

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁸ C07D 251/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년02월02일 10-0528276 2005년11월07일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1998-0054943	(65) 공개번호	10-1999-0063049
(22) 출원일자	1998년12월12일	(43) 공개일자	1999년07월26일

(30) 우선권주장	9726365.1	1997년12월13일	영국(GB)
------------	-----------	-------------	--------

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

(72) 발명자	메쎄 죠르쥬 프랑스 68480 피르나쉬 에랑베그 228
----------	-----------------------------------

라이너 디터
독일 79400 칸데른 볼프스호일레 10

에카르트 클로드
프랑스 68400 리디셴 뒤 데 종펠 16

케스타 파비안
프랑스 68480 로팡즈빌레 뒤 프랭시팔 80 데

(74) 대리인	김영관 이병호 홍동오
----------	-------------------

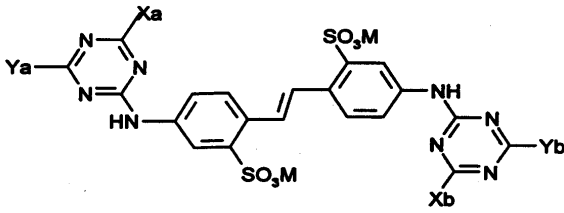
심사관 : 정영자

(54) 비대칭스틸벤화합물, 이를 포함하는 세제 조성물 및 이를 사용하여 섬유재료의 태양보호인자(SPF) 비율을 증가시키는 방법

요약

본 발명은 제1 양태로서 화학식 1의 비대칭 화합물을 제공한다.

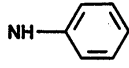
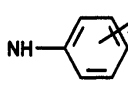
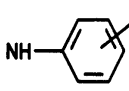
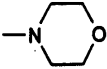
화학식 1



위의 화학식 1에서,

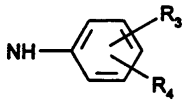
M은 수소, 알칼리 금속 원자, 암모늄, 또는 아민으로부터 형성된 양이온이고,

Xa 및 Xb는 동일하거나 상이하고, 각각 NH_2 , $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알킬콕시})$, $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, 그룹 $\text{NH-Z-NR}_1\text{R}_2$ (여기서, Z는 $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ 알킬렌 또는 임의로 치환된 아릴렌이고, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 각각 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬이거나, 이들이 각각 부착되어 있는 질소원자와 함께 모르폴리노, 피페리디노 또는 피페라지노 환을 형성한

다), 아미노산 잔기, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 하이드록시 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알콕시, , ,  또는 이며,

Ya 및 Yb는 동일하거나 상이하고, 각각 UVA 흡수 특성과 UVB 흡수 특성을 둘 다 갖는 화학식 2의 치환된 아미노 그룹이다.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

R_3 은 CN , SO_2R_5 [여기서, R_5 는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, NH_2 , $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})$, $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시 또는 하이드록시 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알콕시이다], COR_5 (여기서, R_5 는 앞에서 정의한 바와 같다), COOM (여기서, M은 앞에서 정의한 바와 같다) 또는 NHCOR_5 (여기서, R_5 는 앞에서 정의한 바와 같다)이고,

R_4 는 R_3 에 대하여 정의한 바와 같거나 H, OH, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시이며,

Xa 및 Xb는 Ya 및 Yb 중의 하나와 동일할 수 있다(단, Xa 및 Xb 중의 하나는 서로 상이하고/하거나 Ya 및 Yb 중의 하나는 서로 상이하다).

또한, 본 발명은 섬유재료, 특히 면, 폴리아미드 및 양모를 신규한 화합물로 처리함을 포함하여, 이들의 태양 보호 인자 (SPF)를 향상시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 화합물, 특히 일광 차단제로서 유용한 신규한 비대칭 스티렌 UV 흡수제 화합물과 함유재료, 특히 면, 폴리아미드 및 양모를 신규한 화합물로 처리함을 포함하여 이들의 태양 보호 인자(sun protection factor; SPF)를 향상시키는 방법에 관한 것이다.

파장 280 내지 400nm의 복사선은 표피를 타게 하는 것으로 공지되어 있다. 또한, 홍진과 피부 화상을 유발하는 파장 280 내지 320nm의 광선(UV-B 복사선이라고 함)을 차단하여 피부가 타는 것을 억제할 수 있는 것으로 공지되어 있다.

파장 320 내지 400nm의 복사선(UV-A 복사선이라고 칭함)은 피부가 타게 하는 것으로 공지되어 있지만, 특히 장시간 동안 일광에 노출되는 민감성 피부에 피부 손상을 유발할 수도 있다. 이러한 손상은 피부 탄력이 감소하고 주름이 생기고 홍반 반응의 개시를 촉진시키고 광독성 반응 또는 광알레르기 반응을 유발시킨다.

일광에 과도하게 노출되어 손상되는 영향으로부터 피부를 효과적으로 보호하려면 일광이 피부 표면에 도달하기 전에 일광의 UV-A 성분과 UV-B 성분 둘 다를 흡수하는 수단을 포함할 필요가 있다는 것은 명백하다.

