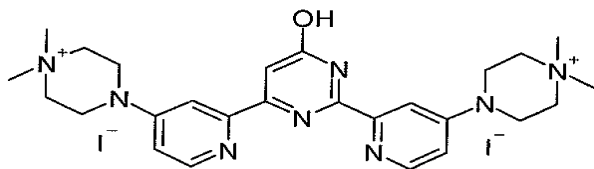
실시예 54: 2,6-비스[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-피리미딘-4-올 (리간드 PM6)



1.16g(3.62밀리몰)의 2,6-비스(4-클로로피리드-2-일)-피리미딘-4-올, 8.04ml (72 밀리몰)의 N-메틸피페라진, 25 mg의 염화아연(II) 및 36 ml의 2-메틸-2-부탄올의 혼합물을 16시간 동안 환류시키고, 냉각시키며 여과하고 또 2-프로판올로부터 재결정화시켰다. 2,6-비스[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-피리미딘-4-올(리간드 PM6)을 황색을 띄는 고체 형태로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d_6): 11.92 (br s, 1H); 8.31 (d, $J=5.9$ Hz, 1H); 8.30 (d, $J=5.9$ Hz, 1H); 7.94 (br s, 2H); 7.16 (s, 1H); 7.08 (dd, $J=6.3, 2.7$ Hz, 1H); 6.95 8 (dd, $J=6.3, 2.7$ Hz, 1H); 3.52-3.41 (m, 8H); 2.54-2.49 (m, 4H); 2.48-2.43 (m, 4H); 2.24 (s, 6H).

실시예 55: 2,6-비스[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-피리미딘-4-올 (리간드 PM6)과 요오드화메틸의 4급화에 의해 리간드 PM7 형성

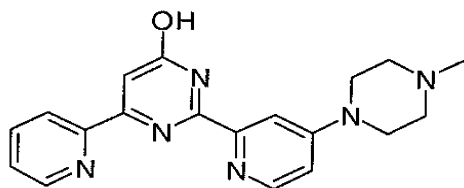


0.12ml (1.84 밀리몰)의 요오드화메틸을 18 ml의 아세트니트릴 중의 실시예 54로부터의 411mg(0.92 밀리몰)의 2,6-비스[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-피리미딘-4-올 (리간드 PM6)에 부가하였다. 이 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 교반하고 여과하며 그 잔류물을 클로로포름으로 세척하였다. 4급화된 리간드 PM7을 무색 고체 형태로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, D_2O): 8.25 (d, $J=6.3$ Hz, 1H); 8.19 (d, $J=5.9$ Hz, 1H); 7.78 (d, $J=2.7$ Hz, 1H); 7.50 (d, $J=2.3$ Hz, $J=1\text{H}$); 7.05 (dd, $J=6.3$ Hz, 2.7 Hz, 1H); 6.92 (dd, $J=5.9$ Hz, 2.3 Hz, 1H); 6.89 (s, 1H); 3.88-3.83 (tm, 4H); 3.81-3.76 (tm, 4H); 3.66-3.61 (m, 8H); 2.30 (s, 3H); 2.28 (s, 3H).

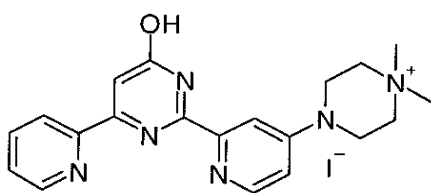
실시예 55a:

상기 기재된 실시예와 유사하게 하기 구조식의 리간드를 합성하였다:



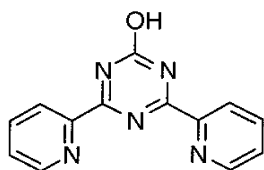
실시예 55b:

상기 기재된 실시예와 유사하게 하기 구조식의 리간드를 합성하였다:



트리아진 유형의 화합물의 합성

실시예 56: 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-올 (리간드 TZ1)

