

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07D 251/68

(45) 공고일자 2005년11월22일  
(11) 등록번호 10-0529488  
(24) 등록일자 2005년11월11일

(21) 출원번호	10-2000-7009102	(65) 공개번호	10-2001-0041064
(22) 출원일자	2000년08월18일	(43) 공개일자	2001년05월15일
번역문 제출일자	2000년08월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/000950	(87) 국제공개번호	WO 1999/42454
국제출원일자	1999년02월13일	국제공개일자	1999년08월26일

(81) 지정국

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

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

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

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

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

(30) 우선권주장 98810140.8 1998년02월20일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.  
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 메쎬조르쥬  
프랑스에프-68480뫼르나슈에랑벡228

케스타파비엔느  
프랑스에프-68480로팽즈빌레튀프린시팔80데

로링거페터  
스위스체하-4124쇠넨부흐쾨크스유하르텐슈트라쎄1

라이너디터

독일테-79400칸테른볼프스호일10

슬라터레네

스위스체하-4058바젤란다우어호프백19

(74) 대리인

이병호

김영관

홍동오

심사관 : 정영자

## (54) 스틸벤 화합물의 제조방법

### 요약

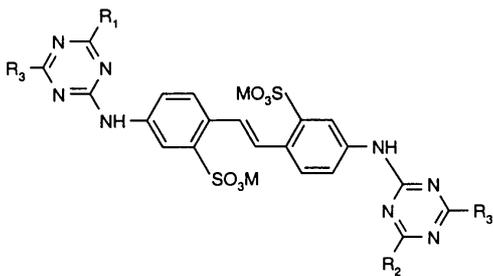
본 발명은

제1 반응 단계(a)에서, 시아누르클로라이드를 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설포산의 이나트륨 염과 반응시켜 화학식 II의 중간체를 수득하고,

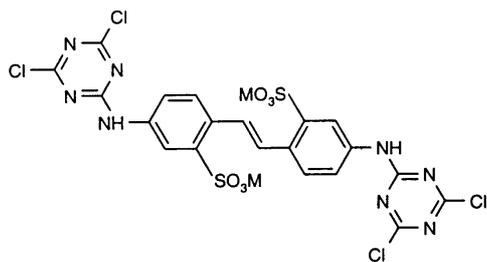
제2 반응 단계(b)에서, 화학식 II의 화합물을 화학식 R<sub>1</sub>-H 및/또는 R<sub>2</sub>-H의 화합물과 반응시켜 화학식 III의 화합물을 수득하고,

제3 반응 단계(c)에서, 화학식 III의 화합물을 화학식 R<sub>3</sub>H의 화합물과 반응시켜 화학식 I의 화합물을 수득하고, 제1 반응 단계(a) 및/또는 제3 반응 단계(c)가 물과 폴리글리콜과의 혼합물로 이루어진 매질중에서 수행됨을 특징으로 하는, 화학식 I의 4,4'-비스-(트리아지닐아미노)-스틸벤-2,2'-디설포산의 제조방법에 관한 것이다.

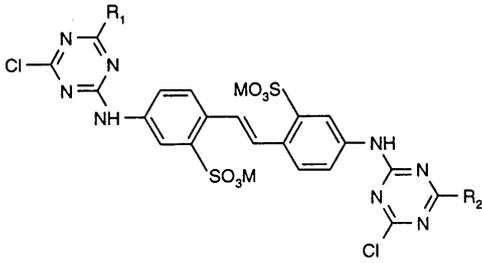
화학식 I



화학식 II



화학식 III



상기식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 독립적으로 페닐아미노; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬, 할로젠, 시아노, COOR 또는 COR로 치환된 페닐아미노; CONH-R; SO<sub>2</sub>NH-R; NH-COR; 모노설폰화되거나 디설폰화된 페닐아미노; 모르폴리노; 피페리디노; 피롤리디노; -NH<sub>2</sub>; -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬); -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)<sub>2</sub>; -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬); -N(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬)<sub>2</sub>; -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬); NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>알킬설폰산; -OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬; 아미노 그룹의 수소원자가 제거된 아미노산 잔기 또는 아미노산 아미드 잔기이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 또한 독립적으로 수소; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬; 페닐; 나프틸; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시, 할로젠, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>알카노일아미노, 니트로, 설포 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬화 아미노에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸일 수 있고,

R은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬이며,

M은 H, Na, Li, K, Ca, Mg, 암모늄, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬 또는 이들의 혼합물에 의해 1 치환 내지 4 치환된 암모늄이다.

### 색인어

형광 증백, 스틸벤 화합물, 일광 차단 지수, 폴리글리콜 혼합물, 시아누르클로라이드

### 명세서

본 발명은 4,4'-비스-(트리아지닐아미노)-스틸벤-2,2'-디설폰산 화합물의 신규한 제조방법 및 이를 함유하는 조성물에 관한 것이다.

