



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월21일  
(11) 등록번호 10-0796185  
(24) 등록일자 2008년01월14일

(51) Int. Cl.

C07C 303/32 (2006.01) C07F 1/02 (2006.01)  
C07F 1/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7004859(분할)

(22) 출원일자 2007년02월28일

심사청구일자 2007년02월28일

번역문제출일자 2007년02월28일

(65) 공개번호 10-2007-0034134

(43) 공개일자 2007년03월27일

(62) 원출원 특허 10-2000-7010300

원출원일자 2000년09월18일

심사청구일자 2004년03월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/001695

국제출원일자 1999년03월16일

(87) 국제공개번호 WO 1999/47495

국제공개일자 1999년09월23일

(30) 우선권주장

98810232.3 1998년03월19일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US03984399 A1

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 강영진

(54) 설포네이트화된 디스티릴-비페닐 화합물

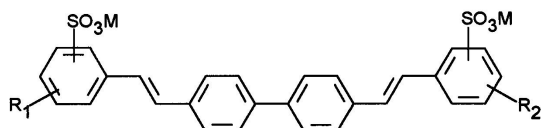
(57) 요약

본 발명은,

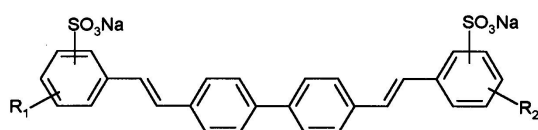
화학식 2의 화합물을 강한 수성 무기산과 수 비혼화성 유기 용매로 이루어진 2상 시스템 속에서 디(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)알킬아민 또는 트리(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)알킬아민과 반응시키는 제1 반응 단계 및

생성된 친유성 암모늄염을 LiOH, KOH, 알칼리 토금속 수산화물, 암모니아, 모노(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬아민, 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬아민, 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬아민, 테트라(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬암모늄 하이드록사이드, 모노(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올아민, 디(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올아민, 트리(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올아민, 모르폴린, 피페리딘 또는 피롤리딘과 반응시키는 제2 반응 단계를 포함함을 특징으로 하여, 화학식 1의 설포네이트화된 디스티릴-비페닐 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

화학식 1



화학식 2



위의 화학식 1 및 화학식 2에서,

$R_1$  및  $R_2$ 는 독립적으로 수소,  $G-C_5$  알킬,  $C_1-C_5$  알콕시 또는 할로젠이고,

M은 Li, K, 알칼리 토금속 또는 암모늄이다.

(72) 발명자

**로링거 페터**

스위스 제하-4124 쇼넨부호 젝스유하르텐슈트라쎄 1

**바슬로 로거 볼프강**

독일 데-79589 빈첸 임 뷔르겔른블릭 2

**제라이니히 브리기테 게르히트**

독일 데-79639 그렌차흐-빌렌 발터-베첸-백 6

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴

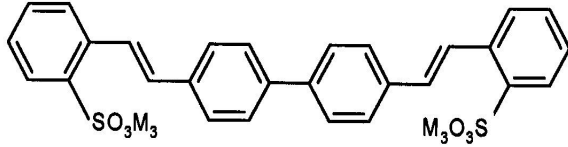
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

화학식 3의 설포네이트화된 디스티릴-비페닐 화합물.

[화학식 3]



위의 화학식 3에서,

$M_3$ 은 Li, K 또는  $-N(R_3)_4$ (여기서,  $R_3$ 은 수소,  $C_1-C_4$  알킬 또는  $C_2-C_4$  알칸올)이다.

### 청구항 2

식물, 세제 및 종이를 제1항에 따르는 화합물과 접촉시킴으로써 증백시키는 방법.

### 청구항 3

제1항에 따르는 화합물을 함유하는 세제 조성물.

### 청구항 4

제1항에 따르는 화합물을 함유하는 식물 증백용 조성물.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은, 설포네이트화된 디스티릴-비페닐 화합물의 염을 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다.
- <2> 디스티릴-비페닐 설포네이트, 이의 제조방법 및 형광증백제로서의 이의 용도는, 예를 들면, 영국 특허 제 1,247,934호 및 프랑스 특허 제2,168,210호의 명세서에 기재되어 있다. 그러나, 이들 화합물의 합성방법으로 인해, 생성되는 비스-스틸벤 설포산은 이들의 나트륨염 형태로 제조된다. 형광증백제로서의 유용성을 부여하는 이들 시스템의 고유한 형광성에도 불구하고, 이러한 나트륨염은 수용성 및 착색성과 같은 특성과 관련하여 불리할 수도 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <3> 따라서, 이러한 나트륨염을 보다 바람직한 특성을 갖는 염으로 상호전환시키는 간단한 방법이 유리할 것이다.