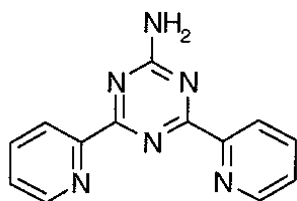


1.0 g(파라핀 오일 중의 약 60% 분산액, 약 25 밀리몰)의 수소화나트륨을 100ml 디메틸 술폭사이드 중에 5.21 g(50밀리몰)의 2-시아노피리딘 및 1.50 g(25 밀리몰)의 우레아가 용해된 용액에 조금씩 추가하였다. 생성한 현탁액을 실온에서 3 시간 동안 유지시킨 다음 75℃에서 23시간 동안 가열하고, 냉각시키고 또 100ml의 빙수에 부었다. 이 혼합물을 2N 황산으로 중화시키고, 조 생성물을 여과한 다음 55ml의 메탄올로부터 재결정화시켜 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-올을 백색 고체 형태로 수득하였다.

¹H-NMR (360 MHz, CD₃OD): 8.68-8.6 (m, 4H); 7.95 (ddd, J=7.7,7.7,1.8 Hz, 2H); 7.50 (ddd, J=7.7,4.5,1.4 Hz, 2H).

실시예 57: 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-일아민 (리간드 TZ2)

F.H.Case 등에 의한 J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906에 따른 합성

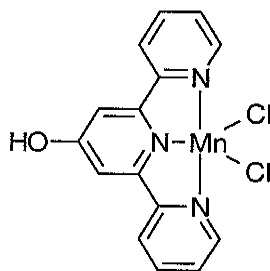


1.0 g(파라핀 오일 중 약 60% 분산액, 약 25 밀리몰)의 수소화나트륨을 100ml의 디메틸설폭사이드 중의 5.21g(50밀리몰)의 2-시아노피리딘 및 2.39 g(25밀리몰)의 구아니딘 히드로클로라이드의 혼합물에 조금씩 추가하였다. 실온에서 2시간 동안 교반한 다음 75℃에서 23시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 냉각시키고 100ml 빙수에 부어서 여과하여 진공에서 건조후 4,6-디-피리드-2-일-[1,3,5]트리아진-2-일아민을 백색 고체 형태로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d_6): 8.82-8.73 (md, 2H); 8.44 (d, $J=8.1$ Hz, 2H); 8.10-7.95 (tm, 2H); 7.90 (br s, 2H); 7.64-7.55 (m, 2H).

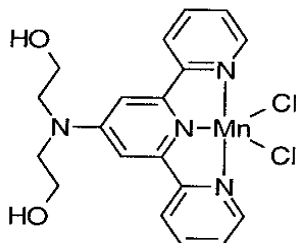
금속 착물의 합성

실시예 58: 피리돈 리간드와의 망간(II) 착물: {[2,2';6',2'']터피리딘-4'-올}망간(II) 클로라이드



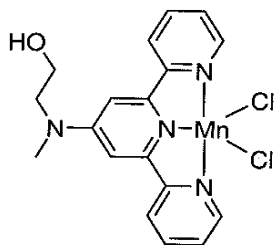
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 37(37 페이지)와 유사하게 실시하였다.

실시예 59: 치환된 터피리딘 리간드와의 망간(II) 착물: {2-[(2-히드록시에틸)-[2,2';6',2'']터피리드-4'-일-아미노]-에탄올}망간(II) 클로라이드



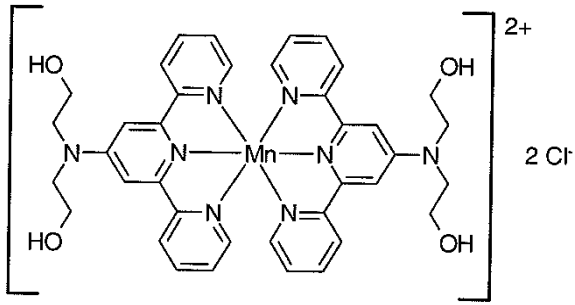
이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 38(46 페이지)와 유사하게 실시하였다.

실시예 59a: {2-(메틸-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-일-아미노)-에탄올}망간(II) 클로라이드



이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 38a(47 페이지)와 유사하게 실시하였다.

