

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5041665号
(P5041665)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int. Cl. F I
C 1 1 D 7/54 (2006.01) C 1 1 D 7/54
C 1 1 D 7/18 (2006.01) C 1 1 D 7/18
 C O 7 D 257/02 (2006.01) C O 7 D 257/02
 C O 7 F 13/00 (2006.01) C O 7 F 13/00 A

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2005-15646 (P2005-15646)
 (22) 出願日 平成17年1月24日(2005.1.24)
 (65) 公開番号 特開2005-232450 (P2005-232450A)
 (43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)
 審査請求日 平成20年1月23日(2008.1.23)
 (31) 優先権主張番号 102004003710.8
 (32) 優先日 平成16年1月24日(2004.1.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 597109656
 クラリアント・プロダクテ・(ドイツユ
 ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ
 レンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65929フランクフル
 ト・アム・マイン、ブリューニングスト
 ラーセ、50
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 貴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗濯洗剤および洗浄剤における漂白触媒としての金属錯塩の用途

(57) 【特許請求の範囲】

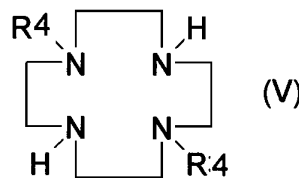
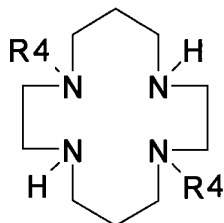
【請求項1】

式(I)



[式中、MはM_nであり、
 Lは下記一般式(IV)または(V)

【化1】



(式中、R4はメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはベンジル基である。)

で表されるリガンドであり、

XおよびYはそれぞれCH₃、CN、塩化物、臭化物、硝酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、六フッ化リン酸塩、三フッ化メタンスルホン酸塩、四フッ化硼酸塩、テトラフェニル硼酸塩または炭素原子数1~22の有機酸のアニオンの群の荷電されていないかまたはアニオン性のリガンドであり、

nおよびmはそれぞれ0~4の数である。]

で表される遷移金属錯塩が、過酸素化合物と一緒に用いられる、前記遷移金属塩の洗濯洗剤または洗浄剤における漂白触媒としての使用。

【請求項 2】

繊維製品洗濯のための水溶液においての、硬質表面のための水性洗浄溶液においてのまたは有色の汚れの漂白のための、請求項 1 の使用。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の式 (I) の遷移金属錯塩及び過酸素化合物を含有する固体、液体またはペースト状の洗剤、漂白剤または洗浄剤。

【請求項 4】

0.0025 重量% ~ 1 重量% の遷移金属錯塩を含有する、請求項 3 に記載の剤。

10

【請求項 5】

0.01 重量% ~ 0.1 重量% の遷移金属錯塩を含有する、請求項 4 に記載の剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維製品および硬質表面の両方の有色汚れを漂白する際の、ある種の N 含有の大環状リガンド、特にブリッジの無いサイクレン (cyclen) - またはサイクラム (cyclam) - リガンド並びにその繊維金属錯塩の用途、およびまた、かかる錯塩を含有する洗濯洗剤および洗浄剤に関する。

【背景技術】

20

【0002】

無機系過酸素化合物、特に過酸化水素、および水に溶解して過酸化水素を放出する固体の過酸素化合物、例えば過硼酸ナトリウム、炭酸ナトリウム過水和物は消毒および漂白のための酸化剤としてしばしば使用されてきた。これらの物質の酸化作用は薄い溶液において温度に強く依存している。それ故に例えばアルカリ漂白液において H_2O_2 または過ホウ酸塩を用いることで、汚れた繊維製品の十分に迅速な漂白を約 80 以上の温度でしか達成できない。

【0003】

更に低い温度においては無機過酸素化合物の酸化作用を“漂白活性化剤”として公知のもの添加によって改善することができる。この目的のために、非常に沢山の提案が過去にされて来ており、特に N - または O - アシル化合物、例えばポリアシル化アルキレンジアミン類、特にテトラアセチルグリコールウリル、N - アシル化カプロラクタム類、例えばベンゾイルカプロラクタム、アセチルカプロラクタムまたはノナノイルカプロラクタム、ヒダントイン類、ヒドラジド類、トリアゾール類、ヒドロトリアゾール類、ウラゾール類、ジケトピペラジン類、スルフリルアミド類およびシアヌレート類、および無水カルボン酸類、特に無水フタル酸および置換された無水マレイン酸、カルボン酸エステル類、特にノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム (NOBS)、イソノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム (ISONOBS) およびアシル化糖類誘導体、例えばペンタアセチルグリコースの物質群から提案されて来た。これらの物質を添加することによって、過酸化水溶液の漂白作用が約 60 の温度でも 95 での過酸化水溶液だけでと実質的に同じ作用を生じる程に向上させることができる。

30

40

【0004】

エネルギー節約洗濯法および漂白法の探求において、明らかに 60 以下、特に 45 以下で冷水温度までの温度を使用することにこの数年、重要性が増してきた。それ故に、従来には文句のない成功は報告されていないが、この温度範囲のための更に有効な活性化剤を開発する試みが尽くされてきた。

【0005】

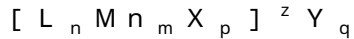
これらの試みの出発点は、例えばヨーロッパ特許出願公開第 0,237,111 号明細書、同第 0,272,030 号明細書、同第 0,306,089 号明細書、同第 0,392,592 号明細書および同第 0,443,651 号明細書に記載されている様に、遷移

50

金属塩およびその錯塩を使用することから始まっている。更に国際特許出願公開第97/07,191号明細書には、硬質表面用洗浄溶液における過酸素化合物の触媒として salen(salen)タイプの配位子を有するマンガン、鉄、コバルト、ルテニウムおよびモリブデンの錯塩が提案されている。

【0006】

N含有の大環状リガンドを有する多数の錯塩が最近の数年間の文献に漂白触媒として開示されてきた。例えば、ヨーロッパ特許出願公開第0,439,387号明細書では、ジアルデヒドと第一ポリアミン類との反応によって得られるリガンドを有する二核金属錯塩が酸素キャリアーとして開示されている。ヨーロッパ特許出願公開第0,458,397号明細書および同第0,458,398号明細書には、一般式



[式中、LはN含有の大環状リガンドを包含する。]

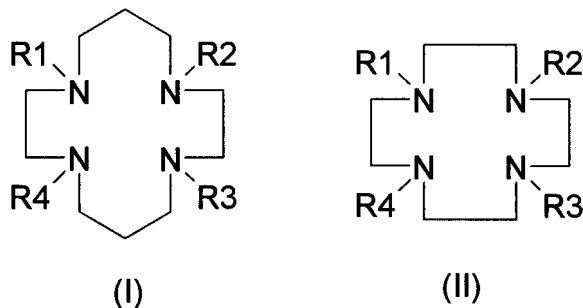
で表されるマンガン錯塩を用いることが開示されている。このリガンドは特に1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン(Me₃TACN)およびその誘導体をベースとしている。[LMn(OR)₃]Yタイプの化合物はヨーロッパ特許出願公開第0,544,519号明細書に開示されており、その際に有用なリガンドは特にTACN、Me₃TACN、1,5,9-トリメチル-1,5,9-トリアザシクロデカンである。少なくとも3個のドナー原子を有しそしてその2個がブリッジヘッドを形成する剛性リガンド、特にブリッジを持つ剛性のN含有大環を持つ遷移金属錯塩は国際特許出願第1998/039,098号明細書に酸化触媒として包括的に記載されている。そのリガンドの例には5,12-ジメチル-1,5,8,12-テトラアザピシクロ[6.6.2]ヘキサデカン(Bcyclam)および5-N-オクチル-12-メチル-1,5,8,12-テトラアザピシクロ[6.6.2]ヘキサデカンがある。国際特許出願公開第2001/048,298号明細書には、空気酸素で漂白するための、ブリッジを有する相応するリガンドが開示されている。しかしながらこれらのリガンドの場合の問題は、特に分子中にブリッジを導入することで発生する製造の複雑さである。この結果として総合的な合成収率が非常に高くはない。