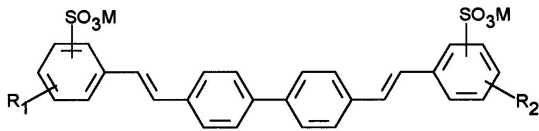
#### 발명의 구성 및 작용

- <4> 이러한 염의 상호전환 방법은, 예를 들면, 유리 산에 의한 방법이며, 이때 유리 산은 나트륨염보다 훨씬 더 불용성이면서 용이하게 여과될 수 있어야 하는데, 일반적으로 비스-스틸벤 설포산의 경우에는 이러한 특성을 갖지 않는다. 또한, 유리 산은 고체 이온 교환 수지에 의해 다른 염으로 전환될 수 있으나, 이 경우 유리산은 용이하게 물에 용해될 수 있어야 하는데, 역시 상응하는 화합물의 경우 이러한 특성을 갖지 않는다. 가용성 염을 이보다 훨씬 불용성인 유도체로 전환시키기 위해서는 직접적인 이온 교환을 수행해야만 하는데, 이는 본 발명의 경우 필수 조건이 아니다.
- <5> 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 이온 쌍 추출법에 의해,

<6> 화학식 2의 화합물을 강한 수성 무기산과 수 비혼화성 유기 용매로 이루어진 2상 시스템 속에서 디(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)알킬아민 또는 트리(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)알킬아민과 반응시키는 제1 반응 단계 및

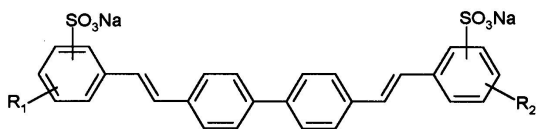
<7> 생성된 친유성 암모늄염을 LiOH, KOH, 알칼리 토금속 수산화물, 암모니아, 모노(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬아민, 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬아민, 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬아민, 테트라(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬암모늄 하이드록사이드, 모노(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올아민, 디(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올아민, 트리(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올아민, 모르폴린, 피페리딘 또는 피롤리딘과 반응시키는 제2 반응 단계를 수행함으로써, 화학식 1의 설포네이트화된 디스티릴-비페닐 화합물의 염을 제조하는 방법이 밝혀졌다.

### 화학식 1



<8>

### 화학식 2



<9>

<10> 위의 화학식 1 및 화학식 2에서,

<11> R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알콕시 또는 할로젠이고,

<12> M은 Li, K, 알칼리 토금속, 암모늄, 모노(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬암모늄, 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬암모늄, 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬암모늄, 테트라(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬암모늄, 모노(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올암모늄, 디(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올암모늄, 트리(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)알칸올암모늄, 모르폴리늄, 피페리디늄 또는 피롤리디늄이다.

<13> \*화학식 1의 화합물에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬인 경우, 이들은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 이소-아밀 또는 2급-아밀 그룹일 수 있다. 화학식 1의 화합물에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알콕시인 경우, 이들은 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급-부톡시, n-펜틸옥시, 이소-아밀옥시 또는 2급-아밀옥시 그룹일 수 있다. 화학식 1의 화합물에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 할로젠인 경우, 이들은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소이다.

<14> M이 알칼리 토금속인 경우, 이들은 바람직하게는 Ca 또는 Mg이며; M이 암모늄인 경우, 이들은 NH<sub>4</sub>; 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라메틸암모늄; 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라에틸암모늄; 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라-n-프로필암모늄; 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라이소프로필암모늄; 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라-n-, 2급- 또는 3급-부틸암모늄; 모노-, 디- 또는 트리에탄올암모늄; 모노-, 디- 또는 트리-n-프로판올암모늄; 모노-, 디- 또는 트리아이소프로판올암모늄; 모노-, 디- 또는 트리-n-2급- 또는 3급-부탄올암모늄, 모르폴리늄, 피페리디늄 또는 피롤리디늄일 수 있다.

