

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4049881号
(P4049881)

(45) 発行日 平成20年2月20日 (2008. 2. 20)

(24) 登録日 平成19年12月7日 (2007. 12. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 1 D 3/395 (2006. 01)

C O 7 F 13/00 (2006. 01)

C O 7 F 15/06 (2006. 01)

D 2 1 C 9/10 (2006. 01)

D 2 1 C 9/16 (2006. 01)

C 1 1 D 3/395

C O 7 F 13/00

C O 7 F 15/06

D 2 1 C 9/10

D 2 1 C 9/16

A

Z

請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-92040

(22) 出願日 平成10年4月3日 (1998. 4. 3)

(65) 公開番号 特開平11-5993

(43) 公開日 平成11年1月12日 (1999. 1. 12)

審査請求日 平成17年2月2日 (2005. 2. 2)

(31) 優先権主張番号 197 14 122:6

(32) 優先日 平成9年4月5日 (1997. 4. 5)

(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 100093919

弁理士 奥村 義道

(74) 代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漂白活性金属錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 1



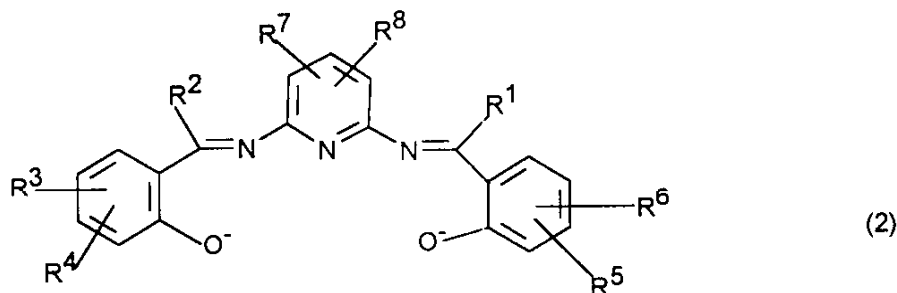
{ 式中、

M は、酸化状態 II、III、IV、V 及び/ または VI のマンガンであり、

n 及び m は、互いに独立して、1 ~ 4 の整数であり、

L は、以下の式 (2)

【化 1】



{ 式中、

R¹、R² は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₁₀-アルキル、シクロアルキルまたはアリールであり、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、互いに独立して、水素、 $C_{1} \sim C_{30}$ -アルキル、シクロアルキルまたはアリール、 $C_{1} \sim C_{4}$ -アルコキシ基、置換されたまたは置換されていないアミノまたはアンモニウム基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、または式 $-(CH_2)_r-COOH$ 、 $-(CH_2)_r-SO_3H$ 、 $-(CH_2)_r-PO_3H_2$ 、 $-(CH_2)_l-OH$ （ここで、 r は 0 ~ 4 の整数であり、 l は 1 ~ 4 の整数であり、そしてこれらの特定の酸基は塩の形であってもよい）で表される基である]

で表される配位子である}

で表される化合物。

【請求項 2】

M が酸化状態 II、III、IV、V または VI のマンガンをあり、そして m 及び n がそれぞれ 1 である、請求項 1 に記載の式 1 の化合物。

10

【請求項 3】

M が酸化状態 II または III のマンガンをあり、 m 及び n がそれぞれ 1 である、請求項 1 に記載の式 1 の化合物。

【請求項 4】

M が酸化状態 II、III、IV、V 及び/または VI のマンガンをあり、 m が 2 であり、 n が 1 または 2 である、請求項 1 に記載の式 1 の化合物。

【請求項 5】

M が酸化状態 II 及び/または III のマンガンをあり、 m が 2 であり、 n が 1 または 2 である、請求項 1 に記載の式 1 の化合物。

20

【請求項 6】

漂白剤及び酸化触媒として請求項 1 に記載の式 1 の化合物を使用する方法。

【請求項 7】

洗濯洗剤及び洗浄剤中に及び繊維製品及び紙の漂白に漂白剤及び酸化触媒として請求項 1 に記載の式 1 の化合物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は漂白活性金属錯体に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