먼저 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설폰산을 염화시아누르산과 반응시키고 이어서 나머지 염소원자를 친핵체로 치환시킴으로써 4,4'-비스-(트리아지닐아미노)-스틸벤-2,2'-디설폰산 유도체를 제조하는 방법은 이러한 화합물의 형광 증백제로서의 용도를 기술한 문헌[참조: "Fluorescent Whitening Agents", R. Anliker and G. Muller, G. Thieme Publishers, 1975, p.31 ff.]에서 오랫동안 공지되어 왔다. 그러나, 상기 문헌에서 보고한 바와 같이, 특히, 더 높은 온도, 더 긴 반응시간, 승압 및, 가능하게는 과량의 아민이 필요한 최종 반응 단계(즉, 염화시아누르산의 제3 염소원자의 치환)중에 바람직하지 않은 부산물이 종종 형성될 수 있다.

놀랍게도, 반응이 물과 폴리글리콜의 혼합물로 이루어진 매질에서 수행되는 경우, 이러한 반응 단계가 더욱 효과적으로 수행될 수 있다는 것을 본 발명에 이르러 발견하였다. 본 방법의 추가의 이점은 수득한 반응 혼합물이, 경우에 따라, 중간체의 단리 단계 없이 직접 이용할 수 있는 형광 증백제의 안정한 제제라는 점이다.

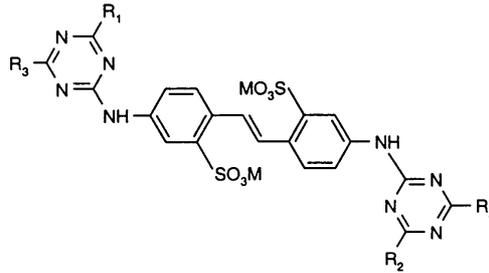
따라서, 본 발명은

제1 반응 단계(a)에서, 시아누르클로라이드를 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설폰산 이나트륨 염과 반응시켜 화학식 II의 중간체를 수득하고,

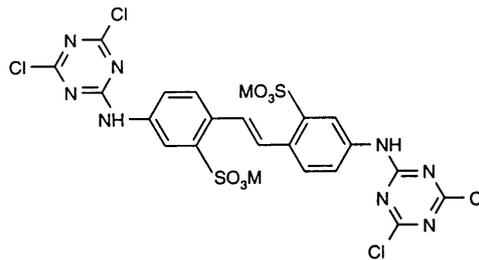
제2 반응 단계(b)에서, 화학식 II의 화합물을 화학식 R<sub>1</sub>-H 및/또는 R<sub>2</sub>-H의 화합물과 반응시켜 화학식 III의 화합물을 수득하고,

제3 반응 단계(c)에서, 화학식 III의 화합물을 화학식 R<sub>3</sub>H의 화합물과 반응시켜 화학식 I의 화합물을 수득하고, 제1 반응 단계(a) 및/또는 제3 반응 단계(c)가 물과 폴리글리콜과의 혼합물로 이루어진 매질중에서 수행됨을 특징으로 하는, 화학식 I의 4,4'-비스-(트리아지닐아미노)-스틸벤-2,2'-디설포산의 제조방법에 관한 것이다.

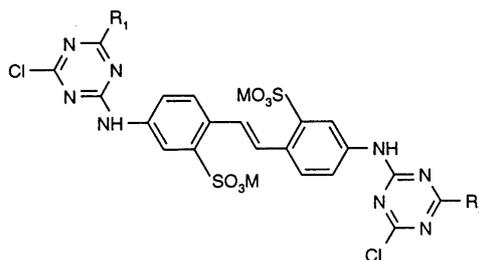
화학식 I



화학식 II



화학식 III



상기식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 독립적으로 페닐아미노; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬, 할로젠, 시아노, COOR, COR, CONH-R, SO<sub>2</sub>NH-R 또는 NH-COR로 치환된 페닐아미노(여기서, R은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>알킬이다); 모노설포산화되거나 디설포화된 페닐아미노; 모르폴리노; 피페리디노; 피롤리디노; -NH<sub>2</sub>; -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬); -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)<sub>2</sub>; -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬); -N(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬)<sub>2</sub>; -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬); -NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>알킬설포산; -OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬; 아미노 그룹의 수소원자가 제거된 아미노산 또는 아미노산 아마이드 잔기; 또는 -OH-그룹의 수소원자가 제거된 폴리에틸렌 글리콜이고,

삭제

삭제

M은 H, Na, Li, K, Ca, Mg, 암모늄, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>하이드록시알킬 또는 이들의 혼합물에 의해 1치환 내지 4치환된 암모늄이다.

화학식 I의 최종 생성물은 R<sub>3</sub>이 -OH-그룹의 수소원자가 제거된 폴리에틸렌글리콜인 성분을 1 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량% 포함할 수 있다.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸 또는 3급-부틸로 정의된다.

반응물은 일반적으로 실질적으로 화학식 I의 화합물을 형성하기 위해 필요한 화학양론적 비율로 사용된다.

폴리글리콜은 바람직하게는 분자량이 약 200 내지 5000의 범위이고, 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 약 200 내지 1500이다.

본 발명의 방법에서 사용할 수 있는 추가의 폴리글리콜은 화학식 H-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-OH(여기서, a는 0.5 내지 230이고, b는 15 내지 80이다)로 나타낼 수 있는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체이다.