전형적으로, UV 흡수제를 포함하는 제제를 피부에 직접 적용하여, 노출된 사람의 피부가 일광 중의 UV 성분에 의해 심하게 손상되는 것을 방지하여 왔다. 특히, 햇볕이 많은 기후를 즐기는 세계의 여러 지방, 예를 들면, 오스트레일리아와 아메리카에서는, 일광에의 과도한 노출은, 오존 층에 대해 추정되는 손상 결과의 공포와 함께, 잠재적으로 위험하다는 자각이 크게 증가하고 있다. 일광에 대한 과도한 노출과 보호되지 않은 노출로 인해 유발된 피부 손상을 더욱 악화시키는 양태의 일부는 피부 위에 흑색종 또는 암종(癌腫)이 성장한다는 것이다.

일광에 대한 피부 보호 수준을 증가시키기 위한 바람직한 하나의 양태는 피부의 직접 보호 이외에 추가의 수단을 고려하였다. 예를 들면, 피부를 의복으로 덮어서 일광에 직접 노출되지 않도록 피부를 보호하는 것이 고려되었다.

대부분의 천연 및 합성 섬유재료에 대해 일광의 UV 성분이 적어도 일부분은 투과할 수 있다. 따라서, 의복을 착용하는 것만으로 의복 아래의 피부가 UV 복사선에 의한 손상에 대하여 충분히 보호되는 것은 아니다. 비록, 짙은 색으로 착색되는 염료를 함유하고/하거나 조직이 조밀한 의복은 의복 아래의 피부를 상당한 수준으로 보호할 수 있지만, 착용자의 개인적인 편안함의 관점에서 이러한 의복은 뜨거운 태양 기후에서는 실제로 도움이 되지 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 가벼운 여름 의복을 포함하여 염색되지 않거나 단지 옅은 색조로 염색된 의복 아래에 있는 피부를 UV 복사선에 대하여 보호할 필요가 있다. 염료의 성질에 따라, 약간 어두운 색조로 염색된 의복 아래의 피부도 UV 복사선으로부터 보호할 필요가 있다.

이러한 가벼운 여름 의복은 일반적으로 밀도가 200g/m^2 미만이고, 의복이 제조되는 섬유의 형태에 따라 태양 보호 인자 비율은 1.5 내지 20의 범위이다.

일광보호제(예: 썬 크림 또는 의복)의 SPF 비율은 일광보호제를 바른 보통 사람들이 일광에 평균 노출하에 일광 화상을 입을 때까지 걸리는 시간의 배수로서 정의될 수 있다. 예를 들면, 일반적으로 보통 사람들은 표준 노출 조건하에서 30분 후에 태양 화상을 입는 경우, SPF 비율이 5인 일광보호제는 보호 기간이 30분에서 2시간 30분으로 연장될 것이다. 특히, 햇볕이 많은 기후에서 살고 있는 사람들에게 대해서는 태양 화상 시간이 아주 적다는 것을 의미하는데, 예를 들면, 하루 중 가장 뜨거운 시간에서 살이 흰 보통 사람이 단지 15분이라는 것을 의미하고 SPF 비율이 20 이상인 가벼운 의복에 바람직하다.

예를 들면, WO 제94/4515호에는, 특정한 유형의 UVA를 일반적으로 가벼운 섬유재료에 적용함으로써 이렇게 처리한 직물의 SPF 값이 증가할 수 있음이 공지되어 있다. 그러나, 이로써 성취된 SPF 값의 증가는 비교적 완만하다.

직물의 SPF 값을 증가시키기 위해 형광 증백제(FWA: fluorescent whitening agent)를 사용하는 것이 제안되었다. 그러나, 대부분의 FWA는 단지 UV-A 범위의 복사선을 흡수하는 데에만 효과적이다. 유럽 공개특허공보 제728,749호에는, UV-A 범위와 UV-B 범위 둘 다에서 복사선을 흡수하고 특정한 대칭 FWA로 처리된 섬유재료에 크게 증가된 SPF 값을 제공하는 대칭 FWA가 기재되어 있다.

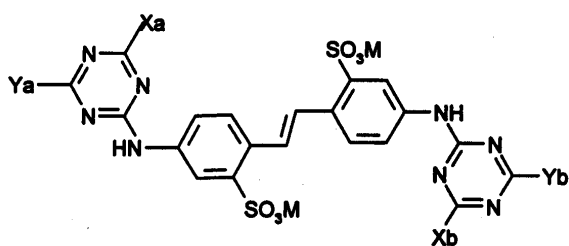
특정한 비대칭 FWA는 문헌[참고: Chem. Abstracts, 1962, 12913a (Japan 14, 728)]에 기재되어 있지만, 이러한 공지된 화합물들은 UV-B 흡수 특성이 없기 때문에, 이들로 처리된 섬유에 유용한 SPF 비율을 제공할 수 없다.