洗濯洗剤及び洗浄剤中の過氧化物系漂白剤、例えば過酸化水素、過硼酸塩、過炭酸塩、過ケイ酸塩及び過燐酸塩の漂白力、及び紅茶、コーヒー、果物または赤ワインのしみを消すためのこれらの漂白剤の最大の効果は、60 を大きく超えるような比較的高い温度下でしか生かされないことが知られている。これより低い温度、特に 60 未満の温度において著しく低くなる漂白効果を向上させるためには、過氧化物系漂白剤を活性化するためにある種の化合物を使用することができる。この目的で、幾つかの遷移金属塩並びにこれに対応する、主としてキレート形成性の化合物との錯体が提案されている。但し、金属類の効果あるいは遷移金属と錯体配位子との特定の組み合わせの効果は予測できるものではない。

【0003】

40

パーオキシ化合物を活性化するためのこのような金属錯体は、米国特許第 4728455 号、米国特許第 5314635 号、米国特許第 5244594 号、米国特許第 5114611 号、米国特許第 5114606 号、ヨーロッパ特許第 549272 号、ヨーロッパ特許第 544519 号、ヨーロッパ特許第 544490 号、ヨーロッパ特許第 544440 号、ヨーロッパ特許第 509787 号、ヨーロッパ特許第 458398 号、国際特許出願公開第 9615136 号に記載されている。

【0004】

配位子としてビス(2-ヒドロキシベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミンを含む中性の金属錯体も、J. Inorg. Nucl. Chem. 1975, Vol. 37, 2005 ~ 2006 頁から公知である。

【0005】

【本発明についての記述】

50

本発明は、以下の式 1



{ 式中、

M は、酸化状態 II、III、IV、V 及び/ または VI のマンガンまたは酸化状態 II 及び/ または III のコバルトであり、

X は、配位基または橋掛け基であり、

Y は、存在する電荷 z と釣り合う対応する化学量論的な量の対イオンであり、ここで、金属錯体の電荷としての z は、正、ゼロまたは負でもよく、

n 及び m は、互いに独立して、1 ~ 4 の整数であり、

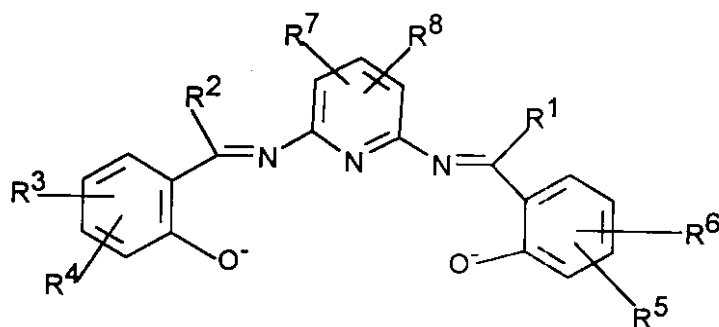
p は、0 ~ 15 の整数であり、

q は、z / (Y の電荷) であり、

L は、以下の式 (2)

【 0 0 0 6 】

【 化 2 】



(2)

【 0 0 0 7 】

[式中、

R¹、R² は、互いに独立して、水素、C₁- ~ C₁₀-アルキル、シクロアルキルまたはアリールであり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ は、互いに独立して、水素、C₁- ~ C₃₀-アルキル、シクロアルキルまたはアリール、C₁- ~ C₄- アルコキシ基、置換されたまたは置換されていないアミノまたはアンモニウム基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、または式 -(CH₂)_r-COOH、-(CH₂)_r-SO₃H、-(CH₂)_r-PO₃H₂、-(CH₂)₁-OH (ここで、r は 0 ~ 4 の整数であり、1 は 1 ~ 4 の整数であり、そしてこれらの特定された酸基は塩の形でよい) で表される基である]

で表される配位子である }

で表される従来知られていない化合物に関する (但し、上記式 1 中、M が Mn であり、x が H₂O であり、z がゼロであり、かつ R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ が水素である化合物は除く)。

X は、好ましくは、以下の基の一つである :