【0007】

ブリッジの無い大環状リガンドをベースとする類似の金属錯塩が国際特許出願公開第2000/012,808号明細書に洗濯洗剤および洗浄剤において使用するための“空気漂白系”として開示されている。リストアップされた沢山の潜在的リガンドは一般式(I)および(II)で表されるサイクラムリガンドおよびサイクレンリガンドをも包含する：

【0008】

【化1】



【0009】

[式中、R1~R4基は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基、またはブリッジ基である。]

この化合物群は明細書および実施例において詳細には説明されていない。

【0010】

その記載によれば、これらの化合物は過酸化水素および他の過酸化化合物を含まない洗濯洗剤および洗浄剤でしか使用されないことが明らかである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明者は驚くべきことに、サイクラム類(I)およびサイクレン類(II)の群の内のある種の化合物が過酸化水素および他の過酸化化合物を含有する洗濯洗剤および洗浄剤において使用することができそして漂白性能に関して明瞭な長所を示すことを見出した。本発明の目標は、80以下の低温で、特に約20~45の温度範囲において洗濯洗剤および洗浄剤の酸化作用および漂白作用を向上させることである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、式(I)

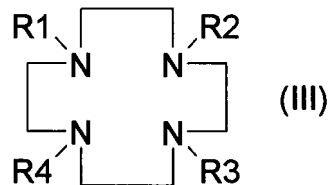
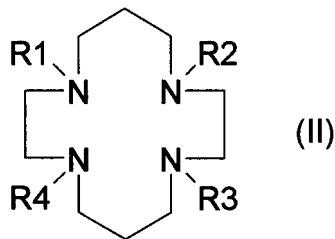


【式中、MはMnおよびFeの群から選ばれる金属原子であり、

Lは下記一般式(II)または(III)

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、R1、R2、R3およびR4は互いに同じかことなり、それぞれ水素原子、炭素原子数1~8のアルキル基または炭素原子数6~16のアルキルアリアル基である。)

で表されるリガンドであり、

XおよびYはそれぞれCH₃CN、塩化物、臭化物、硝酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、六フッ化リン酸塩、三フッ化メタンスルホン酸塩、四フッ化硼酸塩、テトラフェニル硼酸塩または炭素原子数1~22の有機酸のアニオンの群の荷電されていないかまたはアニオン性のリガンドであり、

nおよびmはそれぞれ0~4の数である。]

で表される遷移金属錯塩の、洗濯洗剤および洗浄剤における漂白触媒としての用途に関する。

【0015】

+2、+3または+4の酸化段階の中心遷移金属原子を持つ錯塩を使用するのが有利であり、中心原子としてマンガンまたは鉄を有する錯塩が有利である。アルキルアリアル基はアルキル部分に6~16個の炭素原子を含有している。アリアルとしてはフェニルが有利である。

【0016】

式(I)のこれら遷移金属錯塩は洗濯洗剤および洗浄剤において使用され、特に繊維製品の洗剤および硬質表面、特に食器の洗浄剤および有色の汚れを漂白する溶液において使用される。これらは一つのやり方では過酸化水素、過酸化水素放出化合物または過酸化化合物の存在下で行われる。更に別の方法では、ペルオクソ化合物を添加する必要なしに、これらの錯塩を空気酸素によって活性化してもよい。

【0017】

サイクラムまたはテトラアルキルサイクラムの本発明の鉄-またはマンガン錯塩は文献に既に記載されている。例えばシス-(1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン)ジクロロ鉄(III)塩化物およびトランス-(1,4,8,11-テトラアザシクロ

10

20

30

40

50

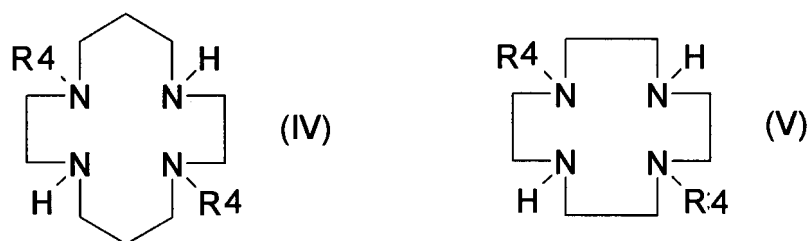
テトラデカン)ジクロロ鉄(III)塩化物は J.Chem. Soc. Dalton Trans., 1997, 3459-3463 に示されている。テトラメチルサイクラム (tmc) のマンガニ誘導体は例えば Inorg. Chem. 2001, 40, 5722-5726 に記載されている。Fe(tmc)(OTf)₂ は Science, 2003, 299, 1037-1039 において [FeO(tmc)(NCCH₃)] (OTf)₂ への前駆体として使用されている。サイクラムの一つの合成法は国際特許出願公開第1997/049,691号明細書に記載されている。これらの文献の中にはこれらの化合物を洗濯洗剤および洗浄剤において漂白剤として用いることに関する情報はない。

【0018】

式(I)で表される非置換のまたは四置換のサイクラム類またはサイクレン類の本発明の錯塩の他に、一般的構造(IV)および(V)

【0019】

【化3】



10

20

【0020】

[式中、R4はメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはベンジル基である。]で表されるテトラアザ環に2つのアルキルまたはアルキルアリール残基を有する錯塩が特に有利である。

【0021】

以下のリガンドを有する錯塩が特に有利である：1,8-ジメチルサイクラム、1,7-ジメチルサイクレン、1,8-ジエチルサイクラム、1,7-ジエチルサイクレン、1,8-ジベンジルサイクラムおよび1,7-ジベンジルサイクレン。

【0022】

リガンド(IV)および(V)は J. Kotter 等、Collect. Czech. Chem. Commun., 2000、65、243-266または R. Tripier 等、Chem. Commun., 2001、2728-2729に従って製造できる。

30

【0023】

これら錯塩は過酸素化合物または空気酸素で活性化できる。有用な過酸素化合物は第一に過酸化水素、アルカリ金属過硼酸塩・1-または4水和物および/またはアルカリ金属過炭酸塩があり、ナトリウムが有利なアルカリ金属である。更にアルカリ金属-またはアンモニウム-ペルオクソ硫酸塩、例えばペルオキシモノ硫酸カリウムを使用することもできる(工業製品では Carat^(R) または Oxone^(R))。洗濯洗剤および洗浄剤の全組成中の無機系酸化剤濃度は2~90%、好ましくは5~60%である。

【0024】

有用な過酸素化合物は有機ベースの酸化剤をも包含し得る。これらには公知のあらゆるペルオキシカルボン酸、例えばモノペルオキシフタル酸、過酢酸、ドデカンジペルオキシ酸、フタルイミドペルオキシカルボン酸、例えばPAPおよび関連する系またはアミド過酸類が包含される。