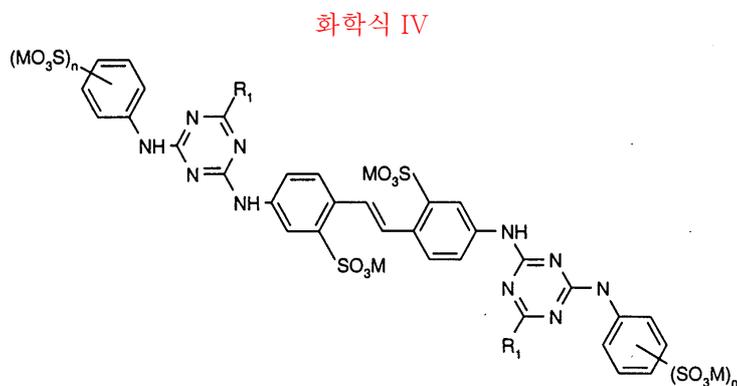
이러한 블록 공중합체는 또한 상이한 종이, 식물, 세제 및 화장품 용도에 적합하다.

상기 제1 및/또는 제3 반응 단계를 위해 상기 방법에서 사용될 수 있는 폴리글리콜 대 물의 비는 90:10 내지 10:90일 수 있으나, 바람직하게는 30:70 내지 70:30의 범위이다.

반응이 수행되는 온도는 50°C 내지 폴리글리콜-물 혼합물의 비점 사이일 수 있으나, 바람직하게는 폴리글리콜-물 혼합물의 비점이다.

반응은 pH 값 7.5 내지 12.5에서 수행할 수 있으나, 바람직하게는 pH 8.5 내지 9.0에서 수행한다.

본 발명의 방법은 화학식 IV의 화합물의 제조에 특히 적합하다.



상기식에서,

M 및 R<sub>1</sub>은 청구의 범위 제1항에서 정의한 바와 같고,

n은 0, 1 또는 2이다.

특히 바람직한 화합물은 M이 각각 수소, 나트륨 또는 칼륨인 화학식 IV의 화합물, R<sub>1</sub>이 모르폴리노, -NH<sub>2</sub>; -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 또는 -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H인 화학식 IV의 화합물 및 R<sub>1</sub>이 아미노 그룹의 수소원자가 제거된 아미노산 잔기인 화학식 IV의 화합물이다. 이와 같은 바람직한 아미노산 잔기 R<sub>1</sub>이 유도되는 아미노산의 구체적인 예는 글리신, 알라닌, 사르코신, 세린, 시스테인, 페닐알라닌, 타이로신(4-하이드록시페닐알라닌), 디요오도타이로신, 트립토판(β-인돌릴알라닌), 히스티딘(β-이미다졸릴알라닌), α-아미노부티르산, 메티오닌, 발린(α-아미노이소발레르산), 노르발린, 류신(α-아미노이소카프로산), 이소류신(α-아미노-β-메틸발레르산), 노르류신(α-아미노-n-카프로산), 아르기닌, 오르니틴(α,δ-디아미노발레르산), 라이신(α,ε-디아미노카프로산), 아스파르트산(아미노석신산), 글루탐산(α-아미노글루타르산), 트레오닌, 하이드록시글루탐산 및 타우린, 및 이들의 혼합물 및 광학 이성체를 포함한다. 이와 같은 바람직한 아미노산 잔기 R<sub>1</sub>이 유도되는 이들 아미노산 중 사르코신, 타우린, 글루탐산 및 아스파르트산이 특히 바람직하다.

최종 반응 단계에서, 화학식 I의 화합물과 상응하는 폴리글리콜/물 혼합물의 반응 혼합물이 수득된다. 본 발명의 추가의 이점은 상기한 바와 같은 다관능성을 갖는 폴리글리콜을 포함하는 이러한 혼합물이 추가의 처리 없이 종이, 직물, 세제 및 화장품 용도로 직접 사용할 수 있다는 점이다.

그러므로, 본 발명의 다른 양태는 폴리글리콜-물 혼합물중에 화학식 I의 화합물을 함유하는 액체 조성물이다.

바람직하게는 액체 조성물은 화학식 I의 화합물 5 내지 40중량% 및 폴리글리콜-물 혼합물 60 내지 95중량%를 함유하고, 이에 따라 폴리글리콜 대 물의 비가 90:10 내지 10:90중량부이다.

용해되거나 미분된 상태에서, 상기한 방법에 의해 수득한 증백제는 다소 뚜렷한 형광을 나타낸다. 그러므로, 이들은 본 발명에 따라서, 합성 또는 천연 유기 물질을 형광 증백시키는데 사용된다.

언급할 수 있는 이러한 물질의 예는 이의 형광 증백성이 고려되는 한, 아래의 유기 물질 그룹으로부터의 식물 섬유(이로 제한되는 것은 아니다)이다:

(a) 개환에 의해 중합 생성물로서 수득할 수 있는 폴리아미드, 예를 들면 폴리카프로락탐 유형의 폴리아미드,

(b) 축합 반응을 수행할 수 있는 이관능성 또는 다관능성 화합물을 기본으로 하는 중축합 생성물로서 수득할 수 있는 폴리아미드, 예를 들면 헥사메틸렌디아민 아디페이트 및

(c) 예를 들면 셀룰로즈 또는 단백질을 기본으로 하는 동물성 또는 식물성 기원의 천연 식물 유기 물질, 예를 들면 면 또는 울, 린넨 또는 실크.