F⁻、Cl⁻、Br⁻、SCN⁻、OH⁻、O₂²⁻、O²⁻、O₂⁻、HOO⁻、R⁹OO⁻、H₂O、SH⁻、CN⁻、OCN⁻、S²⁻、N₃⁻、NH₃、NR⁹₃、NR⁹₂⁻、R⁹O⁻、R⁹COO⁻、R⁹SO₃⁻ 及び R⁹SO₄⁻ (ここで、R⁹ はそれぞれの場合において水素、C₁- ~ C₈- アルキル、シクロアルキルまたは C₆-C₁₈- アリールである)

対イオン Y は、好ましくは、以下の式で表されるイオンである :

- z が正の場合は : F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、SCN⁻、PF₆⁻、R⁹SO₄⁻、R⁹COO⁻、R⁹SO₃⁻、BF₄⁻、BPh₄⁻、SO₃²⁻ 及び SO₄²⁻

- z が負の場合は : Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、NH₄⁺、R⁹NH₃⁺、R⁹₂NH₂⁺、R⁹₃NH⁺ 及び R⁹₄N⁺

(ここで、 R^9 は上で定義した通りである)

Mは好ましくはマンガンであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、好ましくは、水素を除いた上で述べた基のうちの一つであり、そして R^7 及び R^8 は好ましくは水素である。

式2の配位子は、J. Inorg. Nucl. Chem. 1975, Vol. 37, 2005~2006頁の詳説に従いサリチルアルデヒドと2,6-ジアミノピリジンまたは対応するこれらの置換誘導体とを反応させることによって製造される。本発明の金属錯体は、ここでもこの文献に記載の詳説に従い、Mn塩またはCo塩をこれらの配位子と反応させることによって製造される。

【0008】

式1で表される新規の単環式または多環式錯体は、特に洗濯洗剤及び洗浄剤、並びに繊維製品及び紙の漂白において漂白剤及び酸化触媒として非常に適している。特に、粉末洗剤の形または液状調合物としての繊維製品用洗剤、及び食器洗い用洗剤が強調される。該新規漂白触媒の利点の一つは、加水分解及び酸化に対するそれらの安定性及び低い温度においても有効なそれらの触媒効果である。これらは、上記のような調合物中の過酸化水素の漂白効果ばかりでなく、有機及び無機パーオキシ化合物の漂白効果も向上させる。

【0009】

それゆえ、本発明は、水性漂白液中の汚れた基体を、漂白触媒として的一种またはそれ以上の該新規金属錯体の有効量及びパーオキシ化合物と接触させることを特徴とする、汚れた基体の漂白方法も提供する。

好ましくはこの水性漂白液は、その重量を基準として、該金属錯体を金属の量として0.001~100ppm、更に好ましくは0.01~50ppm、特に0.03~20ppmの量で含む(ppmは、重量を基準とした百万当たりの部分を示す)。より高い金属錯体含有量、例えば500ppmまでの含有量は、工業的な漂白プロセス、例えば繊維または製紙の分野での工業的な漂白プロセスに有利であり得る。最初に特定した低い金属含有量は、主に家庭用の繊維製品用洗剤について当てはまる。

【0010】

本発明は、これらの漂白触媒を漂白性洗濯洗剤及び洗浄剤に使用方法も提供する。過酸化化合物または過氧化物放出化合物及び漂白触媒の他に、これらの洗濯洗剤及び洗浄剤は、表面活性化合物及び他の公知成分も通例通りに含む。

適当な過酸化物及び過氧化物放出化合物は、アルカリ金属過酸化物、有機系過酸化物、例えば尿素-過酸化水素付加物、及び無機系過酸塩、例えばアルカリ金属過硼酸塩、過炭酸塩、過燐酸塩、過ケイ酸塩及び過硫酸塩である。特に好ましくは、過硼酸ナトリウム四水和物、特に過硼酸ナトリウム一水和物である。過硼酸ナトリウム一水和物は、その良好な保存寿命及びその水中への良好な溶解性のために好ましい。過炭酸ナトリウムは環境保護の理由から好ましくあり得る。アルキルヒドロパーオキシドは、過酸化物化合物の他の好適な部類である。これらの物質の例は、クメンヒドロパーオキシド及びt-ブチルヒドロパーオキシドである。脂肪族または芳香族モノ-またはジパーカルボン酸及びこれに対応する塩もパーオキシ化合物として適している。これの例は、パーオキシ- -ナフトエ酸、パーオキシラウリル酸、パーオキシステアリン酸、N,N-フタロイルアミノパーオキシカプロン酸、1,12-ジパーオキシドデカンジオン酸、1,9-ジパーオキシアゼライン酸、ジパーオキシセバシン酸、ジパーオキシイソフタル酸、2-デシルジパーオキシブタン-1,4-ジオン酸、及び4,4'-スルホニルビスパーオキシ安息香酸である。他の適当なパーオキシ化合物は無機系パーオキシ酸塩、例えばモノ過硫酸カリウムである。これらの化合物の2種またはそれ以上のものの混合物も適している。