40

【0025】

過酸素化合物の使用量は一般に、10ppm~10%の活性酸素、好ましくは50ppm~5000ppmの活性酸素が洗濯洗剤および洗浄剤の溶液中に存在する様に選択する。使用される漂白促進錯塩化合物の量は意図する用途にも左右される。所望の活性度次第で、1molの過酸素化合物当たり0.01mmol~25mmol、好ましくは0.1mmol~2mmolの錯塩の量で使用するが、特別な場合にはこの規定範囲を超えても

50

またはこの規定範囲に不足することも可能である。好ましくは0.0025～1重量%、特に0.01～0.5重量%の上記の漂白促進錯塩が洗濯洗剤および洗浄剤中に含まれている。

【0026】

本発明の鉄 - またはマンガン錯塩、過酸化水素および漂白活性剤の他に、別の漂白触媒または漂白活性化剤も、本発明の漂白系の活動領域を拡大しそして性能を抗菌作用に関して向上させるために使用することができる。

【0027】

本発明に従って使用される錯塩化合物に加えて慣用の漂白活性化剤、すなわち過加水分解条件のもとでペルオキシカルボン酸を放出する化合物を使用することが可能である。O-アシル基および/またはN-アシル基を含有する慣用の漂白活性化剤が適する。ポリアシル化アルキレンジアミン類、特にテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、アシル化グリコールウリル類、特にテトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、アシル化トリアジン誘導体、特に1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)、アシル化フェニルスルホナート類、特にn-ノナノイル-またはイソノナノイルオキシベンゼンスルホナート(NOBSまたはISONOBS)またはそれらのアミド誘導体、アシル化多価アルコール類、特にトリアセチン、エチレングリコールジアセテートおよび2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフランおよびアセチル化ソルビトールおよびマンニトール、およびアシル化糖誘導体、特にペンタアセチルグルコース(PAG)、ペンタアセチルフルクトース、テトラアセチルキシロースおよびオクタアセチルラクトース、およびアセチル化され、場合によってはN-アルキル化されたグルカミンおよびグルコノールアセトンも有利である。開鎖または環状ニトリル-クワーツ(quats)もこの用途に適する。ドイツ特許出願公開第4,443,177号明細書から公知の慣用漂白活性剤の組合せを使用することも可能である。ペンゾイルカプロラクタムまたはアセチルカプロラクタムも使用できる。更に本発明の錯塩と他の金属錯塩との組合せを使用することも可能である。

【0028】

ここで漂白の定義は繊維製品表面の汚れを漂白することおよび繊維製品表面から離脱した洗浄液中の汚れを漂白することの両方を包含する。硬質表面の汚れの漂白についても、同じことが言える。別の潜在的用途にはパーソナルケア分野、例えば毛髪の漂白がありおよび義歯洗浄剤の性能の向上がある。更に上記の金属錯塩は木材および紙の漂白、木綿の漂白および消毒薬での用途もある。

【0029】

更に本発明は、上記錯塩を過酸素化合物と一緒に別の洗濯洗剤成分または洗浄剤成分の場合によっては含む水溶液中で繊維製品および硬質表面、特に食器を洗浄する方法、および洗濯洗剤および硬質表面用洗浄剤、特に食器用洗浄剤にも関する。特にかゝる錯塩を含有するものを機械的方法において用いるのが有利である。

【0030】

本発明に従う用途は実質的に、有色の汚れで汚染された硬質表面または汚れた繊維製品の場合に、より強力に酸化作用する二次生成物を得る目的で過酸化物酸化剤と錯塩化合物とを互いに反応させることができる条件を作り出すことを本質としている。かゝる条件は特に水溶液中で反応相手成分同士が互いに遭遇した時に存在する。これは過酸素化合物と錯塩とを洗濯洗剤および洗浄剤の水溶液に別々に添加することによって発生し得る。しかしながら本発明の方法は、錯塩および場合によっては過酸素含有酸化剤を含有する洗濯洗剤および硬質表面用洗浄剤を使用する場合に特に有利である。過酸素化合物は、過酸素不含の洗濯洗剤または洗浄剤を使用する場合に、そのまままたは水溶液または懸濁液として別々に溶液に添加してもよい。

【0031】

顆粒、粉末またはタブレット状固体、他の成形体、均一溶液または懸濁液の状態であって存在していてもよい洗濯洗剤および洗浄剤は、上記の漂白促進金属錯塩の他に一般に、かゝる剤において公知慣用のあらゆる成分を含有していてもよい。この剤は特にビルダー

10

20

30

40

50

物質、界面活性剤、過酸素化合物、追加的な過酸素活性化剤または有機系過酸、水混和性有機溶剤、金属イオン封鎖剤、酵素および、色および繊維にやさしい作用を示す特別な添加物を含有していてもよい。他の助剤、例えば電解質、pH調整剤、銀系腐食防止剤、泡立ち調整剤および着色剤および染料も可能である。

【0032】

本発明の硬質表面洗浄剤は更に研磨成分、特に石英粉、木粉、合成樹脂粉、チヨークおよびガラス微粒子、またはそれらの混合物を含有していてもよい。研磨物質は洗浄剤中に20重量%を超えない量、特に5~15重量%の含有量で存在するのが好ましい。

【0033】

洗濯洗剤および洗浄剤は1種類以上の界面活性剤を含有していてもよく、その際に有用な界面活性剤にはアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤およびそれらの混合物およびカチオン系、双性-および両性界面活性剤がある。かかる界面活性剤は本発明の洗濯洗剤中に好ましくは1~50重量%、特に好ましくは3~30重量%の量で存在しており、他方、硬質表面用洗浄剤中にはより少ない割合、即ち20重量%まで、特に10重量%まで、中でも0.5~5重量%の範囲内の量で通常存在する。機械的食器洗浄法で使用する洗浄剤では低泡立ち性化合物が一般に使用される。

【0034】

適するアニオン性界面活性剤は特にセッケンおよびスルファート基またはスルホナート基を有するものである。スルホナート-タイプの適する界面活性剤は、特にC₉~C₁₃-アルキルベンゼンスルホナート類、オレフィンスルホナート類、すなわちアルケン-およびヒドロキシアルカンスルホナートの混合物、および例えば末端または内部二重結合を有するモノオレフィンからガス状の三酸化硫黄でのスルホン化および次いでそのスルホン化生成物をアルカリ性または酸性での加水分解によって得られる如き、ジスルホナートがある。C₁₂~C₁₈-アルカンから、例えばスルホクロル化またはスルホキシド化を行いそして次に加水分解または中和することによって得られるアルカンスルホナートも適する。-スルホ脂肪酸のエステル(エステルスルホナート類)、例えば脂肪酸分子中の炭素原子数8~20の植物および/または動物源の脂肪酸のメチルエステルをスルホン化しそして次に中和して水溶性単塩とすることにより製造される水素化したヤシ油油脂、パーム核油および獣脂脂肪酸の-スルホン化メチルエステルも適する。

【0035】

別の適するアニオン界面活性剤には、モノ-、ジ-およびトリエステルおよびその混合物であるスルホン化脂肪酸グリセロールエステルがある。有利なアルキル(またはアルケニル)硫酸塩はC₁₂~C₁₈-脂肪アルコール、例えばヤシ油油脂アルコール、獣脂油脂アルコール、ラウリル-、ミリスチル-、セチル-またはステアリルアルコールのまたはC₈~C₂₀-オキソアルコール類の硫酸モノエステルのおよびこれらの鎖長の第二アルコールのこれらモノエステルのアルカリ金属塩、特にナトリウム塩である。石油化学をベースとして製造される合成の直鎖状アルキル基を含有する上記鎖長のアルキル(またはアルケニル)硫酸塩も有利である。2,3-アルキル硫酸塩も適するアニオン界面活性剤である。1~6モルのエチレンオキサイドでエトキシ化された直鎖状または分岐状アルコールの硫酸モノエステル、例えば平均して3.5モルのエチレンオキサイド(EO)を持つ2-メチル-分岐状C₉~C₁₁-アルコールまたは1~4モルのEOを持つC₁₂~C₁₈-脂肪族アルコールの硫酸モノエステルも適する。