<15> 제1 반응 단계에서 사용되는 디(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)알킬아민 또는 트리(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)알킬아민으로서, 이들은 디헥실아민, 트리헥실아민, 디헵틸아민, 트리헵틸아민, 디옥틸아민, 트리옥틸아민, 디노닐아민, 트리노닐아민, 디데실아민, 트리데실아민, 디운데실아민, 트리운데실아민, 디도데실아민 또는 트리도데실아민의 이성체 중의 어느 하나일 수 있으며, 트리-n-옥틸아민 또는 트리아소옥틸아민이 바람직하다.

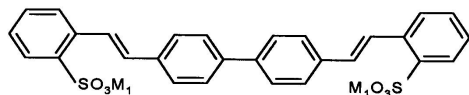
<16> 본 발명의 방법은, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 둘 다 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알콕시, 브롬 또는 염소이고, M이 Li, K, Mg, Ca 또는 암모늄인 화학식 1의 화합물을 제조하는 데에 특히 유용하다.

<17> 본 발명의 방법은, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 둘 다 수소이고, M이 Li, K, Mg, Ca, -N(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[여기서, R<sub>3</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬

이며,  $R_3$ 이 모두 동일할 필요는 없다] 또는  $C_2-C_4$  알칸올암모늄인 화학식 1의 화합물을 제조하는 데에 바람직하게 사용된다.

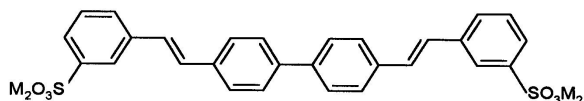
<18> 본 발명의 방법은 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물을 제조하는 데에 특히 가장 유용하다.

### 화학식 3



<19>

### 화학식 4



<20>

<21> 위의 화학식 3 및 화학식 4에서,

<22>  $M_1$ 은 Li, K,  $-N(R_3)_4$ [여기서,  $R_3$ 은 수소 또는  $C_1-C_4$  알킬이다] 또는  $C_2-C_4$  알칸올암모늄이고,

<23>  $M_2$ 는 Li, K 또는  $-N(n-C_4H_9)_4$ 이다.

<24> 화학식 2의 화합물에 대한 이들 아민의 몰 비는 약 2 내지 약 4, 바람직하게는 2.2 내지 4의 범위이다.

<25> 임의의 강 무기산이 제1 반응 단계에서 사용될 수 있으며, 이의 특정 예는 염산, 인산 또는 특히 황산이고, 사용되는 양은 수성 층의 pH가 1 내지 5, 특히 2 내지 3의 범위이도록 하는 양이다.

<26> 제1 반응 단계에서 사용되는 수 비혼화성 유기 용매는 치환되거나 치환되지 않은 벤젠, 알칸 또는 사이클로알킬렌 또는 이들의 혼합물이고, 이의 특정 예는 벤젠, 톨루엔, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 니트로벤젠, 아니솔, 크실렌, 펜탄, 헥산, 사이클로펜탄 또는 사이클로헥산이고, 크실렌의 이성체 혼합물이 특히 바람직하다.

<27> 제1 반응 단계가 수행되는 온도는 약 10 내지 약 90℃, 바람직하게는 50 내지 80℃의 범위이다.

<28> 상기 방법으로 수득한 증백제는 용해되거나 미분된 상태에서 다소간의 명백한 형광성을 나타낸다. 따라서, 이들은 본 발명에 따라 합성 또는 천연 유기 물질에 형광증백성을 부여하는 데에 사용된다.

<29> 언급될 수 있는 이러한 물질의 예는 이들의 형광증백 처리가 고려되는 한은 다음과 같은 유기 물질의 그룹으로부터 수득한 직물이나, 이로써 제한되지 않는다:

<30> (a) 개환반응에 의해 중합 생성물로서 수득할 수 있는 폴리아미드, 예를 들면, 폴리카프로락탐형 폴리아미드,

<31> (b) 축합반응을 수행할 수 있는 2작용성 또는 다작용성 화합물(예: 헥사메틸렌디아민 아디페이트) 기체의 중축합 생성물로서 수득할 수 있는 폴리아미드 및

<32> (c) 동물성 또는 식물성, 예를 들면, 셀룰로즈 또는 단백질계 천연 섬유 유기 물질, 예를 들면, 면, 모, 아마 또는 실크.

<33> 형광증백 처리될 유기 물질은 다양한 단계로 가공될 수 있으며, 바람직하게는 섬유 제품이다. 이들은, 예를 들면, 행크 제품, 섬유 필라멘트, 사, 가연사, 부직포, 펄트, 섬유 직물, 텍스타일 복합체 또는 편직물일 수 있다.