【0011】

該新規洗濯洗剤及び洗浄剤組成物は、通常、パーオキシ化合物を1~30重量%、特に2~25重量%の量で含む。

パーオキシ化合物の他に、該洗濯洗剤及び洗浄剤調合物は通常量(約1~10重量%)で漂白活性化剤を更に含んでもよい。

このような漂白活性化剤の例は、第四級アンモニウム構造を有する化合物、例えば2-(N,N, N-トリエチルアンモニオ)エチル4-スルホフェニルカーボネート、N-オクチル-N,N-ジ

10

20

30

40

50

メチル-N-10-カルボフェノキシデシルアンモニウムクロライド、ナトリウム3-(N,N,N-トリメチルアンモニオ)-プロピル4-スルホベンゾエート及びN,N,N-トリメチルアンモニウムトリル-オキシベンゼンスルホネートである。

【0012】

上記の第四級アンモニウム塩の他に、例えばアシルフェノールスルホネート及びアシルアルキルフェノールスルホネート等のエステル類及びアシルアミド類も好ましい漂白活性化剤である。ここで特に興味深いのは、ナトリウム4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート、N,N,N',N'-テトラアセチルエチレンジアミン (TAED)、ナトリウム1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホネート、ナトリウム4-メチル-3-ベンゾイルオキシベンゾエート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウム3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート、ベンゾイルカプロラクタム、2-フェニル-4H-3,1-ベンズオキサジン-4-オン、グルコースペンタアセテート及びテトラアセチルキシロース、並びにケトン類及びニトリル系活性化剤であり、これらの全てが実施において優先的に使用される。

【0013】

これらの洗濯洗剤及び洗浄剤調合物中に存在する式1の金属錯体の有効量は、この調合物の重量を基準として、金属の量として通常0.0001~0.5重量%、特に0.00025~0.25重量%、更に特に0.0005~0.1重量%である。この量は、慣行のプラクティスに合わせて多少変えることができる。

該洗濯洗剤及び洗浄剤中の表面活性物質は、例えば石鹼等の天然物から誘導し得るか、または陰イオン性、非イオン性、両性(双性イオン性)及び陽イオン性表面活性物質からなる群から選択される合成化合物、またはこれらの混合物であることができる。多数の適当な物質が市販されており、そして文献、例えばSchwartz, Perry 及びBerch 著の“Surface active agents and detergents”, Vol. 1 及び2に記載されている。表面活性化合物の合計量は、全洗濯洗剤または洗浄剤の50重量%まで、好ましくは1~40重量%、特に4~25重量%であることができる。

【0014】

合成陰イオン性表面活性物質は、通常、約8~22個の炭素原子を有するアルキル基を含む水溶性有機アルカリ金属スルフェート及びスルホネートであり、ここで“アルキル”という用語は、より高級のアリール基のアルキル置換基をも包含する。