특정한 신규한 비대칭 스티벤 UV 흡수제 화합물이 발견되었는데, 공지된 대칭 스티벤 UV 흡수제 화합물에 비하여, 이는 제형화하기가 쉽고, 이들로 처리된 섬유재료에 우수한 백색도 수준과 SPF 비율 둘 다를 제공한다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 제1 양태로서, 화학식 1의 비대칭 화합물을 제공한다.

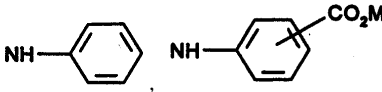
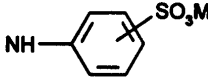
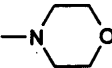
[화학식 1]



위의 화학식 1에서,

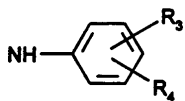
M은 수소, 알칼리 금속 원자, 암모늄, 또는 아민으로부터 형성된 양이온이고,

Xa 및 Xb는 동일하거나 상이하고, 각각 NH_2 , $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})$, $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_2$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{-C}_4\text{알콕시알킬})$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, 그룹 $\text{NH-Z-NR}_1\text{R}_2$ (여기서, Z는 $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ 알킬렌 또는 임의로 치환된 아릴렌이고, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 각각 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬이거나, 이들이 각각 부착되어 있는 질소원자와 함께 모르폴리노, 피페리디노 또는 피페라

지노 환을 형성한다), 아미노산 잔기, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 하이드록시 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알콕시, ,  또는 이며,

Ya 및 Yb는 동일하거나 상이하고, 각각 UVA 흡수 특성과 UVB 흡수 특성을 둘 다 갖는 화학식 2의 치환된 아미노 그룹이고,

[화학식 2]



위의 화학식 2에서,

R_3 은 CN , SO_2R_5 [여기서, R_5 는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, NH_2 , $\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})$, $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시 또는 하이드록시 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알콕시이다], COR_5 (여기서, R_5 는 앞에서 정의한 바와 같다), COOM (여기서, M은 앞에서 정의한 바와 같다) 또는 NHCOR_5 (여기서, R_5 는 앞에서 정의한 바와 같다)이고,

R_4 는 R_3 에 대하여 정의한 바와 같거나 H, OH, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시이며,

Xa 및 Xb 중의 하나는 Ya 및 Yb 중의 하나와 동일할 수 있다(단, 단, Xa 및 Xb 중의 하나는 서로 상이하고/하거나 Ya 및 Yb 중의 하나는 서로 상이하다).

바람직하게는, M은 수소, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라-C₁-C₄알킬암모늄, 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라-C₁-C₄하이드록시알킬암모늄, 또는 C₁-C₄알킬 그룹과 C₁-C₄하이드록시알킬 그룹과의 혼합물로 이치환되거나 삼치환된 암모늄이다. M이 각각 나트륨인 것이 바람직하다.

Xa, Xb 및 R₅ 중의 하나 이상이 NH(C₁-C₄알킬)인 경우, 이러한 그룹의 예는 NH-에틸, NH-n-프로필, NH-이소프로필, NH-n-부틸, 특히 NH-메틸 그룹이다.

Xa 및 Xb 중의 하나 이상이 NH(C₂-C₄알콕시알킬)인 경우, 이러한 그룹의 예는 에톡시에틸, 메톡시프로필, 특히 메톡시에틸이다.

Xa, Xb 및 R₅ 중의 하나 이상이 N(C₁-C₄알킬)₂인 경우, 이러한 그룹의 예는 N(에틸)₂, N(n-프로필)₂, N(이소프로필)₂, N(n-부틸)₂, 특히 N(메틸)₂ 그룹이다.

Xa 및 Xb 중의 하나 또는 둘 다가 NH-Z-NR₁R₂인 경우, C₂-C₁₄ 알킬렌 그룹 Z는, 예를 들면, 에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,5-펜틸렌, 1,6-헥실렌, 1,8-옥틸렌, 1,10-데실렌, 1,12-도데실렌 및 1,14-테트라데실렌 그룹을 포함한다. C₂-C₆ 알킬렌 그룹 Z가 바람직하고, 1,3-프로필렌 그룹이 가장 바람직하다. 임의로 치환된 아릴렌 Z는 나프틸렌을 포함하고, 바람직하게는 페닐렌 그룹을 포함한다. 임의로 치환된 아릴렌 Z는, 예를 들면, 하나 이상의 C₁-C₄알킬 그룹으로 치환될 수 있다. C₁-C₁₂알킬 그룹 R₁ 및 R₂는, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, n-데실 및 n-도데실 그룹일 수 있고, 메틸 그룹 또는 에틸 그룹이 바람직하다.

아미노산 잔기 Xa 및/또는 Xb는, 예를 들면, 화학식 -NH-CH(CO₂H)-R₆의 그룹(여기서, R₆은 수소이다) 또는 화학식 -CHR₇R₈의 그룹(여기서, R₇ 및 R₈은 독립적으로 수소, 또는 하이드록시, 티오, 메틸티오, 아미노, 카복시, 설폰, 페닐, 4-하이드록시페닐, 3,5-디요오도-4-하이드록시페닐, β-인돌릴, β-이미다졸릴 및 NH=C(NH₂)NH-로부터 선택된 하나 또는 두 개의 치환체로 임의로 치환된 C₁-C₄알킬이다)일 수 있다.