형광 증백되는 유기 물질은 다양한 가공 단계에 존재할 수 있고, 바람직하게는 가공된 식물 생성물이다. 이들은, 예를 들면 Hank 제품(hank good), 섬유 필라멘트(textile filament), 사, 연사(twisted yarns), 부직포, 펠트, 직물, 직물 복합체(textile composite) 또는 편물의 형태로 존재할 수 있다.

상기 정의한 증백제는 식물 처리용으로 특히 중요하다. 식물의 처리는 특정 형광 증백제가 미분된 형태로 존재하는 수성 매질(현탁액, 소위 미세 분산액 및 특정 경우, 용액)에서 유리하게 수행된다. 분산제, 안정화제, 습윤제 및 추가로 보조제는 처리하는 동안 임의로 첨가될 수 있다.

처리하는 일반적으로 약 20°C 내지 140°C, 예를 들면 욕의 비점 또는 이의 범위의 온도(약 90°C)에서 수행된다. 식물 기재의 가공을 위해, 본 발명에 따라서, 소위 용매 염색(패드-열고정법 및 염색기에서의 배기 흡착 염법(exhaustion dyeing process))에서 염색시에 사용되는 유기 용매중의 용액 또는 에멀전을 사용할 수 있다.

본 발명에 따라서 사용될 수 있는 형광 증백제는 또한, 예를 들면, 다음과 같은 형태로 사용될 수 있다:

(a) 소위 "담체", 습윤제, 연화제, 팽윤제, 산화방지제, 광 안정화제, 열 안정화제 및 화학 표백제(아염소산염 표백제 및 표백 촉 첨가제)와의 혼합물 형태로 사용,

(b) 가교결합제 및 가공제(finishing agent)(예를 들면, 전분 또는 합성 가공제)와의 혼합물 형태로 및 또한, 매우 다양한 직물 가공 방법, 특히 합성 수지 가공법(예를 들면 "워시 앤드 웨어(wash-and-wear)", "영구 압축" 및 "다림질 없음(non-iron)"과 같은 방축 가공) 및 또한 난연성 가공법, 다루기 부드럽게 하는 가공법, 방오 가공법 또는 대전방지 가공법 또는 향미생물 가공법과 조합되어 사용,

(c) 각종 비누 및 세척제에 대한 첨가제로서 사용,

(d) 형광 증백 작용을 갖는 기타 물질과 함께 사용.

형광 증백법이 직물 처리 또는 가공법과 조합되어 사용되는 경우, 다수의 경우에 이러한 조합 처리는 형광 증백 작용을 하는 화합물을 함유하는 상응하는 안정한 제형을 목적하는 증백 효과를 수득할 수 있도록 하는 농도로 사용하여 유리하게 수행할 수 있다.

특정한 경우에, 증백제의 모든 효과는 후처리에 의해 달성된다. 이들은 예를 들면, 화학 처리(예: 산 처리), 열 처리(예: 가열) 또는 조합된 화학/열 처리일 수 있다.

형광 증백될 물질에 대한, 본 발명에 따라서 사용될 형광 증백제의 양은 광범위한 범위내에서 변경할 수 있다. 명백한 지속 효과는 매우 소량 및, 특정의 경우에, 예를 들면 0.03중량%의 양으로 이미 수득될 수 있다. 그러나, 약 0.5중량% 이하의 양도 사용될 수 있다. 실제로 중요한 대부분의 경우에, 증백될 물질에 대하여, 바람직하게는 0.05 내지 0.5중량%의 양이 사용된다.

형광 증백제는 또한, 세척용 첨가제 또는 산업용 및 가정용 세척제로서 특히 적합하고, 이들은 다양한 방법으로 첨가될 수 있다. 이들은 적합하게는 물 또는 유기 용매중의 용액 형태로 또는 수성 분산액 또는 슬러리로서 미분된 상태로 세척 욕에 첨가된다. 이들 또는 이들 성분들은 세척제의 제조방법의 임의의 단계의 가정용 또는 산업용 세척제에, 예를 들면 세척 분말의 분사건조 전 또는 액체 세척제 배합물의 제조 동안의 소위 "슬러리"에 첨가되는 것이 유리하다. 화합물은 물 또는 기타 용매 중의 용액 또는 분산액의 두 형태로, 또한 무수 증백 분말 형태의 보조제 없이 첨가될 수 있다. 그러나, 이들은 또한 용해되거나 예비 분산된 형태로 가공된 세척제에 분사될 수 있다.

사용될 수 있는 세척제는, 예를 들면 칩(chip) 또는 분말 형태의 비누, 합성 제품, 고급 지방 알콜의 설펜산 반-에스테르의 가용성 염, 고급 알킬에 의해 치환되고/치환되거나 알킬에 의해 다치환된 아릴설펜산, 중 내지 고 분자량의 알콜을 갖는 카복실산 에스테르, 지방산 아실아미노알킬- 또는 아미노아릴-글리세롤-설펜네이트, 지방 알콜의 인산 에스테르 등과 같은 세제 물질의 공지된 혼합물이다. 사용될 수 있는 소위 "증량제"는, 예를 들면 알칼리 금속 폴리포스페이트, 알칼리 금속 폴리메타포스페이트, 알칼리 금속 피로포스페이트, 카복시에틸셀룰로오스의 알칼리 금속 염 및 기타 "오물 재침착 억제제", 및 알칼리 금속 실리케이트, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 붕산염, 알칼리 금속 과붕산염, 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민-테트라아세트산 및 거품 안정화제, 예를 들면 고급 지방산의 알칸올아미드이다. 또한, 세척제는 예를 들면 대전방지제, 과지방성 피부 보호제(예: 라놀린), 효소, 향미생물제, 방향제 및 염료를 함유할 수 있다.