【0036】

有利なアニオン界面活性剤にはアルキルスルホコハク酸の塩も包含され、これらはスルホコハク酸塩またはスルホコハク酸エステルとも称され、またスルホコハク酸とアルコール類、好ましくは脂肪アルコール、および特に好ましくはエトキシ化脂肪アルコールとのモノエステルおよび/またはジエステルがある。有利なスルホコハク酸塩はC₈~C₁₈-脂肪アルコール基またはそれらの混合物を含有する。他の適するアニオン界面活性剤にはアミノ酸の脂肪酸誘導體、例えばN-メチルタウリンの脂肪酸誘導體(タウリド類)および/またはN-メチルグリシンの脂肪酸誘導體(サルコシナート類)がある。別の

10

20

30

40

50

有用なアニオン界面活性剤は特に例えば0.2～5重量%の量のセッケンがある。特に飽和脂肪酸セッケン、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、水素化されたエルカ酸およびベヘン酸の塩、および特に天然脂肪酸、例えばヤシ油脂肪酸、パーム核脂肪酸または獣脂脂肪酸から誘導されるセッケン混合物が適する。

【0037】

セッケンを含めたアニオン界面活性剤はそれらのナトリウム、カリウムまたはアンモニウム塩の形で存在していてもよく、有機塩基の可溶性塩として、例えばモノ-、ジ-またはトリエタノールアミンの可溶性塩として存在していてもよい。アニオン界面活性剤は好ましくはそのナトリウムまたはカリウム塩の状態であるのが好ましく、特にナトリウム塩の形であるのが好ましい。アニオン界面活性剤は本発明の洗剤中に好ましくは0.5～10重量%、特に好ましくは5～25重量%の量で存在する。

10

【0038】

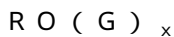
使用される非イオン界面活性剤は好ましくはアルコキシル化された、特にエトキシル化された、特に1モルのアルコール当たり平均1～12モルのエチレンオキシド(EO)を有する炭素原子数8～18の第一アルコールであり、その際にアルコール基は直鎖状でもまたは好ましくは2位にメチル側鎖を有していてもまたはオキソアルコール基中に一般に存在する様な直鎖状とメチル分岐基との混合物を有していてもよい。しかしながら特に有利なのは炭素原子数12～18の天然源のアルコールからの直鎖状基を持つアルコールエトキシレート、例えばヤシ油-、パーム脂肪-、獣脂脂肪-またはオレイルアルコールおよび1モルのアルコール当たり平均2～80個のEOから得られるアルコールエトキシレートである。有利なエトキシル化アルコールには例えば3個のEOまたは4個のEO単位を持つC₁₂～C₁₄-アルコール、7個のEO単位を持つC₉～C₁₁-アルコール、3個のEO、5個のEO、7個のEOまたは8個のEO単位を持つC₁₃～C₁₅-アルコール、3個のEO、5個のEOまたは7個のEO単位を持つC₁₂～C₁₈-アルコールおよびそれらの混合物、例えば3個のEO単位を持つC₁₂～C₁₄-アルコールと7個のEO単位を持つC₁₂～C₁₈-アルコールとの混合物が含まれる。上記のエトキシル化度は特別な生成物については整数または分数である統計的平均値である。有利なアルコールエトキシレートは狭い同属体分布(狭い範囲のエトキシル化物、NRE)である。これらの非イオン界面活性剤の他に、12個より多いEO単位を持つ脂肪アルコールも使用することができる。それらの例には14個のEO、16個のEO、20個のEO、25個のEO、30個のEOまたは40個のEO単位を持つ(獣脂)脂肪アルコールがある。

20

30

【0039】

非イオン界面活性剤には式



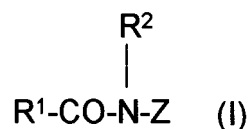
[式中、Rは第一直鎖状または、メチル分岐した、特に2位でメチル分岐した8～22、特に12～18炭素原子を有する脂肪族基であり、Gは5または6個の炭素原子を有するグリコースである。]

で表されるアルキルグリコシド類、好ましくはグリコースも包含される。モノグリコシド類およびオリゴグリコシド類の分布を示すオリゴ化度xは、分析測定したパラメータであり、分数値を取ってもよく、1～10の間であるあらゆる所望の数値であり、xは1.2～1.4であるのが好ましい。同様に式(I)

40

【0040】

【化4】



【0041】

50

[式中、基 $R^1 - CO$ は炭素原子数 6 ~ 22 の脂肪族アシル基であり、 R^2 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルまたはヒドロキシアルキル基でありそして [Z] は炭素原子数 3 ~ 10 で水酸基数 3 ~ 10 の直鎖状のまたは分岐したポリヒドロキシアルキル基である。]

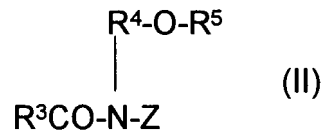
で表されるポリヒドロキシ脂肪酸アミド類である。このポリヒドロキシ脂肪酸アミド類は好ましくは 5 または 6 個の炭素原子を有する還元糖類、特にグルコースから誘導される。

【 0 0 4 2 】

ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの基は式 (II)

【 0 0 4 3 】

【 化 5 】



10

【 0 0 4 4 】

[式中、 R^3 は炭素原子数 7 ~ 21 の直鎖状のまたは分岐したアルキルまたはアルケニル基であり、 R^4 は直鎖状、分岐したまたは脂環式アルキレン基または炭素原子数 6 ~ 8 のアリーレン基でありそして R^5 は直鎖状、分岐したまたは脂環式アルキル基またはアリーニル基、または炭素原子数 1 ~ 8 のオキシアルキル基であり、その際に $C_1 \sim C_4$ - アルキルまたはフェニル基が好ましく、そして [Z] はアルキル鎖が少なくとも 2 つの水酸基で置換されている直鎖状ポリヒドロキシアルキル基またはこれらの基のアルコキシル化された、好ましくはエトキシル化またはプロポキシル化された誘導體である。]

で表される化合物も包含される。ここで [Z] は好ましくは糖類、例えばグルコース、フルクトース、マルトース、ラクトース、ガラクトース、マンノースまたはキシロースを還元アミン化することによって有利に得られる。次いでこの N - アルコキシ - または N - アリーニルオキシ置換された化合物を、例えば触媒としてのアルコキシドの存在下で脂肪酸メチルエステルと反応させることによって所望のポリヒドロキシ脂肪酸アミドに転化してもよい。

【 0 0 4 5 】

単独の非イオン界面活性剤としてもまたは他の非イオン界面活性剤と組合せて特にアルコキシル化脂肪アルコールおよび / またはアルキルグリコシドと一緒に使用される他の種類の有利な非イオン界面活性剤はアルコキシル化、好ましくはエトキシル化またはエトキシル化およびプロポキシル化された脂肪酸アルキルエステル、好ましくはアルキル鎖中に 1 ~ 4 個の炭素原子を有するもの、特に好ましくは脂肪酸メチルエステルである。