이러한 바람직한 아미노산 잔기 Xa 및/또는 Xb가 유도되는 아미노산의 특정 예는 글리신, 알라닌, 사르코신, 세린, 시스테인, 페닐알라닌, 티로신(4-하이드록시페닐알라닌), 디요오도티로신, 트립토판(β-인돌릴알라닌), 히스티딘(β-이미다졸릴알라닌), α-아미노부티르산, 메티오닌, 발린(α-아미노이소발레르산), 노르발린, 루이신(α-아미노이소카프로산), 이소루이신(α-아미노-β-메틸발레르산), 노르루이신(α-아미노-n-카프로산), 아르기닌, 오르니틴(α,δ-디아미노발레르산), 리신(α,ε-디아미노카프로산), 아스파르트산(아미노숙신산), 글루탐산(α-아미노글루타르산), 트레오닌, 하이드록시글루탐산 및 타우린 뿐만 아니라, 이들의 혼합물 및 이들의 광학 이성질체도 포함한다. 이러한 바람직한 아미노산 잔기 Xa 및/또는 Xb가 유도되는 아미노산 중에서 사르코신, 타우린, 글루탐산 및 아스파르트산이 특히 바람직하다.

아미노산 잔기 Xa 및/또는 Xb가 유도될 수 있는 추가의 바람직한 아미노산의 예는 아미노디아세트산이다.

아미노산 잔기 Xa 및/또는 Xb가 유도될 수 있는 아미노산의 덜 바람직한 기타 예는 시스틴, 란티오닌, 프롤린 및 하이드록시프롤린을 포함한다.

C₁-C₄알콕시 잔기 Xa 및/또는 Xb, R₄ 또는 R₅는, 예를 들면, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시 또는 n-부톡시이거나, 특히 메톡시 잔기일 수 있다.

하이드록시 치환된 C₂-C₄알콕시 그룹 Xa 및/또는 Xb 또는 R₅는, 예를 들면, 2-하이드록시-에톡시 또는 3-하이드록시프로폭시이거나, 4-하이드록시부톡시 그룹일 수 있다.

C₁-C₄알킬 그룹 R₄는, 예를 들면, 에틸, n-프로필, 이소프로필 또는 n-부틸이거나, 특히 메틸 그룹일 수 있다.

화학식 1의 바람직한 비대칭 화합물은, Xa 및 Xb가 동일하고 Ya 및 Yb가 상이하고 Ya 및 Yb가 동일하고 Xa 및 Xb가 상이한 화합물이다.

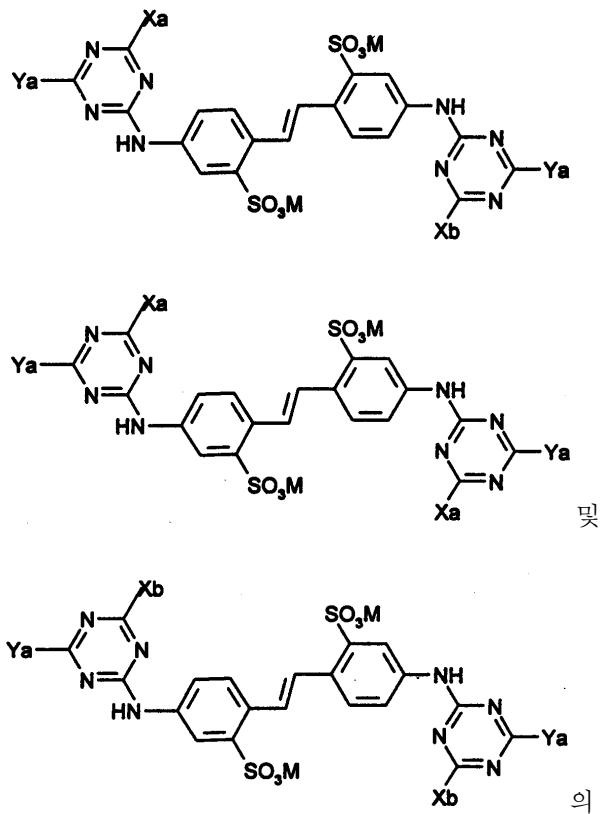
화학식 2의 그룹 Ya 및 Yb에서, 치환체 R₃ 및 R₄는 NH 치환체에 대하여 2위치와 4위치에 존재하는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 화학식 2의 그룹 Ya 및 Yb에서, R₃은 CN, SO₂R₅[여기서, R₅는 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, NH₂, NH(C₁-C₄알킬), N(C₁-C₄알킬)₂, N(CH₂CH₂OH)₂, C₁-C₄알콕시 또는 하이드록시 치환된 C₂-C₄알콕시이다], COR₅(여기서, R₅는 앞에서 정의한 바와 같다); COOM(여기서, M은 앞에서 정의한 바와 같다) 또는 NHCOR₅(여기서, R₅는 앞에서 정의한 바와 같다)이고, R₄는 수소이다.