형광 증백제는 또한, 예를 들면 차아염소산염과 같은 활성 염소 공여체(donor)의 존재하에 효과적이고, 비이온성 세척제, 예를 들면 알킬페놀 폴리글리콜 에테르를 함유하는 세척 욕중에서 효과를 실질적으로 손실시키지 않으면서 사용할 수 있는 특정 이점이 있다. 또한 신규한 증백제는 과붕산염 또는 과산 및 활성화제, 예를 들면 테트라아세틸글리콜우릴 또는 에틸렌디아민-테트라아세트산의 존재하에 분말 세척제 및 세척 욕 둘다에서 매우 안정하다.

본 발명에 따르는 형광 증백제는 액체 또는 분말형 즉석 사용 세척제의 증량에 대해 0.005 내지 2중량% 이상, 바람직하게는 0.03 내지 0.5중량%의 양으로 첨가된다. 이들이 셀룰로오스 섬유, 폴리아미드 섬유, 고급 가공된 셀룰로오스 섬유, 울 등으로 이루어진 직물을 세척하는데 사용되는 경우, 본 발명에 따르는 형광 증백제를 위의 양으로 함유하는 세척액은 주간에 광택성을 갖는 외관을 부여한다.

세척 처리는, 예를 들면 하기와 같이 수행된다:

상기한 직물은 증량제를 함유하는 복합 세척제 1 내지 10g/kg 및 청구의 범위에서 청구된 증백제를 세척제의 증량에 대해 0.05 내지 1% 함유하는 세척 욕에서 5 내지 100℃, 바람직하게는 25 내지 100℃에서 1 내지 30분 동안 처리한다. 액의 비는 1:3 내지 1:50일 수 있다. 세척 후, 직물은 통상의 방법으로 세정 및 건조된다. 세척 욕은 표백 첨가제로서 활성 염소(예를 들면 차아염소산염 형태) 0.2g/l 또는 과불소산나트륨 0.1 내지 2g/l를 함유할 수 있다.

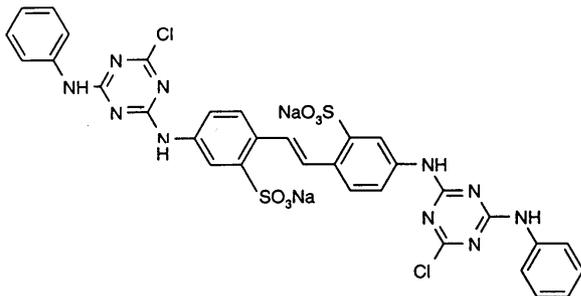
본 발명에 따르는 증백제는 또한, "담체"를 사용하는 세정 욕에 적용될 수 있다. 이러한 목적으로, 증백제는 "담체"로서, 예를 들면 폴리비닐 알콜, 전분, 아크릴산계 공중합체 또는 포름알데히드/우레아 또는 에틸렌-우레아 또는 프로필렌-우레아 유도체를 세정제에 대해 0.005 내지 5% 이상, 바람직하게는 0.2 내지 2% 함유하는 연성 세정제에 또는 또다른 세정제에 혼입된다. 세정 욕 1ℓ 당 1 내지 100ml, 바람직하게는 2 내지 25ml의 양으로 사용되는 경우, 본 발명에 따르는 증백제를 함유하는 이러한 유형의 세정제는 매우 다양한 유형의 처리된 직물에 대해 형광 증백 효과를 부여한다.

본 발명의 화합물은 추가로 문헌(참조: 영국 특허 명세서 제1,247,934호)에 기술된 바와 같이 제지중의 펄프 매스 또는 사이즈-프레스(size-press)에서 종이의 증백에 적용되거나 바람직하게는 피복 조성물에 적용된다. 본 발명의 증백제가 이러한 제형에 적용되는 경우, 이들로 증백된 종이는 매우 높은 백색도를 나타낸다.

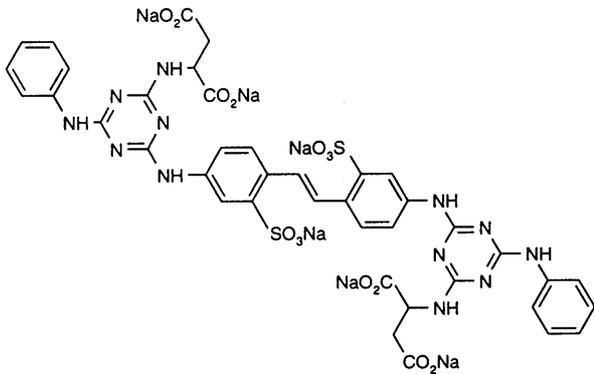
특정의 경우에, 본 발명의 방법에 의해 수득한 화합물은 자외선 흡수제(UVA)로서 유용할 수 있고, 예를 들면 유럽 특허 원 제728749호에서 기술한 바와 같이 직물 섬유 재료의 일광 차단 지수(SPF)를 증진시키는데도 유용하다.