<34> 위에서 정의한 증백제는 섬유 직물의 처리에 있어 특히 중요하다. 섬유 기질의 처리는 특정한 형광증백제가 미분된 형태로 존재하는 수성 매질(현탁액, 소위 마이크로에멀전 및 일부 경우에는 용액) 속에서 유리하게 수행된다. 분산제, 안정화제, 습윤제 및 추가의 보조제가 당해 처리 동안 임의로 첨가될 수 있다.

<35> 상기 처리는 통상 약 20 내지 140℃의 온도에서, 예를 들면, 욕의 비점 또는 이의 부근(약 90℃)에서 수행된다. 섬유 기질의 가공 동안, 본 발명에 따라, 소위 용매 염색(패드-더모픽스 방법 및 염색기에서의 염착 방법)에 의한 염색 과정에서 사용되는 유기 용매 중의 용액 또는 유액을 사용할 수 있다.

- <36> 또한, 본 발명에 따라 사용될 수 있는 형광증백제는, 예를 들면, 다음의 사용 형태로 사용될 수 있다:
- <37> (a) 소위 "캐리어", 습윤제, 유화제, 팽윤제, 산화방지제, 광 안정화제, 열 안정화제 및 화학적 표백제(클로라이트 표백 및 표백 욕 첨가제)와의 혼합물로서의 사용;
- <38> (b) 가교결합제 및 가공제(예: 전분 또는 합성 가공제)와의 혼합물로서 매우 다양한 섬유 가공 공정, 특히 합성 수지 가공[예: "세척-및-마모", "영구 프레스" 및 "노-아이언(no-iron)"] 및 난연 가공, 유연 감축 가공, 방오 가공, 대전방지 가공 또는 향미생물 가공과 결부되어 사용;
- <39> (c) 다양한 비누 및 세척제에 대한 첨가제로서의 사용; 및
- <40> (d) 형광증백 작용을 하는 기타 물질과 배합되어 사용.
- <41> 증백제가 섬유 처리 또는 가공 방법과 결부되어 사용되는 경우, 이와 같이 결부된 처리는 다수의 경우 목적하는 증백 효과가 수득되는 농도에서 형광증백 작용을 갖는 화합물을 함유하는 상응하는 안정한 조성물의 조력하에 유리하게 수행될 수 있다.
- <42> 특정 경우에서, 증백제의 효과가 모두 발휘되려면 후처리를 수행해야 한다. 이러한 후처리는, 예를 들면, 화학적 처리(예: 산처리), 열처리(예: 가열) 또는 화학적 처리/열처리 조합일 수 있다.
- <43> 본 발명에 따라 사용되는 형광증백제의 양은, 형광 증백 처리될 물질을 기준으로 하여, 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있다. 뚜렷하고 지속적인 효과는 매우 소량, 특정한 경우에는 예를 들면, 0.03중량%의 양으로도 속히 성취될 수 있다. 그러나, 약 0.5중량% 이하의 양이 사용될 수도 있다. 실제로 관심을 끄는 대부분의 경우, 증백 처리될 물질을 기준으로 하여, 0.05 내지 0.5중량%의 양이 바람직하다.
- <44> 또한, 형광증백제는 세척 욕 또는 산업용 및 가정용 세척제에 대한 첨가제로서 특히 적합하며, 다양한 방법으로 첨가될 수 있다. 이들은 물 또는 유기 용매 중의 용액의 형태로 또는 수성 분산액 또는 슬러리로서 미분된 상태로 세척 욕에 적합하게 첨가된다. 이들 또는 이들의 성분들은 세척제의 제조 공정 중의 임의 단계에서 가정용 또는 산업용 세척제에, 예를 들면, 세척 분말의 분무 건조 이전 또는 액체 세척제 혼합물의 제조 동안 소위 "슬러리"에 첨가하는 것이 유리하다. 이들 화합물들은 물 또는 기타 용매 중의 용액 또는 분산액의 형태로 첨가될 수 있고, 또한 보조제 없이 무수 증백제 분말의 형태로도 첨가될 수 있다. 그러나, 이들은 가공된 세척제에 용해되거나 미리 분산된 형태로 분무될 수도 있다.
- <45> 사용될 수 있는 세척제는 세제 물질의 공지된 혼합물이며, 예를 들면, 침 및 분말 형태의 비누, 합성 제품, 고급 지방 알콜의 설포산 반에스테르의 가용성 염, 고급 알킬에 의해 치환되고/되거나 알킬에 의해 다치환된 아릴 설포산, 중급 내지 고급 분자량의 알콜과의 카복실산 에스테르, 지방산 아실아미노알킬- 또는 아미노아릴-글리세롤-설포네이트 및 지방 알콜의 인산 에스테르 등이다. 사용될 수 있는 소위 "증강제"는, 예를 들면, 알칼리 금속 폴리포스페이트 및 알칼리 금속 폴리메타포스페이트, 알칼리 금속 피로포스페이트, 카복시에틸셀룰로오스의 알칼리 금속염 및 기타 "오물 재침착 억제제"와, 알칼리 금속 실리케이트, 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 보레이트, 알칼리 금속 퍼보레이트, 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민-테트라아세트산 및 발포 안정화제(예: 고급 지방산의 알칸올아민)이다. 추가로, 세척제는, 예를 들면, 대전방지제, 과지방성 피부보호제(예: 라놀린), 효소, 향미생물제, 향료 및 염료를 함유할 수 있다.
- <46> 증백제는 활성 염소 공여체(예: 하이포아염소산염)의 존재하에 효과적이며, 비이온성 세척제(예: 알킬페놀 폴리글리콜 에테르)를 갖는 세척 욕에서 효과가 거의 상실되지 않으면서 사용될 수 있다는 특정한 이점을 갖는다. 또한, 과불소염 또는 과산 및 활성화제의 존재하에, 예를 들면, 테트라아세틸글리코루틸 또는 에틸렌디아민-테트라아세트산이 분말상 세척제와 세척 욕 둘 다에서 매우 안정한 새로운 증백제이다.
- <47> 본 발명에 따르는 증백제는, 사용될 액체 또는 분말상 세척제의 중량을 기준으로 하여, 0.005 내지 2중량%, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.5중량%의 양으로 첨가된다. 이들이 셀룰로오스 섬유, 폴리아미드 섬유, 고급 가공된 셀룰로오스 섬유 및 모 등으로 제조된 직물을 세척하는 데 사용되는 경우, 본 발명에 따르는 소정량의 형광증백제를 함유하는 세척 욕은 일광하에 밝은 외관을 부여한다.
- <48> 세척 처리는, 예를 들면, 다음과 같이 수행된다:
- <49> 소정의 섬유 직물을 증강제와, 세척제의 중량을 기준으로 하여, 0.05 내지 1중량%의 증백제를 함유하는 복합 세척제 1 내지 10g/kg을 함유하는 세척 욕 속에서 5 내지 100℃, 바람직하게는 25 내지 100℃에서 1 내지 30분 동안 처리한다. 액비는 1:3 내지 1:50이다. 세척 후, 섬유 직물을 통상적인 방법으로 행구고, 건조시킨다. 세