염화시아누르산을 각각의 아미노스틸벤 설펜산, 그룹 Xa 및 Xb(여기서, Xa 및 Xb는 앞에서 정의한 바와 같고, 단, Xa 및 Xb 중의 하나는 서로 상이하고/하거나 Ya 및 Yb 중의 하나는 서로 상이하다)를 도입시킬 수 있는 아미노 화합물 및 그룹 Ya 및 Yb(여기서, Ya 및 Yb는 앞에서 정의한 바와 같다)를 도입시킬 수 있는 화합물과 함께 공지된 반응 조건하에 목적하는 순서로 연속적으로 반응시켜 화학식 1의 비대칭 화합물을 제조할 수 있다. 또는, 화학식 1의 비대칭 화합물은 염화시아누르산, 아미노스틸벤-설펜산 및 각각의 화학양론적 양의 그룹 Xa 및 Xb(여기서, Xa 및 Xb는 앞에서 정의한 바와 같다)를 도입시킬 수 있는 아미노 화합물과 그룹 Ya 및 Yb(여기서, Ya 및 Yb는 앞에서 정의한 바와 같다)를 도입시킬 수 있는 화합물을 하나의 용기 속에서 반응시킴으로써 유사한 대칭 화합물과의 혼합물로서 수득할 수 있다.

출발 물질은 쉽게 구입할 수 있는 공지된 화합물이다.

화학식 1의 특히 바람직한 비대칭 화합물은 각각의 화학양론적 양의 염화시아누르산, 각각의 아미노스틸벤-설펜산, 그룹 Xa 및 Xb(여기서, Xa와 Xb는 앞에서 정의한 바와 같다)를 도입시킬 수 있는 아미노 화합물 및 그룹 Ya 및 Yb(여기서, Ya와 Yb는 앞에서 정의한 바와 같다)를 도입시킬 수 있는 화합물을 하나의 용기 속에서 반응시킴으로써 유사한 대칭 화합물과의 혼합물의 형태로 수득된다. 예를 들면, Ya와 Yb가 동일하고 Xa와 Xb가 상이한 경우, 이러한 방법으로 다음 화합물



또한, 본 발명은 제2 양태로서, 섬유재료를, 섬유재료의 중량을 기준으로 하여, 하나 이상의 화학식 1의 화합물 0.05 내지 3.0중량%로 처리함을 포함하여, 섬유재료의 SPF를 향상시키는 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에 따라 처리되는 섬유는 천연 섬유, 합성 섬유 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 천연 섬유의 예는 식물성 섬유(예: 면, 비스코스, 아마, 레이온 또는 린네르)와 동물성 섬유(예: 양모, 모헤어, 캐시미어, 앙고라 및 실크)인데, 식물성 섬유로서는 면이 바람직하고 동물성 섬유로서는 양모가 바람직하다. 합성 섬유는 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리아크릴로니트릴 섬유를 포함한다. 바람직한 섬유는 면, 폴리아미드 및 양모 섬유이다.

바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 처리되는 섬유는 밀도가 200g/cm^3 미만이고 진한 색조로 미리 염색되지 않는다.

본 발명의 방법에서 사용하는 일부 화학식 1의 화합물은 단지 수난용성일 수 있고 분산된 형태로 적용시킬 필요가 있다. 이러한 목적을 위해, 적합한 분산제, 편리하게는 석영 볼과 임펠러(impeller)를 사용하여 밀링(milling)시켜 입자 크기를 1 내지 $2\mu\text{m}$ 로 감소시킬 수 있다.

난용성인 화학식 1의 화합물에 대한 분산제로서 알킬렌 옥사이드 부가물의 산 에스테르 또는 이의 염, 예를 들면, 4 내지 40몰의 에틸렌 옥사이드와 1몰의 페놀과의 중부가물의 산 에스테르 또는 이의 염, 또는 6 내지 30몰의 에틸렌 옥사이드와 1몰의 4-노닐페놀, 1몰의 디노닐페놀 또는 특히 1몰의 페놀에 1 내지 3 몰의 스티렌을 첨가하여 제조한 1몰의 화합물과의 부가물의 인산 에스테르;

폴리스티렌 설포네이트;

지방산 타우라이드;

알킬화 디페닐옥사이드 모노 설포네이트, 또는 알킬화 디페닐옥사이드 디설포네이트;

폴리카복실산 에스테르의 설포네이트;

에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 1 내지 60몰, 바람직하게는 2 내지 30몰과 탄소수 8 내지 22의 지방 아민, 지방 아마이드, 지방산 또는 지방 알콜, 또는 3 내지 6개의 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 알칸올과의 부가 생성물, 유기 디카복실산 또는 무기 다염기성 산을 사용하여 산 에스테르로 전환시킨 부가 생성물;