하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이고, 부 및 %는 달리 언급이 없는 한, 중량 기준이다.

실시예 1



화학식 (101)의 화합물 38g을 폴리에틸렌글리콜-600 38g 및 물 30g에 현탁시킨다. 이어서, 물 23g 중의 아스파르트산 이나트륨 염 17.16g의 용액을 첨가한다. 이어서, 반응 혼합물을 환류하, 95℃에서 6시간 동안 교반하면서 가열하고, 그 동안 32% 수산화나트륨 용액 11.5g을 첨가함으로써 pH를 8.5 내지 9.0으로 유지시킨다. 수득한 용액은 화학식



(102)의 화합물을 96%의 수율로 함유한다.

화학식 102의 화합물 28%,

물 45%,

폴리에틸렌글리콜 22% 및

염화나트륨 3%로 이루어진 수득한 용액은 -5℃에서 1개월 이상 동안 안정하다.

이러한 용액은 직물, 세제 및 종이를 형광 증백시키거나 직물 섬유 재료의 일광 차단 지수를 증진시키기 위해 직접 사용할 수 있다.

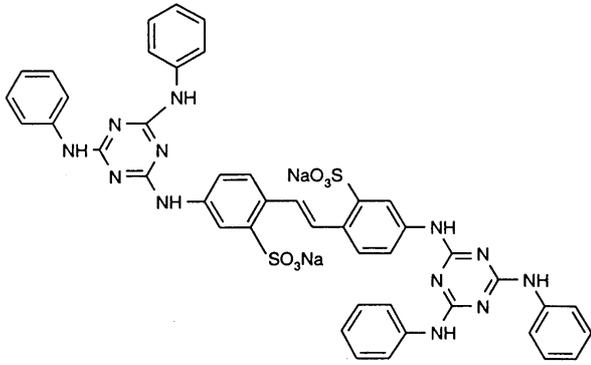
경우에 따라, 당해 생성물은 가온 에탄올을 사용하여 침전시킴으로써 폴리에틸렌글리콜이 제거된 황색을 띤 결정으로서 수득될 수 있다.

유사한 결과는 폴리에틸렌글리콜 300 또는 1500의 사용에 의해서도 수득될 수 있다.

실시예 2

화학식 101의 습윤 화합물 1kg(0.9mMol)을 폴리에틸렌글리콜-300 2.5kg 중의 아닐린 159g(1.71mol) 용액에 현탁시키고 환류 조건하에 130℃에서 30분 동안 교반시킨다. 먼저 투명한 용액이 수득된 다음, TAS의 유리산이 침전된다. 냉각시킨 후, 유리산을 흡인 여과하고 물로 세척한다.

또다른 변법으로, 고온 NaOH(32%) 225g 및 물 275g을 반응 혼합물에 첨가한다. 냉각시킨 후, 화학식

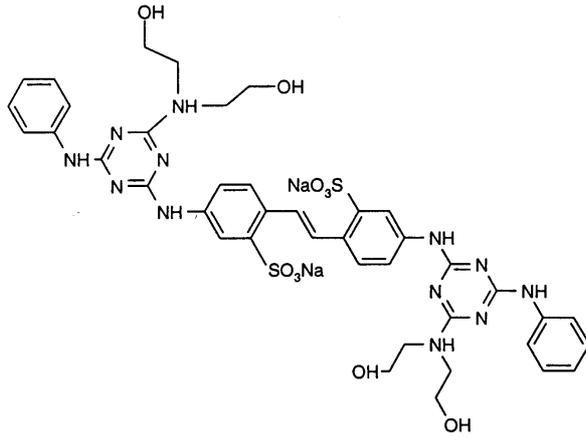


(103)의 화합물의 투명한 23.4% 용액 4kg이 수득된다.

실시예 3

시아누르클로라이드 120g(0.65mol)을 폴리에틸렌글리콜에테르-300 250g 및 빙수 300g의 혼합물에 현탁시킨다. 물 중의 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설폰산 12% 용액 1057g(0.314mol)을 첨가한다. pH는 탄산나트륨(20%)을 첨가함으로써 조절된다. 반응 혼합물을 30℃로 가온시키고 탄산나트륨(20%)을 사용하여 pH를 7로 고정시키고 아닐린 61.3g(0.659mol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 80℃ 이하로 가온시키고 NaOH(50%)로 pH를 조절한다. 80℃ 및 pH 7에서 30분 동안 계속 교반한다. 혼합물을 96℃로 가열하고 디에탄올아민 81.6g(0.82mol)을 pH 8.2 내지 8.5에서 첨가한다. 2상 반응 혼합물을 수득한다.

30분 후, 진한 NaCl 용액 150ml을 첨가한다. 유기상을 분리하고 폴리에틸렌글리콜-300 200g 및 물 15g으로 희석시킨다. NaOH(50%) 4g을 사용하여 pH 10으로 조절하고 혼합물을 여과한다.