【 0 0 4 6 】

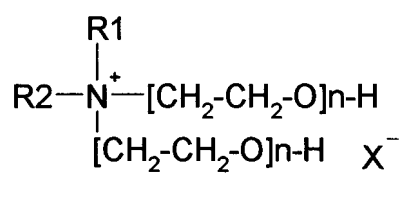
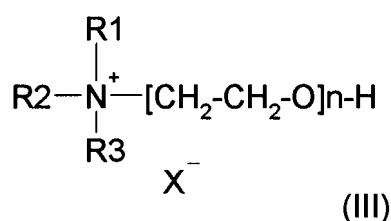
アミン酸化物タイプの非イオン界面活性剤、例えば N - ココアルキル - N , N - ジメチルアミンオキシドおよび N - 獣脂 - アルキル - N , N - ジヒドロキシエチルアミンオキシド、および脂肪酸アルカノールアミドタイプの非イオン界面活性剤も適している。

【 0 0 4 7 】

カチオン系界面活性剤の大きな基のうちでは、一般的構造式 (III) および (IV)

【 0 0 4 8 】

【 化 6 】



20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は $C_1 \sim C_{22}$ - アルキルでありそして n は $1 \sim 5$ である。]

で表されるヒドロキシアルキルクワーツ(quats) が特に有利である。

【 0 0 5 0 】

他の適する界面活性剤には“ ジエミニ(gemini)界面活性剤 ”がある。これらは一般に分子中に2つの親水性基を持つ化合物を意味する。これらの基は一般に“ スペーサー(space r) ”によって互いに分離されている。このスペーサーは一般に、互いに独立して作用し得るほどの十分な間隔を持つのに十分なほど長い親水性基であるべき炭素鎖である。かゝる界面活性剤は一般に異常に低い臨界ミセル濃度および水の表面張力を劇的に低減する能力に特徴がある。しかしながらジエミニ - ポリヒドロキシ脂肪酸アミド類またはポリ - ポリヒドロキシ脂肪酸アミド類を使用することも可能である。別の界面活性剤のタイプには樹枝状構造を有していてもよい。

10

【 0 0 5 1 】

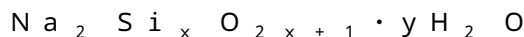
本発明の洗剤は好ましくは少なくとも1種類の水溶性および/または水不溶性の有機系および/または無機系ビルダーを含んでいる。

【 0 0 5 2 】

適する水溶性無機系ビルダー物質は特に、アルカリ性、中性または酸性ナトリウムまたはカリウム塩の状態でもよい特にアルカリ金属珪酸塩およびポリマーのアルカリ金属リン酸塩である。それらの例にはリン酸トリナトリウム、二リン酸四ナトリウム、二リン酸二水素二ナトリウム、三リン酸五ナトリウム、いわゆるセメタリン酸ナトリウム、および相応するカリウム塩またはナトリウム塩とカリウム塩の混合物がある。使用される適する水不溶性、水分散性無機系ビルダー材料は特に50重量%までの量の結晶質であるかまたは非晶質のアルカリ金属アルミノ珪酸塩である。それらのうちの、洗剤品質の結晶質アルミノ珪酸ナトリウム、特にゼオライトA、Pおよび場合によってはXの単独または混合物、例えばゼオライトAとXとの共結晶体の状態の混合物が有利である。ドイツ特許第2,412,837号明細書に従って測定できるカルシウム結合能は一般に1g当たり100~200mg(CaO)の範囲内にある。ビルダー物質は結晶質のアルカリ金属珪酸塩も適しており、このものは単独でもまたは非晶質珪酸塩との混合状態でも存在し得る。ビルダーとして使用できるアルカリ金属珪酸塩は好ましくは0.95以下、好ましくは1:1.1~1:1.2のアルカリ金属酸化物と SiO_2 とのモル比を有しそして非晶質または結晶質の状態であってもよい。有利なアルカリ金属珪酸塩は珪酸ナトリウム、特に1:2~1:2.8の $Na_2O:SiO$ モル比を有する非晶質珪酸ナトリウムである。かかる珪酸塩はヨーロッパ特許出願第0,425,427号明細書の方法によって製造できる。単独でもまたは非晶質珪酸塩との混合物として存在していてもよい使用される結晶質珪酸塩は好ましくは式

20

30



[式中、係数 x は1.9~4の数でありそして y は0~20の数であり、好ましくは x が2、3または4の値である。]

で表される結晶質層状珪酸塩である。この一般式に包含される結晶質層状珪酸塩はあるいはヨーロッパ特許出願第0,164,514号明細書に記載されている。有利な結晶質層状珪酸塩は上記一般式中の x が2または3の値をとるものである。特に有利なのは - および - 二珪酸ナトリウム($Na_2 Si_2 O_5 \cdot y H_2 O$)の両方であり、 - 珪酸塩は例えば国際特許出願公開第91/08171号明細書に記載されている方法によって得ることができる。係数が1.9~3.2の - 珪酸ナトリウムは特開平4-238,809号公報または特開平4-260,610号公報に従って製造できる。非晶質珪酸塩から製造されそして x が1.9~2.1の数であり上記式で表される実質的に無水の結晶質アルカリ金属珪酸塩も使用できる。かゝる組成の別の有利な実施態様においては、2または3の係数を持つ結晶質珪酸層状珪酸塩を使用する。1.9~3.5の範囲内の係数を持つ結晶質珪酸ナトリウムは本発明の剤の別の有利な実施態様において使用される。本発明の

40

50

剤の有利な一つの実施態様においては、アルカリ金属珪酸塩とアルカリ金属炭酸塩との例えばNabion^(R)の名称で市販されている顆粒配合物を使用する。アルカリ金属アルミノ珪酸塩、特にゼオライトが追加的ビルダー物質として存在する場合には、アルミノ珪酸塩と珪酸塩との重量比がいずれも無水の有効物質をベースとして好ましくは1 : 10 ~ 10 : 1である。非晶質アルカリ金属珪酸塩と結晶質アルカリ金属珪酸塩との両方を含有する組成物においては、非晶質アルカリ金属珪酸塩と結晶質アルカリ金属珪酸塩との重量比は好ましくは1 : 2 ~ 2 : 1、特に好ましくは1 : 1 ~ 2 : 1である。

【0053】

かゝるビルダー物質は本発明の剤中に好ましくは60重量%迄、特に好ましくは5 ~ 40重量%の量で存在している。

【0054】

水溶性有機系ビルダー物質にはポリカルボン酸、特にクエン酸および糖酸類、アミノポリカルボン酸、特にメチルグリシン二酢酸、ニトリロ - 三酢酸およびエチレンジアミン - 四酢酸およびポリアスパラギン酸が包含される。