適当な陰イオン性界面活性剤の例は、ナトリウムアルキルスルフェート及びアンモニウムアルキルスルフェート、特に高級(C₈-C₁₈)アルコールの硫酸化によって得られるこのようなスルフェート; C₉-C₂₀のアルキル基を有するナトリウムアルキルベンゼンスルホネート及びアンモニウムアルキルベンゼンスルホネート、特にC₁₀-C₁₅のアルキル基を有する直線状第二級ナトリウムアルキルベンゼンスルホネート; ナトリウムアルキルグリセロールエーテルスルフェート、特に獣油及びヤシ油から誘導される高級アルコールのこのようなエステル; ヤシ脂肪酸モノグリセリドのナトリウムスルフェート及びナトリウムスルホネート; 高級(C₉-C₁₈)オキシアルキル化脂肪アルコールの硫酸エステルのナトリウム塩及びアンモニウム塩、特にエチレンオキシドでオキシアルキル化されたこのような塩; 脂肪酸のイセチオン酸によるエステル化、そしてそれに次ぐ水酸化ナトリウムでの中和により得られる反応生成物; メチルタウリンの脂肪酸アミドのナトリウム塩及びアンモニウム塩; アルカンモノスルホネート、例えば - オレフィン (C₈-C₂₀) と亜硫酸水素ナトリウムとの反応により得られるこのようなスルホネート及びパラフィンとSO₂ 及びCl₂ との反応、それに次ぐ塩基性加水分解により得られるこのようなスルホネート(この際様々なスルホネートの混合物が生ずる); C₇-C₁₂のアルキル基を有するナトリウムジアルキルスルホスクシネート及びアンモニウムジアルキルスルホスクシネート; 及びオレフィン、特にC₁₀-~C₂₀- - オレフィンとSO₃ との反応、それに次ぐその反応生成物の加水分解により生ずるオレフィンスルホネートである。好ましい陰イオン性界面活性剤は、C₁₅-~C₁₈-アルキル基を有するナトリウムアルキルベンゼンスルホネート、及び C₈-~C₁₈ - アルキル基を有するナトリウムアルキルエーテルスルフェートである。

【0015】

陰イオン性表面活性化合物と一緒に好ましく使用される好適な非イオン性表面活性化合物の例は、特に、アルキレンオキシド（通常エチレンオキシド）とアルキルフェノール（ $C_5 \sim C_{22}$ - アルキル基）との反応生成物（この反応生成物は、通常、分子内に5～25個のエチレンオキシド（EO）単位を含む）；脂肪族（ $C_8 \sim C_{18}$ ）第一級または第二級、直鎖状または分枝状アルコールとエチレンオキシドとの、通常6～30個のEOを有する反応生成物；及びプロピレンオキシドとエチレンジアミンの反応生成物とエチレンオキシドとの付加生成物である。他の非イオン性表面活性化合物としては、アルキルポリグリコシド、長鎖第三級アミノオキシド、長鎖第三級ホスフィンオキシド及びジアルキルスルホキシドが挙げられる。

10

【0016】

両性または双性イオン性表面活性化合物も本発明の組成物中に使用できるが、これらは費用が高くなるので通常望ましくない。両性または双性イオン性化合物を使用する場合は、これらは、主として陰イオン性及び非イオン性界面活性剤を含む組成物中に少量使用されるのが通常である。

石鹼も、本発明の組成物中に使用でき、好ましくは25重量%未満の量で使用される。これらは、二成分混合物（石鹼/非イオン性界面活性剤）、あるいは非イオン性または混合合成陰イオン性及び非イオン性界面活性剤と一緒に三成分混合物中に少量で使用されるのが特に適している。使用される石鹼は、好ましくは、飽和または不飽和 $C_{10} \sim C_{24}$ -脂肪酸のナトリウム塩、及び（ナトリウム塩ほどは好ましい態様ではないが）そのカリウム塩、あるいはこれらの混合物である。このような石鹼の量は、0.5～25重量%であることができ、この際、より少量の0.5～5重量%の割合で発泡制御のためには通常十分である。約2%～約20%、特に約5%～約10%の割合の石鹼がプラスの効果をもつ。これは特に、石鹼が追加的なビルダー物質として機能する硬水中での使用の場合に当てはまる。

20

【0017】

通常、該洗濯洗剤及び洗浄剤はビルダーも含む。適当なビルダーには、カルシウム結合物質、沈殿剤、カルシウム特定のイオン交換体、及びこれらの混合物が包含される。カルシウム結合物質の例には、トリポリリン酸ナトリウム等のアルカリ金属ポリホスフェート；ニトリロトリ酢酸及びその水溶性塩；カルボキシメチルオキシコハク酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、オキシジコハク酸、メリット酸、ベンゾポリカルボン酸及びクエン酸のアルカリ金属塩；及び米国特許第4,144,226号及び米国特許第4,146,495号に開示されるようなポリアセタールカルボキシレートが包含される。沈殿剤の例はオルトリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、及び長鎖脂肪酸の石鹼である。