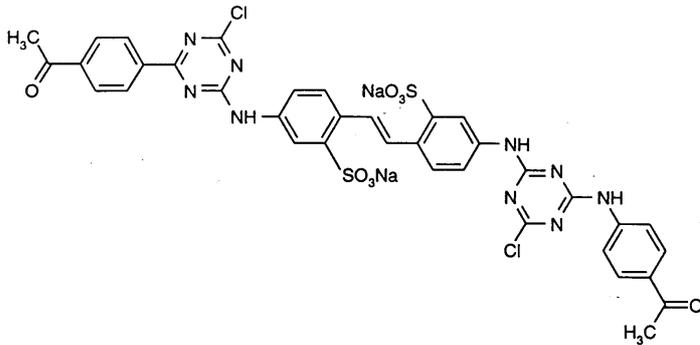


(104)의 화합물 24.8%를 함유하고 1개월 동안 저

반응 제형은 화학식  
장한 후에도 투명한 양태를 띤다.

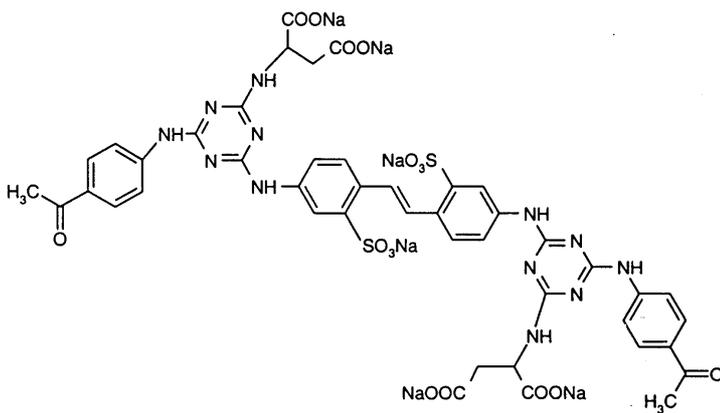
용매가 제거된 화합물은 에탄올중에서 침전시켜 분리할 수 있다. 수율: 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설포산에 대해 89%.

실시예 4



(105)의 화합물 10.4g을 폴리에틸렌글리콜 200

41g 및 부틸트리글리콜 14g에 현탁시킨다. 이러한 혼합물에 물 12ml 중의 아스파르트산 3.1g(23mMol) 및 NaOH(30%) 2.66g의 용액을 첨가한다. 반응 혼합물을 90℃로 가온시키고 NaOH(30%)를 사용하여 pH 8.5 내지 9로 조정한다. 5시간 후, 약간 불투명한 용액이 수득되고 이 용액의 pH는 안정하게 유지된다. 냉각시킨 후, 화학식



(106)의 화합물의 안정한 투명 반응 제형을 여과한다. 수

율: 95%, 함량 14%.

화합물은 아세톤/HCl에 침전시켜 분리한 다음 육나트륨염으로 전환시킬 수 있다.

$C_{44}H_{34}N_{12}Na_6O_{16}S_2 + NaCl$  및  $14.4 H_2O$ 의 원소 분석:

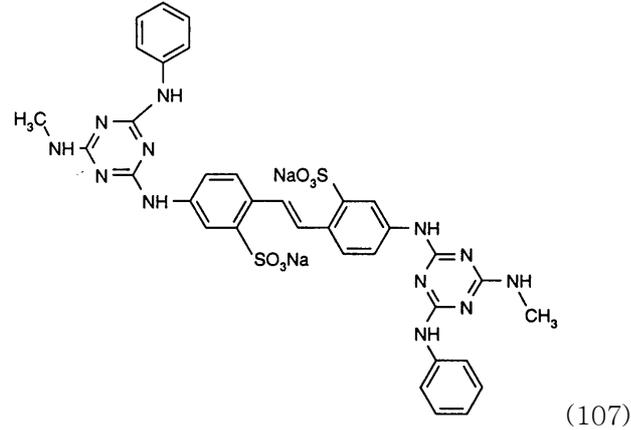
C H N S

계산치: 35.1, 4.28, 11.16, 4.26

실측치: 35.0, 4.3, 11.2, 4.4

실시예 5

화학식 101의 습윤 화합물 38g(66% = 30.4mmol)을 물 40g 및 폴리에틸렌글리콜-300 12g중에 첨가한다. 메틸아민(물 중의 40% 용액) 5.42g(70mmol)을 첨가하고 90℃ 이하로 가온시킨다. 이 온도에서 혼합물을 5시간 동안 교반하고 30% NaOH를 첨가하여 pH를 8.5로 고정시킨다. 반응의 종결시에 pH는 일정하게 유지된다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 폴



리에틸렌글리콜-300 38g을 2상 반응 혼합물에 첨가한 후, 화학식 101의 화합물 16%를 포함하는 투명한 반응 제형을 수득한다.

HPLC 및 상표 제품[블랭코포르(Blankophor) HRS]을 통해 종류 및 함량이 증명된다.

(57) 청구의 범위

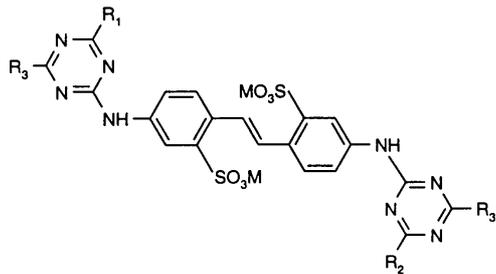
청구항 1.