실시예 60: 비스{2-[(2-히드록시-에틸)-[2,2';6',2'']터피리드-4'-일-아미노]-에탄올}망간(II) 클로라이드



이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 39(47 페이지)와 유사하게 실시하였다.

실시예 61: 비스{4,4"-비스[(2-히드록시-에틸)-메틸-아미노]-[2,2';6',2'']테피리딘-4'-올}망간(II) 클로라이드

이 화합물의 합성은 WO 02/088289호의 실시예 40(48 페이지)와 유사하게 실시하였다.

실시예 62: 1,1-디메틸-4-(4'-옥소-1',4'-디히드로-[2,2';6',2'']테피리드-4-일)-피페라진-1-움 메토설파이트와의 망간(II) 착물

4 ml의 메탄올에 37.6 mg(0.19 밀리몰)의 망간(II) 클로라이드 4수염이 용해된 용액을 4 ml의 메탄올 중의 1,1-디메틸-4-(4'-옥소-1',4'-디히드로-[2,2';6',2'']테피리드-4-일)-피페라진-1-움 메토설파이트의 현탁액(실시예 42에서 L33)에 부가하였다. 회전 증발기(30℃, 20 밀리바 최종 압력)를 이용하여 농축을 실시하였다. 화학식 $C_{22}H_{27}Cl_2MnN_5O_5S^*0.38H_2O$ (Fw = 606.24)를 황색 분말 형태로 수득하였다.

이론치 C 43.59 H 4.62 N 11.55 S 5.29 Cl 11.70 Mn 9.06 H₂O 1.13;

실측치 C 43.54 H 4.50 N 11.73 S 5.07 Cl 11.69 Mn 9.06 H₂O 1.14.

실시예 63: 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']테피리딘-4'-온과의 망간 착물

1당량의 리간드 L34 (실시예 43) 히드로클로라이드를 100 ml 물 중의 2.33 g (11.8 밀리몰)의 망간(II) 클로라이드 4수염 용액에 부가하였다. 이 용액을 냉동건조시켰다. 화학식 $C_{25}H_{31}Cl_2MnN_7O^*3.73H_2O^*2.31HCl$ 을 황색 고체 형태로 수득하였다.

이론치 C 46.06 H 6.30 N 15.04 Cl 12.56 Mn 8.43 H₂O 10.31,

실측치 C 46.02 H 5.84 N 14.99 Cl 12.54 Mn 8.17 H₂O 10.52.

실시예 64: 이중 4급화된 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']테피리딘-4'-온과의 망간 착물

1 당량의 리간드 L37(실시예 46)을 350 ml 물 중의 2.64 g (13.33 밀리몰)의 망간(II) 클로라이드 4수염 용액에 부가하였다. 이 용액을 동결 건조시켰다. 화학식 $C_{29}H_{43}Cl_2MnN_7O_9S_2^*3.62H_2O$ 를 황색 고체 형태로 수득하였다.

이론치 C 39.19 H 5.70 N 11.03 Cl 7.98 Mn 6.18 H₂O 7.34,

실측치 C 38.68 H 5.65 N 10.73 Cl 7.77 Mn 5.97 H₂O 7.33.

실시예 64a: 이중 4급화된 4,4"-비스(4-메틸-피페라진-1-일)-1'H-[2,2';6',2'']테피리딘-4'-온과의 망간(II) 착물

11ml의 메탄올에 119 mg (0.6 밀리몰)의 망간(II) 클로라이드 4수염이 용해된 용액을 419 mg(0.6 밀리몰)의 리간드 화학식 $C_{29}H_{43}N_7O_2S_2$ (실시예 46에서 L37) 현탁액에 부가하였다. 회전증발기(30℃, 20 mbar 최종 압력)를 이용하여 농축시켰다. 화학식 $C_{29}H_{43}Cl_2MnN_7O_9S_2^*2.22H_2O$ (Fw 863.67)의 망간 착물을 황색 분말 형태로 수득하였다.

이론치 C 40.33 H 5.54 N 11.35 S 7.43 Cl 8.21 Mn 6.36 H₂O 4.63;

실측치 C 41.10 H 5.35 N 11.77 S 7.18 Cl 8.36 Mn 5.91 H₂O 4.64.