적 옥은 표백 첨가제로서 활성 염소 0.2g/l(예를 들면, 하이포아염소산염의 형태) 또는 과불산나트륨 0.1 내지 2g/l를 함유할 수 있다.

<50> 본 발명에 따르는 증백제는 "캐리어"와 함께 행굼 옥으로부터 적용될 수 있다. 이를 위해, "캐리어"로서, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 전분, 아크릴계 공중합체, 포름알데히드/우레아 또는 에틸렌-우레아 또는 프로필렌-우레아 유도체를, 행굼제를 기준으로 하여 0.005 내지 5%, 바람직하게는 0.2 내지 2%의 양으로 함유하는 유연 행굼제 또는 기타 행굼제 속에 증백제가 혼입된다. 행굼 옥 1ℓ 당 1 내지 100ml, 바람직하게는 2 내지 25ml의 양으로 사용되는 경우, 본 발명에 따르는 증백제를 함유하는 이러한 유형의 행굼제는 처리되는 매우 다양한 유형의 섬유 직물에 밝은 증백 효과를 부여한다.

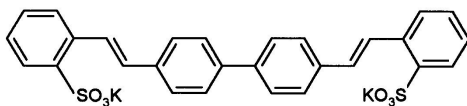
<51> 본 발명의 화합물의 추가의 적용 대상은 제지 공정 도중의 펄프 괴상 속의 종이 또는 영국 특허 제1,247,934호의 명세서에 기재되어 있는 바와 같은 사이즈-프레스(size-press) 중의 종이, 바람직하게는 도료 조성물 중의 종이를 증백 처리하는 것이다. 본 발명의 증백제는 이들로 증백 처리된 종이가 매우 고도의 백색도를 나타내는 조성물로 사용된다.