제1 반응 단계(a)에서, 시아누르클로라이드를 4,4'-디아미노스티벤-2,2'-디설포산 이나트륨 염과 반응시켜 화학식 II의 중간체를 수득하고,

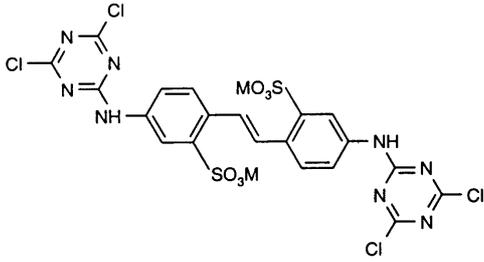
제2 반응 단계(b)에서, 화학식 II의 화합물을 화학식 R<sub>1</sub>-H의 화합물 및 화학식 R<sub>2</sub>-H의 화합물과 반응시켜 화학식 III의 화합물을 수득하고,

제3 반응 단계(c)에서, 화학식 III의 화합물을 화학식 R<sub>3</sub>H의 화합물과 반응시켜 화학식 I의 화합물을 수득하고, 제1 반응 단계(a), 제3 반응 단계(c), 또는 제1 반응 단계(a)와 제3 반응 단계(c)가 물과 폴리글리콜과의 혼합물로 이루어진 매질중에서 수행됨을 특징으로 하는, 화학식 I의 4,4'-비스-(트리아지닐아미노)-스티벤-2,2'-디설포산의 제조방법.

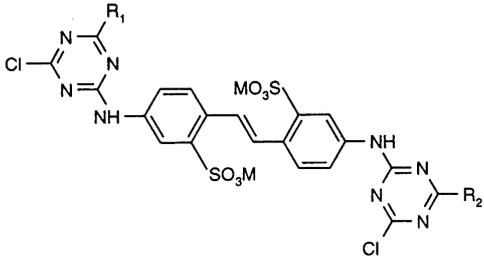
화학식 I



화학식 II



화학식 III



상기식에서,

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 독립적으로 페닐아미노;  $C_1$ - $C_3$ 알킬, 할로젠, 시아노, COOR, COR, CONH-R,  $SO_2NH-R$  또는 NH-COR 로 치환된 페닐아미노(여기서, R은 수소 또는  $C_1$ - $C_3$ 알킬이다); 모노설펜화 페닐아미노 또는 디설펜화 페닐아미노; 모르폴 리노; 피페리디노; 피롤리디노;  $-NH_2$ ;  $-NH(C_1-C_4$ 알킬);  $-N(C_1-C_4$ 알킬) $_2$ ;  $-NH(C_2-C_4$ 하이드록시알킬);  $-N(C_2-C_4$ 하이드록시알킬) $_2$ ;  $-N(C_1-C_4$ 알킬)( $C_2-C_4$ 하이드록시알킬);  $-NHC_2-C_4$ 알킬설펜산;  $-OC_1-C_4$ 알킬; 아미노 그룹의 수소원자가 제거된 아미노산 잔기 또는 아미노산 아마이드 잔기; 또는  $-OH$ -그룹의 수소원자가 제거된 폴리에틸렌 글리콜이고,

M은 Na이다.

**청구항 2.**  
삭제

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 폴리글리콜의 분자량이 200 내지 5000의 범위인 방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 폴리글리콜 대 물의 비가 90:10 내지 10:90중량부인 방법.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 반응이 50°C 내지 폴리글리콜-물 혼합물의 비점의 온도에서 수행되는 방법.

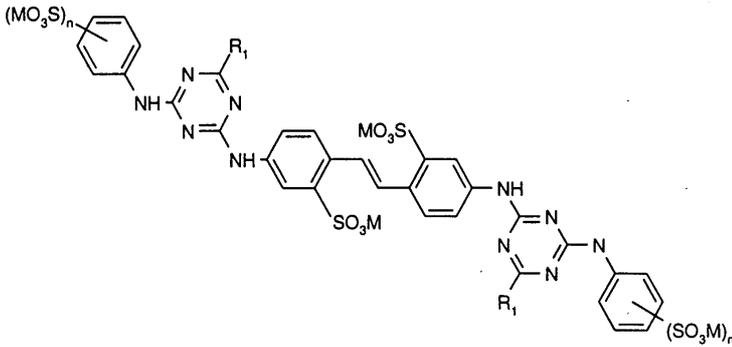
**청구항 6.**

제1항에 있어서, 반응이 pH 값 7.5 내지 12.5의 범위에서 수행되는 방법.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 화학식 IV의 화합물의 제조방법.

화학식 IV



상기식에서,

M 및 R<sub>1</sub>은 제1항에서 정의한 바와 같고,

n은 0, 1 또는 2이다.

**청구항 8.**

삭제

**청구항 9.**

제7항에 있어서, R<sub>1</sub>이 모르폴리노, -NH<sub>2</sub>; -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; -NHCH<sub>3</sub>; -N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 또는 -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H인 방법.

**청구항 10.**

제7항에 있어서, R<sub>1</sub>이 아미노 그룹의 수소원자가 제거된 아미노산 잔기인 방법.

**청구항 11.**

제10항에 있어서, 아미노산 잔기가 아스파르트산, 글루탐산, 사르코신 또는 타우린으로부터 유도되는 방법.

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제