터피리딘 형의 치환된 리간드(실시예 65 내지 67)를 갖는 다가 망간 착물의 합성[J.Limburg 등, Science 1999, 283, 1524-1527 for terpyridine에 의한 방법과 비교]:

실시예 65:

1.78 g(7.14 밀리몰)의 1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온 L1을 35 ml 물 중의 1.75 g (7.14 밀리몰)의 아세트산 망간(II) 4수염 용액에 부가하였다. 3.28 g(KHSO₅ 형태의 활성탄소 9.93 밀리몰)의 칼륨 퍼옥소모노술페이트가 20ml 물에 용해된 용액을 적가하였다. 그 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 다음 흡입 여과하고 또 25 ml의 물을 사용하여 세척하였다. 50℃, 진공에서 12시간 동안 건조시켜 2.05 g의 올리브-그린 분말을 수득하였다.

IR (cm⁻¹): 3068 (m), 1613 (m), 1602 (m), 1587 (s), 1480 (m), 1099 (vs), 1053 (w), 1028 (s), 1011 (s), 788 (m).

실시예 66:

1.23 g(5 밀리몰)의 아세트산 망간(II) 4수염을 1.68g (5 밀리몰)의 2-[(2-히드록시-에틸)-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-일-아미노]-에탄올 L7의 현탁액에 부가하였다. 1.44 g(KHSO₅ 형태의 활성탄소 4.37밀리몰)의 칼륨 퍼옥소모노술페이트가 30ml 물에 용해된 용액을 적가하였다. 총 25 ml의 1M 암모늄 헥사플루오로포스페이트 용액을 이제 적색인 용액에 적가하였다. 석출물을 여과하고 10 ml 물을 각각 사용하여 2회 세척하였다. 적색 고체를 30ml의 아세토니트릴에 용해시키고, 여과지를 통하여 여과하고 또 농축시켰다. 잔류하는 잔류물을 속슬레 장치에서 16시간 동안 디클로로메탄으로 추출한 다음 50℃, 진공에서 건조시켰다. 2.15 g의 와인색-적색 분말을 수득하였다.

IR (cm⁻¹): 2981 (s), 2923 (s), 2866 (m), 2844 (m), 1621 (s), 1571 (w), 1537 (w), 1475 (s), 1356 (m), 1055 (s), 1032 (vs), 1011 (s), 829 (vs), 784 (s), 740 (w).

실시예 67:

99 mg(0.5 밀리몰)의 염화 망간(II) 4수염을 168 mg(0.5 밀리몰)의 2-[(2-히드록시-에틸)-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-일-아미노]-에탄올 L7의 현탁액에 부가하였다. 144mg(KHSO₅ 형태의 활성탄소 0.44 밀리몰)의 칼륨 퍼옥소모노술페이트가 3 ml 물에 용해된 용액을 적가하였다. 거의 흑색 고체를 여과하고 50℃, 진공에서 건조시켰다.

IR (cm⁻¹): 3324 (br, m), 3076 (br), 1614 (s), 1523 (w), 1476 (m), 1154 (w), 1055 (w), 1025 (vs), 925 (w), 647 (s).

실시예 67a: 이중 4급화된 4,4"-비스-[(2-디메틸아미노에틸)-메틸-아미노]-1'H-[2,2';6',2'']터피리딘-4'-온과의 망간 착물

1 당량의 리간드 L39 (실시예 46b)를 1 당량의 염화 망간(II) 4수염이 물에 용해된 용액에 부가하였다. 자연적인 착물 형성을 관찰하였다.

실시예 68: 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM2)과의 망간 착물

503 mg(2.5 밀리몰)의 염화망간 4수염을 200ml의 물에 886 mg(2.5 밀리몰)의 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일-피리미딘-4-올이 용해된 용액에 부가하였다. 이 용액을 동결건조시켰다. C₁₉H₂₀Cl₂MnN₆O x 2.92 H₂O, 황색 고체.