【0055】

ポリホスホン酸、特にアミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)および1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸も同様に使用できる。国際特許出願公開第92 / 18542号明細書または同第0, 232, 202号明細書のそれぞれの多糖類またはデキストリン、ポリマーのアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびそれらの混合物を酸化することによって入手できるポリマーの(ポリ)カルボン酸、特にポリカルボキシレートが有利である。これらは共重合した状態においてカルボン酸官能基を有していない少量の重合性物質も含有していてもよい。不飽和カルボン酸の単独ポリマーの相対分子質量はいずれも遊離酸を基準として一般に5000 ~ 200000でありそしてコポリマーのそれは2000 ~ 200000、好ましくは50000から120000である。特に有利なアクリル酸 - マレイン酸コポリマーは50000 ~ 100000の相対分子質量を有している。市販の製品には例えばBASF社のSokal an^(R)CP 5、CP 10およびPA 30がある。アクリル酸またはメタクリル酸とビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル類、ビニルエステル類、エチレン、プロピレンおよびスチレンとのコポリマーであって、酸の割合が少なくとも50重量%であるものも適する。使用してもよい他の水溶性有機系ビルダー物質は、モノマーとして2種類の不飽和酸および/またはその塩および第三のモノマーとしてビニルアルコールおよび/またはエステル化ビニルアルコールまたは炭化水素を含有するターポリマーである。第一の酸性モノマーまたはその塩はモノエチレン性不飽和C3 ~ C8 - カルボン酸、好ましくはC3 ~ C4 - モノカルボン酸、特に好ましくは(メタ)アクリル酸から誘導される。

【0056】

第二の酸性モノマーまたはその塩はC₄ ~ C₈ - ジカルボン酸の誘導體でもよく、マレイン酸が特に有利でありおよび/または2位でアルキルまたはアリール基で置換されているアリルスルホン酸の誘導體でもよい。これらのポリマーは特にドイツ特許第4, 221, 381号明細書および同第4, 300, 772号明細書に記載される方法で製造でき、一般に1000 ~ 200000の相対分子質量を有する。別の有利なコポリマーにはドイツ特許第4, 303, 320号明細書および同第4, 417, 734号明細書に記載されているものであり、モノマーとして好ましくはアクロレインおよびアクリル酸/アクリル酸塩または酢酸ビニルを有するものである。

【0057】

有機系ビルダー物質は特に液体の剤を製造するために、水溶液、好ましくは30 ~ 50重量%濃度の水溶液の状態で使用される。あらゆる上述の酸は一般に水溶性塩、特にアルカリ金属塩の状態で使用される。かゝる有機系ビルダー物質は所望の場合には40重量%まで、特に25重量%まで、なかでも1 ~ 8重量%の量で存在することができる。上記の上限に近い量はペースト状のまたは液体の、特に水含有の剤において使用される。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

本発明の硬質表面洗浄剤中で有用な水溶性ビルダー成分は一般に機械的食器洗浄のための剤において慣用されるあらゆるビルダーであり、例えば上述のアルカリ金属燐酸塩である。それらの量は剤全量を基準として約60重量%まで、特に5～20重量%の範囲でもよい。別の可能な水溶性ビルダー成分にはポリ燐酸塩およびホスホナートアルキルカルボキシレート類の他に、例えば特に硬水域においてコビルダーとして作用する上記の天然源または合成源のポリカルボキシレート-タイプの有機ポリマーおよび天然に産するヒドロキシカルボン酸類、例えばモノ-、ジ-ヒドロキシコハク酸、ヒドロキシプロピオン酸およびグルコン酸がある。有利な有機系ビルダー成分にはクエン酸の塩、特にクエン酸ナトリウムが含まれる。使用されるクエン酸ナトリウムとして無水のクエン酸三ナトリウムおよび特にクエン酸三ナトリウム二水和物である。クエン酸三ナトリウム二水和物は微細なまたは粗い結晶質粉末として使用することができる。pH次第で結局、本発明の洗浄剤に混入する場合には、該コビルダー塩に相応する酸も存在していてもよい。

10

【 0 0 5 9 】

本発明の剤中に場合により存在する酵素には、プロテアーゼ、アミラーゼ、プルラーゼ、セルラーゼ、クチナーゼ(cutinase)および/またはリパーゼ、例えばBLAP^(R)、オブチマーゼ(Optimase)^(R)、オブチクリーン(Opticlean)^(R)、マクサカル(Maxacal)、マクサペム(Maxapem)^(R)、デュラジム(Durazym)^(R)、プラフェクト(Purafect)OxP^(R)、エスペラーゼ(Esperase)^(R)および/またはサビナーゼ(Savinase)^(R)の様なプロテアーゼ、テルマミル(Termamyl)^(R)、アミラーゼ(Amylase)-LT、マックアミル(Maxamyl)^(R)、デュラミル(Duramyl)^(R)、プラフェクトテル(Purafectel)OxAmの様なアミラーゼ、セルジム(Cellzyme)^(R)、ケアジム(Carezyme)^(R)、K-AC^(R)および国際特許出願公開第96/34108号明細書および同96/34092号明細書から公知のセルラーゼの様なセルラーゼ、および/またはリポラーゼ(Lipolase)^(R)、リポマックス(Lipomax)^(R)、ルマファスト(Lumafast)^(R)および/またはリポジム(Lipozym)^(R)の様なリパーゼが包含される。使用される酵素は国際特許出願公開第92/11347号明細書または同第94/23005号明細書に記載されている様に、時期尚早な不活化から保護するために、キャリアー物質に吸着させるかおよび/または被覆物中に埋め込むことができる。これらは本発明の洗剤または洗浄剤中に好ましくは10重量%まで、特に好ましくは0.05～5重量%の量で存在しており、酸化分解に対して安定化された酵素を使用するのが特に有利である。

20

30

【 0 0 6 0 】

本発明の機械的食器洗浄用剤は好ましくは慣用のアルカリ金属キャリアー、例えばアルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属炭酸塩および/またはアルカリ金属炭酸水素塩を含有している。慣用されるアルカリ金属キャリアーは1:1～2.5:1のSiO₂/M₂Oモル比(M=アルカリ金属原子)で炭酸塩、炭酸水素塩およびアルカリ金属珪酸塩を含有している。アルカリ金属珪酸塩は剤全体を基準として40重量%まで、特に3～30重量%の量で存在することができる。本発明の洗浄剤において有利に使用されるアルカリ金属キャリアー系は炭酸塩および炭酸水素塩、好ましくは炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムの混合物であり、この混合物は50重量%まで、好ましくは5～40重量%の量で存在していてもよい。

40

【 0 0 6 1 】

更に本発明の機械的食器洗浄用剤は15～65重量%、好ましくは20～60重量%の水溶性ビルダー成分、5～25重量%、好ましくは8～17重量%の酸素系漂白剤(いずれの重量%も剤全体を基準とする)および0.1～1重量%の1種類以上の上述の金属錯塩を含有する。かかる剤は好ましくは低アルカリ性であり、すなわちその溶液はpH値8～11.5、特に9～11である。

【 0 0 6 2 】

機械的食器洗浄のための本発明の剤の別の一つの実施態様においては、20～60重量%の水溶性有機系ビルダー、特にアルカリ金属クエン酸塩、3～20重量%のアルカリ金

50

属炭酸塩および3～40重量%のアルカリ金属二珪酸塩が存在している。

【0063】

銀系腐食防止を達成するためには、銀系腐食防止剤を本発明の食器洗浄剤で使用する
ことができる。有利な銀系腐食防止剤は有機系硫化物、例えばシスチンおよびシステイン、
二価 - または三価フェノール類、場合によってはアルキル - またはアリアル置換されたト
リアゾール類、例えばベンゾトリアゾール、イソシアヌル酸、チタン、ジルコニウム、ハ
フニウム、モリブデン、バナジウムまたはセリウム塩および / または - 錯塩、および本発
明に適する錯塩中に存在する金属の塩および / または、式 (I) で表されるものと別のリ
ガンドを持つ錯塩がある。