리그닌 설포네이트 및 특히 포름알데하이드 축합 생성물, 예를 들면, 리그닌 설포네이트 및/또는 페놀과 포름알데하이드와의 축합 생성물; 포름알데하이드와 방향족 설포산과의 축합 생성물, 예를 들면, 디토릴에테르설포네이트와 포름알데하이드와의 축합 생성물; 나프탈렌설포산 및/또는 나프톨아민설포산 또는 나프틸아민설포산과 포름알데하이드와의 축합 생성물; 페놀 설포산 및/또는 설포화 디하이드록시디페닐설포 및 페놀 또는 크레졸과 포름알데하이드 및/또는 우레아와의 축합 생성물; 또는 디페닐옥사이드-디설포산 유도체와 포름알데하이드와의 축합 생성물이 언급될 수 있다.

사용되는 화학식 1의 유형에 따라, 중성 욕(bath), 알칼리성 욕 또는 산성 욕에서 처리하는 것이 유리할 수 있다. 당해 방법은 일반적으로 20 내지 140°C 의 온도 범위, 예를 들면, 수성 욕의 비점에서 또는 비점 근처, 예를 들면, 약 90°C 에서 수행된다.

화학식 1의 화합물의 용액 또는 유기 용매 중의 이의 에멀전은 또한 본 발명의 방법에서 사용할 수 있다. 예를 들면, 염색기에서 소위 용매 염색법(패드 열고정 적용) 또는 흡착 염색법을 사용할 수 있다.

본 발명의 방법이 직물 처리법 또는 가공법과 조합되는 경우, 이러한 조합된 처리는 유리하게는 목적하는 SPF가 향상되는 농도에서 화학식 1의 화합물을 포함하는 적합하고 안정한 제제를 사용하여 수행할 수 있다.

어떤 경우, 화학식 1의 화합물은 후처리에 의해 완전히 효과적으로 제조된다. 이것은 산처리, 열처리 또는 열/화학적 처리를 조합시킨 것과 같은 화학적 처리를 포함한다.

화학식 1의 화합물을 보조제 또는 증량제[예: 무수 황산나트륨, 황산나트륨 10수화물, 염화나트륨, 탄산나트륨, 알칼리 금속 포스페이트(예: 나트륨 또는 칼륨 오르토포스페이트, 나트륨 또는 칼륨 피로포스페이트, 또는 나트륨 또는 칼륨 트리폴리포스페이트) 또는 알칼리 금속 실리케이트(예: 나트륨 실리케이트)]와 배합하여 사용하는 것이 종종 유리하다.

화학식 1의 화합물 이외에, 하나 이상의 일부 보조제는 본 발명의 방법에서 사용할 수도 있다. 보조제의 예는 유화제, 향료, 착색제, 불투명화제, 추가의 형광 증백제, 살균제, 비이온성 계면활성제, 식물 보호 성분, 특히 섬유 유연제, 얼룩 방출제, 발오제(stain repellent) 또는 방수제, 켈화 방지제(예: 알칼리 금속의 아질산염 또는 질산염, 특히 질산나트륨) 및 부식 억제제(예: 규산나트륨)이다.

이러한 임의의 보조제의 각각의 양은 1중량%를 초과해서는 안되고, 처리되는 섬유의 0.01 내지 1중량%의 범위가 바람직하다.

피부를 보호하는 것 이외에, 본 발명의 방법은 또한 본 발명의 방법에 따라 처리되는 식물 제품 수명을 증가시킨다. 특히, 처리되는 섬유재료의 인열저항 및/또는 일광견뢰도가 향상될 수 있다.

또한, 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 처리되는 섬유로부터 생성된 식물 뿐만 아니라 당해 식물로부터 생성된 의복을 제공한다.

이러한 식물과 당해 식물로부터 생성된 의복은 통상적으로는 SPF 비율이 20인 반면, 처리하지 않은 면(綿)은, 예를 들면, 일반적으로 SPF 비율이 2 내지 4이다.

또한, 본 발명에 따르는 처리 방법은 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 포함하는 세제로 섬유재료를 세탁하여, 세탁된 섬유재료에 우수한 태양 보호 인자를 제공할 수 있다.

본 발명에 따르는 세제 처리는 바람직하게는 섬유재료를 10 내지 100℃, 특히 15 내지 60℃의 온도 범위에서 세제 조성물로 1회 이상 세탁하여 달성된다.

바람직하게 사용되는 세제 조성물은, 세제의 총 중량을 기준으로 하여,

- i) 음이온성 계면활성제 및/또는 비이온성 계면활성제 5 내지 90중량%, 바람직하게는 5 내지 70중량%,
- ii) 빌더(builder) 5 내지 70중량%, 바람직하게는 5 내지 40중량%,
- iii) 퍼옥사이드 0 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 12중량%,
- iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 6중량% 및/또는 표백 촉매 0 내지 1중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.3중량%,
- v) 하나 이상의 화학식 1의 화합물 0.005 내지 2중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1중량% 및
- vi) 하나 이상의 보조제 0.005 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%를 포함한다.