30

【0018】

カルシウムに特定のイオン交換体の例としては、種々のタイプの水不溶性の、結晶性または非晶性アルミニウムシリケートが挙げられ、この中でゼオライトが最も周知の例である。

これらのビルダー物質は、5～80重量%、好ましくは10～60重量%の量で存在することができる。

【0019】

既に挙げたこれらの成分の他に、該洗濯洗剤及び洗浄剤は、慣用の添加物を、この種の組成物中で通常の量で含んでもよい。これらの添加物の例は、起泡剤、例えばアルカノールアミド、特にパーム核油脂肪酸及びヤシ脂肪酸のモノエタノールアミド類；抑泡剤、例えばアルキルホスフェート及びアルキルシリコン；再付着防止剤及び類似の助剤、例えばナトリウムカルボキシメチルセルロース及びアルキルセルロースエーテルまたは置換されたアルキルセルロースエーテル；安定化剤、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸；繊維柔軟剤；無機塩、例えば硫酸ナトリウム；及び、通常少量で使用される、蛍光体、香料、酵素、例えばプロテアーゼ類、セルラーゼ類、リパーゼ類及びアミラーゼ類、消毒剤及び染料である。本発明の漂白触媒は多くの製品中で使用することができる。このような製品には、繊維洗剤、繊維漂白剤、表面洗浄剤、トイレクリーナー、自動食器洗い機用洗剤

40

50

、並びに義歯用クレンザーが包含される。これらの洗剤は固形でも液体でもよい。

【0020】

安定性及び取り扱いの容易さから、該漂白触媒の他にバインダーを含む顆粒の形で該漂白活性化剤を使用することが有利である。このような顆粒を製造するための様々な方法が、特許文献、例えばカナダ特許第1,102,966号、イギリス特許第1,561,333号、米国特許第4,087,369号、ヨーロッパ特許第240057号、ヨーロッパ特許第241962号、ヨーロッパ特許第101634号及びヨーロッパ特許第62523号に開示されている。

【0021】

本発明の漂白触媒を含む顆粒は、通常、他の乾燥成分（例えば酵素）及び無機過酸化物系漂白剤と一緒に洗濯洗剤組成物中に加えられる。該触媒顆粒が加えられる洗濯洗剤組成物は、様々な方法、例えば乾式混合、押出または噴霧乾燥によって得ることができる。

更に一つの態様においては、本発明の漂白触媒は、繊維性材料（fabric and textile）に対する高い洗浄能力を洗濯洗剤に与えるために、漂白性過酸化物化合物、例えば過ホウ酸ナトリウムと一緒に非水性液状洗濯洗剤に使用するのに特に適している。ペースト状及びゼラチン状洗剤組成物も包含するこのような非水性液状洗濯洗剤は、例えば米国特許第2,864,770号、米国特許第2,940,938号、米国特許第4,772,412号、米国特許第3,368,977号、イギリス特許第1,205,711号、イギリス特許第1,370,377号、イギリス特許第1,270,040号、イギリス特許第1,292,352号、イギリス特許第2,194,536号、ドイツ特許第2233771号及びヨーロッパ特許第28849号に開示されている。これらは、中に固体相が分散することができる非水性液状媒体の形の組成物である。この非水性液状媒体は、液状表面活性物質、好ましくは非イオン性表面活性物質；非極性液状媒体、例えば液状パラフィン；極性溶剤、例えばポリオール、例えばグリセロール、ソルビトール、エチレングリコールであることができ、これらの単独、あるいは低分子量の一価アルコール、例えばエタノールまたはイソプロパノールまたはこれらの混合物とこれらとの組み合わせが使用できる。

【0022】

固体相は、ビルダー物質、アルカリ、研磨物質、ポリマー及び固形イオン性表面活性化合物、漂白剤、蛍光物質、及び他の慣用の固形成分からなることができる。

【0023】

【実施例】

以下の実施例は、本発明の態様の摘要を与えるためのものである。

実施例1：ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジリデン）-2,6-ピリジンジアミン、マンガン錯体