<52> 본 발명의 방법에 의해 수득된 화합물은 이들의 고도의 증백 작용을 나타낼 뿐만 아니라, 다수의 경우 매우 바람직한 수용성과 고체 상태에서 우수한 백색 외관을 나타낸다는 점에서 특히 유리하다.

<53> 다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제시된 것이며, 달리 언급하지 않는 한, 부 및 %는 중량 기준이다.

<54> 실시예 1

### 화학식 101



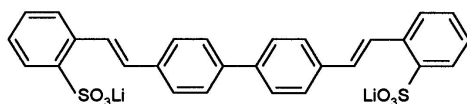
<55>

<56> 4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염의 수성 50% 현탁액 45g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정한다. 현탁액을 60℃로 가열한다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 375g을 가한 다음, 트리옥틸아민 56.6g을 첨가한다. 60% 황산 7.8g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정한다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 60℃에서 추가의 탈이온수 300ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거한다.

<57> 크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 80℃로 가열한다. 신속히 교반하면서, 10% 수산화칼륨 수용액 48g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절한다. 1시간 동안 추가로 교반하고, 수산화칼륨 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시킨다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 칼륨염을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시켰다. 유기 층은 추가의 추출을 위해 사용할 수 있다. 수성 층은 크실렌 100ml로 세척하고, 교반하면서 0℃로 냉각시킨 다음, 여과했다. 진공하에 건조시킨 후, 화학식 101의 화합물 21.8g을 수득했다.

<58> 실시예 2

### 화학식 102



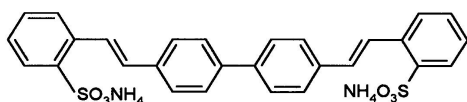
<59>

<60> 4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염의 수성 50% 현탁액 45g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정한다. 현탁액을 60℃로 가열한다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 375g을 가한 다음, 트리옥틸아민 56.6g을 첨가한다. 60% 황산 7.8g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정한다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 60℃에서 추가의 탈이온수 300ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거한다.

<61> 크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 60℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 10% 수산화리튬 수용액 38.3g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절한 다음, 추가로 1시간 동안 교반하고, 수산화리튬 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐의 리튬염의 투명한 담황색 용액을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시켰다. 유기 층은 추가의 추출을 위해 사용할 수 있다. 수성 층을 진공하에 증발 건조시켜 화학식 102의 화합물 26.6g을 수득했다.

<62> 실시예 3

### 화학식 103



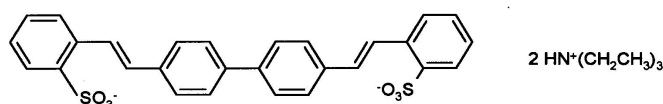
<63>

<64> 4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염의 수성 50% 현탁액 45g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조절한 다음, 현탁액을 60℃로 가열했다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 375g을 가한 다음, 트리옥틸아민 56.6g을 첨가했다. 60% 황산 7.8g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정했다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음 유기 층을 추가의 탈이온수 300ml로 60℃에서 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거했다.

<65> 크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 60℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 30% 수산화암모늄 수용액 16g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절한 다음, 추가로 1시간 동안 교반하고, 수산화암모늄 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐의 디암모늄염의 투명한 용액을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시킨다. 수성 층을 크실렌 100ml로 세척하고, 진공하에 증발 건조시켜 화학식 103의 화합물 23.4g을 수득했다.

<66> 실시예 4

### 화학식 104



<67>

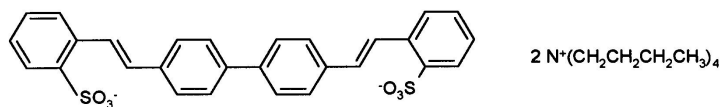
<68> 4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염의 수성 50% 현탁액 45g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조절한 다음, 현탁액을 60℃로 가열했다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 375g을 가한 다음, 트리옥틸아민 56.6g을 첨가했다. 60% 황산 7.8g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정했다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 60℃에서 추가의 탈이온수 300ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거했다.