당해 세제 조성물은 또한 신규하고 본 발명의 추가의 양태의 형태이다.

세제는, 영국 공개특허공보 제2158454호에 기재되어 있는 바와 같이, 고체로서, 물을 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량% 포함하는 수성 액체, 또는 물을 5중량% 미만, 바람직하게는 0 내지 1중량% 포함하는 비수성 액체 세제로서 제형화되고 비이온성 계면활성제 중의 빌더의 현탁액을 기본으로 한다.

음이온성 계면활성제 성분은, 예를 들면, 설페이트 계면활성제, 설포네이트 계면활성제, 카복실레이트 계면활성제 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

바람직한 설페이트는 알킬 라디칼에서의 탄소수가 12 내지 22인 알킬 설페이트이고, 임의로 알킬 라디칼에서의 탄소수가 10 내지 20인 알킬에톡시 설페이트와 배합된다.

바람직한 설포네이트는 알킬 라디칼에서의 탄소수가 9 내지 15인 알킬벤젠 설포네이트를 포함한다.

각각의 경우에 있어서, 양이온으로서는 알칼리 금속, 특히 나트륨이 바람직하다.

바람직한 카복실레이트는 화학식 $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트(여기서, R은 알킬 또는 알케닐 라디칼에서의 탄소수가 9 내지 17인 알킬 또는 알케닐이고, R^1 은 C_1-C_4 알킬이며, M^1 은 알칼리 금속이다)이다.

비이온성 계면활성제 성분은, 예를 들면, 몰당 에틸렌 옥사이드를 3 내지 8몰 갖는 C_9-C_{15} 1차 알콜과 에틸렌 옥사이드의 축합물일 수 있다.

빌더 성분은 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트; 카보네이트 또는 비카보네이트, 특히 이들의 나트륨 염; 실리케이트 또는 디실리케이트; 알루미늄실리케이트; 폴리카복실레이트; 폴리카복실산; 유기 포스페이트; 또는 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스페이트) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

바람직한 실리케이트는 화학식 $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 또는 $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$ 의 결정성 층화 규산나트륨(여기서, m은 1.9 내지 4이고, p는 0 내지 20이다)이다.

바람직한 알루미늄실리케이트는 제올라이트 A, B, X 및 HS 또는 이들의 혼합물로서 나타낸 시판되는 합성 물질이다. 제올라이트 A가 바람직하다.

바람직한 폴리카복실레이트는 하이드록시폴리카복실레이트, 특히 시트레이트, 폴리아크릴레이트 및 이들과 말레산 무수물과의 공중합체를 포함한다.

바람직한 폴리카복실산은 니트릴로트리아세트산과 에틸렌 디아민 테트라아세트산을 포함한다.

바람직한 유기 포스페이트 또는 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스페이트)는 알칼리 금속 에탄 1-하이드록시 디포스포네이트, 니트릴로 트리메틸렌 포스포네이트, 에틸렌 디아민 테트라 메틸렌 포스포네이트 및 디에틸렌 트리아민 펜타 메틸렌 포스포네이트이다.

특정 퍼옥사이드 성분은 문헌에 기재되어 있거나 시판되는 유기 퍼옥사이드 화합물 또는 무기 퍼옥사이드 화합물일 수 있는데, 이들은 통상적인 세탁 온도, 예를 들면, 5 내지 90°C의 온도 범위에서 직물을 표백시킨다. 특히, 유기 퍼옥사이드, 예를 들면, 모노퍼옥사이드 또는 탄소수 3 이상, 바람직하게는 6 내지 20의 알킬 쇄를 갖는 폴리퍼옥사이드, 특히 탄소수 6 내지 12의 디퍼옥시디카복실레이트(예: 디퍼옥시퍼아젤레이트, 디퍼옥시퍼세바케이트, 디퍼옥시프탈레이트 및/또는 디퍼옥시도데칸디오에이트, 특히 이들의 상응하는 유리산)가 중요하다. 그러나, 매우 활성인 무기 퍼옥사이드(예: 퍼셀페이트, 퍼보레이트 및/또는 퍼카보네이트)를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 유기 및/또는 무기 퍼옥사이드의 혼합물을 사용할 수 있다. 퍼옥사이드, 특히 무기 퍼옥사이드는 바람직하게는 활성화제(예: 테트라아세틸 에틸렌디아민 또는 노노일옥시벤젠 설포네이트)를 포함함으로써 활성화된다. 첨가될 수 있는 표백 촉매는, 예를 들면, 효소성 퍼옥사이드 전구체 및/또는 금속 착물을 포함한다. 바람직한 금속 착물은 유럽 공개특허공보 제0509787호에 기재되어 있는 망간 프탈로시아닌, 철 프탈로시아닌 또는 착물과 같은 망간 착물 또는 철 착물이다.