이론치 C 43.32 H 4.94 N 15.95 Cl 13.46 Mn 10.43 H₂O 9.98,

실측치 C 43.10 H 4.95 N 16.03 Cl 13.29 Mn 10.4 H₂O 9.99.

실시예 69: 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-1-일]-2-피리드-2-일-피리미딘-4-올 (리간드 PM3)과의 망간 착물

119 mg(0.6 밀리몰)의 염화망간 4수염을 200ml의 물에 294 mg(0.6 밀리몰)의 4급화된 6-[4-(4-메틸-피페라진-1-일)-피리드-2-일-피리미딘-4-올이 용해된 용액에 추가하였다. 이 용액을 동결건조시켰다. C₂₀H₂₃Cl₂MnN₆O x 3.75 H₂O, 황색을 띄는 오렌지 고체.

이론치 C 35.13 H 4.50 N 12.29 Cl 10.37 Mn 8.03 H₂O 9.88,

실측치 C 35.38 H 5.00 N 12.39 Cl 10.70 Mn 7.99 H₂O 9.87.

적용실시예

적용 실시예 1: (모델 사틴에서 피아세트산을 사용한 사틴 표백)

1 g의 원형 사틴(BC1 (CFT); WFK10.T (WFK); BC04 (CFT) 또는 CS8/2(CFT)를 3 mL의 세척액을 갖는 바이얼에 넣었다. 상기 액체는 표준 세탁제(IEC 60456*, WFK)를 7.5 g/l 농도로 함유한다. 피아세트산 농도는 3 밀리몰/리터이다. 촉매 농도(메탄올 또는 수용액 중의 망간(II) 클로라이드 4수염과 리간드의 1:1 제자리 착물 또는 분리한 1:1 착물)는 10μ몰/리터이다. 상기 바이얼을 진탕기를 이용하여 주위 온도에서 50분간 진탕시켰다. 상기 처리 후 직물을 조심스럽게 행구고 다림질하였다. 오염된 시험 직물의 CIE 표준 과정에 따른 광택도 Y는 상기 처리 전후에 Gretag SPM 100 기구를 이용하여 측정하였다. 표백 효과를 ΔΔY, 즉 촉매 존재하 및 촉매 부재하에서 광택도의 차이로 나타낸다.

화합물	BC1 차 ΔΔY (10μM)	캐첩 WFK10.T ΔΔY(10μM)	토마토 CS20/2 ΔΔY(10μM)	카레 BC04 ΔΔY(10μM)	콜 CS 8/2 ΔΔY(10μM)
L32와의 Mn 착물	9.2	1.7	0.2	5.1	0.9
실시예 63의 착물	10.5	0.5	0.4	6.3	1.5
실시예 61의 착물	11.1	0	5.4	7.3	3.2

상기 표로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 망간 착물의 존재는 상이한 표백가능한 오염에서 피아세트산에 의해 얻은 표백 성능을 현저히 향상시킨다.

적용 실시예 2: (세탁 실험에서 피아세트산을 사용한 차 오염의 표백)

30g의 흰색 목면 직물 및 2.0g의 차-오염된 목면 직물(BC-01; CFT)를 160 ml의 세탁액에서 처리하였다. 액체는 표준 세탁제(IEC 60456*, WFK)를 7.5 g/리터 농도로 함유한다. 피아세트산(PA) 농도는 3 밀리몰/리터였다. 촉매 농도는 5 내지 15μ몰/리터로 다양하였다. 세탁 공정은 LINITEST 장치 중 강철 비이커중, 30℃ 에서 50분간 실시하였다. 세탁 후, 직물을 조심스럽게 행구고, 스핀건조시킨 다음 다림질하였다. 표백 결과를 평가하기 위하여, 상기 처리된 오염의 광택도 ΔY (CIE 에 따른 광택 차이)의 증가는 촉매를 부가하지 않고서 얻은 값과 광학광도계적으로 대조하여 결정하였다.