【0064】

剤が使用時に極端に泡立つ場合には、6重量%まで、好ましくは約0.5～4重量%の
泡立ち制御化合物、好ましくはシリコーン類、パラフィン、パラフィン / アルコール - 組
合せ物、疎水化シリカ、脂肪酸**ビスアミド**類およびそれらの混合物および他の公知の市販
の泡抑制剤も添加してもよい。泡抑制剤、好ましくはシリコーン系および / またはパラフ
イン系泡抑制剤を顆粒状の水溶性または水分散性キャリアー物質に結合させる。この関係
ではパラフィン類およびビステアリルエチレンジアミドの混合物が特に有利である。本発
明の剤中の他の可能な成分には例えば香油がある。

【0065】

本発明の剤において使用できる有機溶剤は、特に該剤が液状またはペースト状である場
合には1～4個の炭素原子を持つアルコール、特にメタノール、エタノール、イソプロパ
ノールおよび第三ブタノール、炭素原子数2～4のジオール類、特にエチレングリコール
およびプロピレングリコール、およびそれらの混合物および上述の種類の化合物から誘導
できるエーテルが包含される。かゝる水混和性溶剤は本発明の洗浄剤中に好ましくは20
重量%を超えない量、特に1～15重量%の量で存在している。

【0066】

他の成分との混合の結果として上昇しない所望のpHを調整するためには、本発明の剤
は系相容性のおよび環境に受け入れられる酸、特にクエン酸、酢酸、酪酸、マレイン酸、
乳酸、グリコール酸、コハク酸、グルタル酸および / またはアジピン酸および鉍酸、とく
に硫酸またはアルカリ金属硫酸水素塩または塩基、特にアンモニアまたはアルカリ金属水
酸化物を含有していてもよい。かゝるpH調整剤は本発明の剤中に好ましくは10重量%
を超えない量で、特に0.5～6重量%存在する。

【0067】

本発明の剤は自体公知の方法、例えば混合、顆粒化、ロールコンパクト化および / また
は熱安定性成分の噴霧乾燥、および特に酵素、漂白剤および漂白触媒を含めた比較的過
敏な成分中に混入することによって製造できる好ましくは粉末状、顆粒状またはタブレッ
トの形で製造される。水溶液または他の慣用溶剤を含有する溶液の状態の本発明の剤は各
成分を単に混合することによって特に有利に製造される。このものは希釈剤なしでまたは
溶液として自動混合機に添加できる。

【0068】

高めた嵩密度を有する、特に650g/L～950g/Lの範囲内の粒子状剤を製造す
るためには、ヨーロッパ特許出願公開第0,486,592号明細書から公知の、押出成
形段階を含む方法が有利である。顆粒化工程を用いる別の有利な製法はヨーロッパ特許出
願公開第0,642,576号明細書に記載されている。800～1000g/Lの範囲
内の高い嵩密度を有するノンダストの貯蔵安定性流動性粉末および / または顆粒の状態の
本発明の剤も、最初のプロセス段階でビルダー成分を数種類の液状混合成分の少なくとも
1部と混合し、この予備混合物の嵩密度を増加させ、次いで所望の場合には中間乾燥後に
、漂白触媒を含めた、剤の他の成分をこの様にして得られた予備混合物と混合すること
によって実施することができる。

【0069】

タブレット状の本発明の剤を製造するためには、一つの混合機中で全ての成分を互いに

10

20

30

40

50

混合しそしてこの混合物を慣用のタブレット加工プレス装置、例えば偏心プレス装置またはロータリープレス装置を用いて、 $200 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1500 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲内の圧縮力で圧縮する各段階を含む方法が有利である。耐崩壊性があるのにもかかわらず使用条件の下で十分に迅速に溶解しそして通常には150Nよりも大きい曲げ強度を有するタブレットが問題なしに得られる。この様にして製造されるタブレットは3～5mmから40mmまでの直径で好ましくは1～5gから40gまで、特に20g～30gの重量を有している。

【0070】

液状またはペースト状での用途では、本発明の錯塩は好ましくは水溶液または微小カプセル化状態で使用するのが有利である。これらを、雰囲気酸素を利用する目的のために添加する場合には(空気漂白)、ペルオクソ化合物と調合することもできる。しかしながらペルオキソ化合物、例えば過酸化水素と組み合わせて使用すべき場合には、マルチエンバー容器を使用するのが好ましい。

10

【0071】

実施例：

【実施例1】

【0072】

(1,8-ジエチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン)マンガン(II)塩化物(触媒1)の合成：

12.6g(0.1mol)の塩化マンガン(II)を、100mLのDMACに溶解する。この溶液を25.6g(0.1mol)の1,8-ジエチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカンと混合する。この反応混合物を5時間、100℃に加熱する。得られる懸濁物を室温に冷却し、得られる固体を濾別し、50mLのDMACで洗浄しそして次いで減圧下に80℃で乾燥する。37.1gの明るい灰色の錯塩を得る。これは97.0%の収率に相当する。

20

【0073】

分析データ：

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$ C_{12}Mn (382.2 g/mol)の元素分析

計算値：C 43.9%、H 8.4%、N 14.6%、Cl 8.6%、Mn 14.6%

測定値：C 44.1%、H 8.8%、N 14.6%、Cl 8.7%、Mn 13.7%

30

【実施例2】

【0074】

(1,8-ジエチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン)鉄(II)塩化物(触媒2)の合成：

12.7g(0.1mol)の塩化鉄(II)を、100mLのDMACに溶解し、次いで25.6g(0.1mol)の1,8-ジエチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカンと混合する。この反応混合物を5時間、100℃に加熱する。得られる懸濁物を室温に冷却し、生じる固体を濾別し、50mLのDMACで洗浄しそして次に減圧下に80℃で乾燥する。34.9gのベージュ色を帯びた明るい褐色の錯塩を得る。これは91.0%の収率に相当する。

40

【0075】

分析データ：

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$ C_{12}Fe (383.1 g/mol)の元素分析

計算値：C 43.8%、H 8.4%、N 14.6%、Cl 8.5%、Fe 14.7%

測定値：C 43.9%、H 8.8%、N 14.5%、Cl 8.6%、Fe 14.4%

【実施例3】

【0076】

(1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン)マンガン(II)塩化物(触媒3)の合成：

窒素雰囲気中で9.0g(0.072mol)の塩化マンガン(II)を、100mLのDM

50

A Cに溶解する。この溶液を14.4 g (0.072 mol)の1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンと混合する。この反応混合物を5時間、100 に加熱し、次いで室温に冷却する。生じた沈殿物を濾別し、50 mLのDMACで洗浄しそして次に減圧下に80 で乾燥する。22.9 gの明るい灰色の錯塩を得る。これは97.5%の収率に相当する。

【0077】

分析データ：

C₁₀H₂₄N₄MnCl₂ (326.0 g/mol)の元素分析

計算値：C 36.8%、H 7.4%、N 17.2%、Cl 1.8%、Mn 16.8%

測定値：C 37.1%、H 7.4%、N 16.5%、Cl 2.0%、Mn 16.1%

10

【実施例4】

【0078】

(1, 8-ジメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン)塩化マンガンの(II)テトラフェニル硼酸塩(触媒4)の合成：

窒素雰囲気中で2.5 g (0.02 mol)の塩化マンガンの(II)を、100 mLのメタノールに溶解する。この溶液を4.5 g (0.02 mol)の1, 8-ジメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンと混合する。この反応混合物を室温で2時間攪拌し、次いで16.4 g (0.048 mol)のテトラフェニル硼酸ナトリウムと混合する。反応後、室温で更に30分攪拌し、生じる沈殿物を濾別し、メタノールで繰返し洗浄しそして乾燥する。11.3 gの明るい灰色の錯塩を得る。これは88.6%の収率に相当する。