<69> 크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 60℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 트리에틸아민 8.3g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절한 다음, 추가로 1시간 동안 교반하고, 트리에틸아민을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐의 트리에틸암모늄염의 현탁액이며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시켰다. 수성 층을 크실렌 100ml로 세척하고, 여과한 다음, 건조시켜 화학식 104의 화합물 26.3g을 수득했다.

<70> 실시예 5



화학식 105



<71>

<72>

4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염의 수성 50% 현탁액 45g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정한다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 400g을 가한 다음, 트리옥틸아민 37.7g을 첨가한다. 60% 황산 7.8g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정한다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 추가의 탈이온수 300ml로 70℃에서 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거한다.

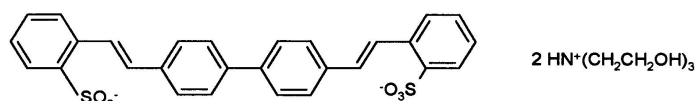
<73>

크실렌 함유 층을 탈이온수 200ml와 혼합하고, 혼합물을 70℃로 가열한다. 신속히 교반하면서, 55% 수산화테트라부틸암모늄 수용액 36.8g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절한다. 추가로 1시간 동안 교반하고, 수산화테트라부틸암모늄 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시킨다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐의 테트라부틸암모늄염의 담황색 용융물을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시킨다. 수성 유액을 진공하에 증발 건조시켜 화학식 105의 화합물 36.8g을 수득한다.

<74>

실시예 6

화학식 106



<75>

<76>

4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염의 수성 50% 현탁액 63g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정한다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 375g을 가한 다음, 트리옥틸아민 56.6g을 첨가한다. 60% 황산 11.3g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정한다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 60℃에서 추가의 탈이온수 250ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거한다.

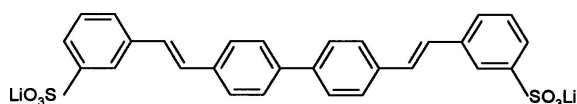
<77>

크실렌 함유 층을 탈이온수 250ml와 혼합하고, 혼합물을 80℃로 가열한다. 신속히 교반하면서, 트리에탄올아민 21g을 첨가하여 pH를 7 내지 7.2로 조절한다. 추가로 1시간 동안 교반하고, 트리에탄올아민을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시키되, 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐 1당량당 아민 2당량의 비를 초과하지 않도록 한다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐의 트리에탄올암모늄염의 용액을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시킨다. 수성 층을 크실렌 100ml로 세척하고 진공하에 증발 건조시켜 화학식 106의 화합물 26.3g을 수득한다.

<78>

\*실시예 7

화학식 107



<79>

<80>

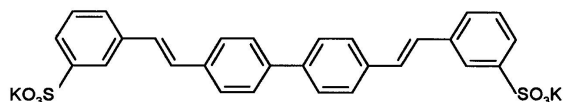
4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염 15g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정한다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 400g을 가한 다음, 트리옥틸아민 37.7g을 첨가한다. 60% 황산 3g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정한다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을

70℃에서 추가의 탈이온수 300ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거했다.

<81> 크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 70℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 10% 수산화리튬 수용액 21g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절하고, 1시간 동안 추가로 교반한 다음, 수산화리튬 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐의 리튬염의 투명한 담황색 용액을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시켰다. 유기 층은 추가의 추출을 위해 사용할 수 있다. 수성 층을 진공하에 증발 건조시켜 화학식 107의 화합물 14.6g을 수득했다.

<82> 실시예 8

### 화학식 108



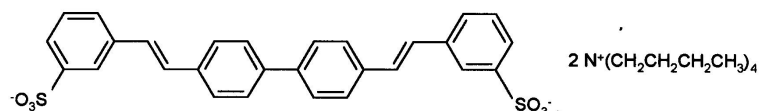
<83>

<84> 함량이 95%인 4,4'-비스(2-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염 15g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정한 다음, 현탁액을 70℃로 가열했다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 400g을 가한 다음, 트리옥틸아민 37.7g을 첨가했다. 60% 황산 3g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정했다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 70℃에서 추가의 탈이온수 300ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거했다.

<85> 크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 70℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 10% 수산화칼륨 수용액 14.6g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절한 다음, 추가로 1시간 동안 교반하여, 수산화칼륨 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(2-설포스티릴)-비페닐의 칼륨염의 담황색 현탁액을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시켰다. 유기 층은 추가의 추출을 위해 사용할 수 있다. 수성 층을 진공하에 증발 건조시켜 화학식 108의 화합물 15.2g을 수득했다.