화합물	5 μM 측매에서 ΔY	10 μM 측매에서 ΔY	15 μM 측매에서 ΔY
PA (측매 없음)	10.7	10.7	10.7
PA + 실시예 63의 작물	22.0	24.5	24.6
PA + 실시예 61의 작물	23.1	24.8	24.7
PA + 실시예 58의 작물	13.1	14.2	15.4
PA + 실시예 64의 작물	14.6	16.2	18.6
PA + 실시예 59a의 작물	12.4	13.3	13.4

상기 표로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 망간 착물의 존재는 과아세트산 만으로 얻은 표백 성능을 현저히 향상시킨다.

적용 실시예 3: (세탁 실험에서 ϵ -프탈이미도 피옥시 헥산산)에 의한 차 오염의 표백)

30g의 흰색 목면 직물 및 2.0g의 차-오염된 목면 직물(BC-01; CFT)를 160 ml의 세탁액에서 처리하였다. 액체는 표준 세탁제(IEC 60456*, WFK)를 7.5 g/리터 농도로 함유한다. PAP(ϵ -프탈이미도 피옥시 헥산산) 농도는 4 밀리몰/리터였다. 측매 농도는 5 내지 15 μM /리터로 다양하였다. 세탁 공정은 LINITEST 장치 중 강철 비이커중, 30°C에서 50분간 실시하였다. 세탁 후, 직물을 조심스럽게 행구고, 스핀건조시킨 다음 다림질하였다. 표백 결과를 평가하기 위하여, 상기 처리된 오염의 광택도 ΔY (CIE에 따른 광택 차이)의 증가는 측매를 부가하지 않고서 얻은 값과 광학광도계적으로 대조하여 결정하였다.

화합물	5 μM 측매에서 ΔY	10 μM 측매에서 ΔY	15 μM 측매에서 ΔY
PA (측매 없음)	16.3	16.3	16.3
PA + 실시예 63의 작물	26.2	27.2	28.1
PA + 실시예 61의 작물	24.6	26.1	26.6
PA + 실시예 58의 작물	22.7	24.7	25.9
PA + 실시예 64의 작물	20.2	23.6	24.3
PA + 실시예 59a의 작물	18.6	19.8	20.7

상기 표로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 망간 착물의 존재는 PAP 만으로 얻은 표백 성능을 현저히 향상시킨다.

적용 실시예 4: (세탁 실험에서 과산화수소 및 TAED로부터 형성된 과아세트산을 사용한 차 오염의 표백)

본 실시예에서는 과산화 수소를 사용한 TAED의 과가수분해에 의해 과아세트산이 그자리에서 형성되었다. 30g의 흰색 목면 직물 및 2.0g의 차-오염된 목면 직물(BC-01; CFT)를 160 ml의 세탁액에서 처리하였다. 액체는 표준 세탁제(IEC 60456*, WFK)를 7.5 g/리터 농도로 함유한다. 과산화수소 농도는 3mM이고 TAED 농도는 1.5 mM이었다. 형성된 과아세트산의 최대 이론적 농도는 3 mM이다. 측매 농도는 5 내지 15 μM /리터로 다양하였다. 세탁 공정은 LINITEST 장치 중 강철 비이커중, 30°C에서 50분간 실시하였다. 세탁 후, 직물을 조심스럽게 행구고, 스핀건조시킨 다음 다림질하였다. 표백 결과를 평가하기 위하여, 상기 처리된 오염의 광택도 ΔY (CIE에 따른 광택 차이)의 증가는 측매를 부가하지 않고서 얻은 값과 광학광도계적으로 대조하여 결정하였다.

화합물	5 μM 측매에서 ΔY	10 μM 측매에서 ΔY	15 μM 측매에서 ΔY
H2O2 + TAED (측매 없음)	8.1	8.1	8.1
H2O2 + TAED + 실시예 63의 착물	15.6	17.6	18.0
H2O2 + TAED + 실시예 61의 착물	16.9	18.8	18.6
H2O2 + TAED + 실시예 58의 착물	8.6	9.8	10.4
H2O2 + TAED + 실시예 64의 착물	10.8	14.0	14.5

상기 표로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 망간 착물의 존재는 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TAED}$ 에 의해 얻은 표백 성능을 현저히 향상시킨다.