2,6-ジアミノピリジン 5.57gを、エタノール100ml中の3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンズアルデヒド23.7gの溶液に添加し、そして得られた溶液を2時間還流した。析出した固形物を濾別し、イソプロパノールで洗浄しそして乾燥して、ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジリデン）-2,6-ピリジンジアミン 19.6gを得た。この化合物3.25gを、エタノール300mlとジメチルホルムアミド105mlとの混合物中に溶解し、そして酢酸マンガ（II）（四水和物）1.47gを少しずつ添加した。沸騰温度で2時間攪拌した後、ロータリーエバポレーター（水ポンプバキューム）で溶剤を除去し、そしてその残留物をエタノールで洗浄して、黄褐色の無定型固体の形のビス（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジリデン）-2,6-ピリジンジアミンのマンガン錯体3.60gを得た。

【0024】

以下の金属錯体を同じような方法で製造した。金属錯体がコバルトを含む場合は、これらの化合物は、原料として四水和物の形の酢酸コバルト（II）を用いて製造した：

実施例2：ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジリデン）-2,6-ピリジンジアミン、コバルト錯体

実施例3：ビス（2-ヒドロキシベンジリデン）-2,6-ピリジンジアミン、マンガン錯体

実施例4：ビス（2-ヒドロキシベンジリデン）-2,6-ピリジンジアミン、コバルト錯体

実施例5：ビス（2-ヒドロキシ-3-メトキシベンジリデン）-2,6-ピリジンジアミン、マンガン錯体

実施例 6 : ビス (2-ヒドロキシ-3- メトキシベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミン, コバルト錯体

実施例 7 : ビス (2-ヒドロキシ-4- メトキシベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミン, マンガン錯体

実施例 8 : ビス (2-ヒドロキシ-4- メトキシベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミン, コバルト錯体

実施例 9 : ビス (2-ヒドロキシ-4- ジエチルアミノベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミン, マンガン錯体

実施例10: ビス (2-ヒドロキシ-4- ジエチルアミノベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミン, コバルト錯体

実施例11: ビス (2-ヒドロキシ-5- ニトロベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミン, マンガン錯体

実施例12: ビス (2-ヒドロキシ-5- ニトロベンジリデン)-2,6-ピリジンジアミン, コバルト錯体

漂白試験

基準洗濯洗剤WMP の水溶液 200ml [Waeschereiforschungsinstitut Krefeld, (洗濯研究所, クレフェルト), 15 °ドイツ水硬度を有する水中 5 g/L]と一緒に、過硼酸ナトリウム水和物 150mg、テトラエチレンジアミン (TAED) 50mg及び対応する触媒 2 mgを添加することによって漂白剤組成物を調製した。この組成物を用いて、紅茶で汚した見本布 (BC-1 ティー・オン・コットン, 洗濯研究所, クレフェルト) を、リニテスト (Linitest) 装置 (Heraeus)中で恒温洗濯条件下に40 °の温度における処理に付した。30分間の洗濯時間の後、この見本布を水ですすぎ、乾燥しそしてアイロンがけした。次いで、ELREPHO 2000白色度測定装置 (Datacolor)を用いて、漂白前と後の反射率の差 $R_{(CAT-TAED)}$ を測定することによって漂白作用を評価した。この $R_{(CAT-TAED)}$ 値と漂白触媒を用いない対照実験で測定した $R_{(TAED)}$ 値から、表 1 に記載の R 値を計算した。これは、触媒の添加によりもたらされた漂白作用の改善の直接の目安となる。

$$R = R_{(CAT-TAED)} - R_{(TAED)}$$

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表 1

使用した触媒を得た実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\Delta \Delta R$	3.9	2.3	3.1	1.7	2.5	0.7	2.3	2.2	2.8	0.9	2.9	2.2

ここに述べた錯体の他の有利な特性は、低い色損失と低い繊維損傷度である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 213/74 (2006.01) C 0 7 D 213/74

(72)発明者 ベルント・ネストラー
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト、ドロッセルウエーク、5

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特表平 1 1 - 5 1 5 0 4 9 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 0 5 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C11D 3/395
C07F 13/00