<86> 실시예 9

### 화학식 109



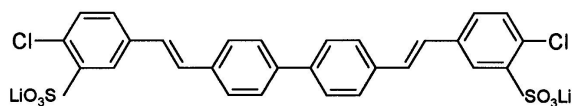
<87>

<88> 함량이 95%인 4,4'-비스(3-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염 15g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정한 다음, 현탁액을 70℃로 가열했다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 400g을 가한 다음, 트리옥틸아민 37.7g을 첨가했다. 60% 황산 3g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정했다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 70℃에서 추가의 탈이온수 300ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거했다.

<89> 크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 70℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 30% 수산화테트라부틸암모늄 수용액 45g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절한 다음, 추가로 1시간 동안 교반하고, 수산화테트라부틸암모늄 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(3-설포스티릴)-비페닐의 테트라부틸암모늄염의 담황색 용융물을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시켰다. 유기 층은 추가의 추출을 위해 사용할 수 있다. 수성 층을 냉각시키고 여과한 다음 건조시켜 화학식 109의 화합물 19.6g을 수득했다.

<90> 실시예 10

### 화학식 110



<91>

<92>

4,4'-비스(4-클로로-3-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염 25g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정 한 다음, 현탁액을 70℃로 가열했다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 300g을 가한 다음, 트리옥틸아민 37.7g을 첨가했다. 60% 황산 6g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정했다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 70℃에서 추가의 탈이온수 100ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거했다.

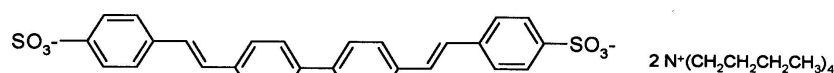
<93>

크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 70℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 10% 수산화리튬 수용액 33g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절 한 다음, 추가로 1시간 동안 교반하고, 수산화리튬 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(4-클로로-3-설포스티릴)-비페닐의 리튬염의 투명한 담황색 용액을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시킨다. 유기 층은 추가의 추출을 위해 사용할 수 있다. 수성 층을 진공하에 증발 건조시켜 화학식 110의 화합물 19g을 수득했다.

<94>

실시예 11

### 화학식 111



<95>

<96>

4,4'-비스(4-설포스티릴)-비페닐의 나트륨염 16g을 탈이온수 225g에 가하고, 60% 황산을 첨가하여 pH를 2 내지 3으로 조정 한 다음, 현탁액을 80℃로 가열했다. 고루 교반된 현탁액에 크실렌 이성체 혼합물 400g을 가한 다음, 트리옥틸아민 37.7g을 첨가했다. 60% 황산 2g을 1시간에 걸쳐서 가하여, 혼합물의 pH를 3 내지 4로 조정했다. 교반을 중단하여 상을 분리시키고, 하부 상인 수성 황산나트륨 함유 층을 분리 제거한 다음, 유기 층을 80℃에서 추가의 탈이온수 100ml로 교반하고, 생성된 유액을 분리시킨 다음, 하부 수성 층을 분리 제거했다.

<97>

크실렌 함유 층을 탈이온수 300ml와 혼합하고, 혼합물을 80℃로 가열했다. 신속히 교반하면서, 30% 수산화테트라부틸암모늄 수용액 37g을 첨가하여 pH를 8 내지 8.5로 조절 한 다음, 추가로 1시간 동안 교반하고, 수산화테트라부틸암모늄 용액을 추가로 첨가하여 pH를 그대로 유지시켰다. 교반을 중단했을 때, 상이 분리되었다. 하부 층은 물 속의 4,4'-비스-(4-설포스티릴)-비페닐의 테트라부틸암모늄염의 담황색 용융물을 함유하며, 상부 층은 크실렌 속의 트리옥틸아민으로 이루어져 있다. 이들 층을 분리시켰다. 유기 층은 추가의 추출을 위해 사용할 수 있다. 수성 현탁액을 건조시켜 화학식 111의 화합물 22.6g을 수득했다.

### 발명의 효과

<98>

본 발명에 따라 제조된 비스-스틸벤 설포산은 바람직한 특성을 갖는 염의 형태로 제조되고, 형광증백제로서의 유용성을 부여하는 이의 고유한 형광성을 유지하면서, 수용성 및 착색성과 같은 특성과 관련하여 우수하다.