20

【実施例5】

【0079】

(1, 8-ジエチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン)塩化マンガンの(II)テトラフェニル硼酸塩(触媒5)の合成：

窒素雰囲気中で2.5 g (0.02 mol)の塩化マンガンの(II)を、100 mLのメタノールに溶解する。この溶液を5.1 g (0.02 mol)の1, 8-ジエチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンと混合する。この反応混合物を室温で2時間攪拌し、次いで16.4 g (0.048 mol)のテトラフェニル硼酸ナトリウムと混合する。反応後に室温で更に30分攪拌し、生じる沈殿物を濾別し、メタノールで繰返し洗浄しそして乾燥する。6.4 gの明るいベージュ色の錯塩を得る。これは48.0%の収率に相当する。

30

【実施例6】

【0080】

ペルオキシド類の存在下での触媒1、触媒2および触媒3の漂白性能：

本発明の触媒1および触媒2の化合物の漂白性能を漂白活性化剤T A E Dと対比して試験する。この目的のために10 mg/Lの触媒1、触媒2または触媒3を、2 g/Lの漂白剤不含の標準界面活性剤(WMP, WFK, Krefeld)を溶解することによって製造される洗浄用液体に溶解する。1 g/Lの過炭酸ナトリウム(Degussa)を添加した後に、洗浄試験をリニテスト(Linitest)装置(Heraeus)中で40 で実施する。洗浄時間は30分であり、水硬度は18°のドイツ硬度である。使用した漂白試験用布はお茶で汚した2枚の綿布(BC-1およびBC3, WFK, Krefeld)である。漂白結果としてE l r e p h o装置を使用して測定した反射率の差を、洗浄後に未洗濯の布と比較して評価した。比較実験(C1)として、250 mg/LのT A E Dを本発明に従う10 mg/Lの量の化合物(触媒1および触媒3)の代わりに使用した。

40

【0081】

	反射率の差 (d d R %)	
化合物	BC - 1	BC - 3
触媒 1	7.1	10.6
触媒 2	1.6	2.0

50

触媒 3	7 . 2	8 . 1
T A E D (C 1)	3 . 1	3 . 2

本発明の化合物（触媒 1 ~ 触媒 3）が顕著な漂白作用を達成し得ることが判る。特に触媒 1、実質的により高い濃度で使用された（C 1）慣用の漂白活性剤 T A E D よりもはっきり有利であることを実証している。

【 0 0 8 2 】

過炭酸ナトリウムを過硼酸ナトリウムに交換した時に実質的に同じ結果が得られた。

【 実施例 7 】

【 0 0 8 3 】

活性化剤との組合せでの漂白性能：

本発明の化合物 C 1 の漂白性能を漂白活性化剤 T A E D と組合せて試験する。この目的のために 1 0 m g / L の触媒 1 および 2 0 0 m g / L の T A E D を、2 g / L の漂白剤不含の標準界面活性剤（W M P , W F K、Krefeld）を溶解することによって製造される洗浄用液体に溶解する。1 g / L の過炭酸ナトリウム（Degussa）を添加した後に、洗浄試験をリニテスト（Linitest）装置（Heraeus）中で 4 0 で実施する。洗浄時間は 3 0 分であり、水硬度は 1 8 ° のドイツ硬度である。使用した漂白試験用布はお茶で汚した 2 枚の綿布（B C - 1 および B C 3、W F K、Krefeld）である。漂白結果として E l r e p h o 装置を使用して測定した反射率の差を、洗浄後に未洗濯の布と比較して評価した。比較実験（C 2）として、2 5 0 m g / L の T A E D を使用した。

【 0 0 8 4 】

化合物	反射率の差（d d R %）	
	B C - 1	B C - 3
触媒 1 + T A E D	8 . 8	1 0 . 2
T A E D (C 2)	3 . 0	3 . 1

本発明の化合物（触媒 1）が顕著な漂白作用を達成できることが判る。実質的に同じ結果が、過炭酸ナトリウムを過硼酸ナトリウムに交換した場合にも得られる。

【 実施例 8 】

【 0 0 8 5 】

空気酸素の存在下での漂白：

本発明の触媒 1 および触媒 2 の化合物の漂白性能を過酸化物を添加せずに試験する。この目的のために 1 0 m g / L の触媒 1 または触媒 2 を、2 g / L の漂白剤不含の標準界面活性剤（W M P , W F K、Krefeld）を溶解することによって製造される洗浄用液体に溶解する。この洗浄試験をリニテスト（Linitest）装置（Heraeus）中で 2 0 および 4 0 で実施する。洗浄時間は 3 0 分であり、水硬度は 1 8 ° のドイツ硬度である。洗浄後に布を乾燥しそしてアイロンをかけた。使用した漂白試験用布は油状の汚れで汚した 2 枚の綿布（ケチャップまたはカレー粉をひまわり油といっしょに煮沸することによって製造したケチャップ / 油およびカレー / 油）である。漂白結果として E l r e p h o 装置を使用して測定した反射率の差を、洗浄後に未洗濯の布と比較して評価した。比較実験（C 1）として、錯塩を添加していない洗剤を使用した。

2 0 で洗浄した結果：

化合物	反射率の差（d R %）	
	ケチャップ / 油	カレー / 油
触媒 1	6 6 . 5	3 8 . 1
触媒 2	5 9 . 9	3 6 . 2
触媒 3	4 8 . 4	3 0 . 8
W M P	4 3 . 9	2 5 . 9

4 0 で洗浄した結果：

反射率の差（d R %）

10

20

30

40

50

化合物	ケチャップ / 油	カレー / 油
触媒 1	75.6	57.8
触媒 2	67.0	54.2
WMP	42.8	35.2

本発明の化合物、特に触媒 1 および触媒 2 が顕著な漂白作用を発揮することが判る。

【実施例 9】

【0086】

過酸化物の存在下での触媒 4 および触媒 5 の漂白性能：

実験は実施例 6 と同様に実施する。選択した洗浄温度は 20 および 40 である。

【0087】

	反射率の差 (d d R %)			
	20		40	
化合物	BC - 1	BC - <u>3</u>	BC - 1	BC - <u>3</u>
触媒 <u>4</u>	0.7	0.4	1.5	3.2
触媒 <u>5</u>	1.4	1.3	5.9	9.0
T A E D (C 1)	1.3	1.3	3.0	3.1

10

【実施例 10】

【0088】

空気酸素の存在下での触媒 4 および触媒 5 の漂白性能：

実験を実施例 8 と同様にしてカレー / 油 - 汚れについて 20 で実施する。

20

【0089】

結果：

	反射率の差 (d R %)
	20
化合物	カレー / 油
触媒 4	24.9
触媒 5	30.5
WMP	21.0

フロントページの続き

- (72)発明者 ゲルト・ラインハルト
ドイツ連邦共和国、ケルクハイム、フライヘル・フォン・シュタイン・ストラッセ、37
- (72)発明者 エカテリナ・ヨナス
ドイツ連邦共和国、バート・ゾーデン、アルテンハイナー・ストラッセ、25

審査官 中根 知大

- (56)参考文献 韓国公開特許第10-2000-0001709(KR,A)
米国特許第06340661(US,B1)
特開平09-132797(JP,A)
特表2001-515952(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C11D 1/00-19/00
C07F 13/00, 15/02
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)