사용되는 세제는 일반적으로 얼룩 침전방지제(예: 나트륨 카복시메틸셀룰로스); pH 조절용 염(예: 알칼리 또는 알칼리성 토금속 실리케이트); 포말 조절제(예: 비누); 분무 건조 특성과 미립화 특성 조절용 염(예: 황산나트륨) 및 향료, 경우에 따라, 대전방지제 및 스펙타이트 점토와 같은 유연제; 아밀라제와 프로테아제와 같은 효소; 광표백제; 안료 및/또는 차광제와 같은 하나 이상의 보조제를 포함할 것이다. 물론, 이들 성분은 사용하는 표백 시스템에 대하여 안정해야만 한다.

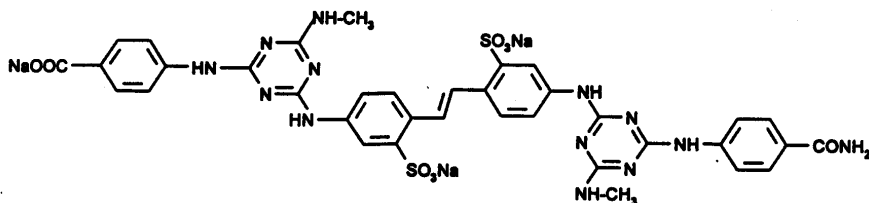
화학식 1의 화합물은 섬유재료(이와 관련하여 특히 폴리아미드, 양모 및 면이 선택되어야만 한다) 및 종이를 형광 증백시키는 데 유용한 것으로 밝혀졌다.

화학식 1의 비대칭 화합물은 이들의 대칭 동족체에 대해 다수의 이점을 제공하는데, 보다 많은 치환체가 분자 내에 존재하기 때문에 상응하는 대칭 동족체의 적용가능한 특성을 결합시키거나 향상시킬 수 있고 화학식 1의 비대칭 화합물은 상응하는 대칭 동족체보다 물 속에 더 신속하고 더 많이 용해되며, 착색 정도와 친화력이 치환체 유형에 좌우되기 때문에 3개의 상이한 치환체를 포함하는 화학식 1의 비대칭 화합물이 이들의 중요한 특성을 각각 변형시키기 위한 보다 큰 범주를 제공한다.

다음 실시예는 본 발명을 추가로 설명한다.

실시예 1

[화학식 101]

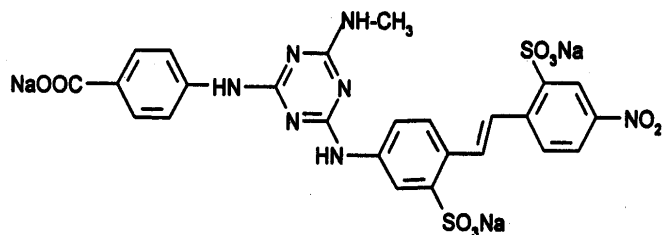


A) 4-아미노-4'-니트로-2,2'-스틸벤-디설포산 8g(20mmol)을 0℃에서 물 90ml와 1M 소다 수용액 20ml에 용해시켜 용액 A를 수득한다.

B) 염화시아누르산 3.7g(20mmol)을 아세톤 20ml에 용해시키고 빙수 20ml에 붓는다. 이어서, 당해 혼합물에 0℃에서 15분 동안 용액 A를 첨가한다. 이렇게 하여 수득한 혼합물의 pH는 1M 소다 수용액 10ml를 첨가하여 7로 조절한다.

C) 4-아미노벤조산 2.88g(21mmol)을 물 10ml와 1M 소다 수용액 10.5ml에 용해시킨다. 이어서, 1M 소다 수용액을 10ml 첨가하여 반응의 pH 값을 8 내지 9로 유지하면서 당해 용액을 55℃에서 단계 B)에서 수득한 혼합물에 첨가한다. 2시간 후, 4-아미노벤조산은 완전히 반응한다.

D) 단계 C)의 반응 혼합물을 물 중의 40% 메틸렌 용액 1.97g(25mmol)로 처리하고, 이렇게 하여 수득한 혼합물을 비등시킨 다음, 1M 소다 수용액을 10ml 첨가하고, 반응 혼합물을 55℃에서 2시간 동안 추가로 가열한다. 이렇게 하여 수득한 중간 생성물을 이소프로판올로 침전시키고 분리하여 화학식



(101A)의 벽돌색 분말을 수득한다.

화학식(101A)의 화합물의 니트로 그룹을 상응하는 아미노 그룹으로 환원시키기 위해, 화학식(101A)의 습윤 화합물 23g(최대 20mmol)을 아세트산 9g(150mmol) 및 철 21g(376mmol)과 반응시킨다. 이렇게 하여 수득한 아미노 화합물을 단계 B)에서 기술한 바와 같이 추가의 염화시아누르산과 반응시키고 단계 C)에서 기술한 바와 같이 4-아미노벤조산과 후속적으로 반응시키지만, 단계 C)에서 사용하는 4-아미노벤조산을 4-아미노벤조아미드로 대체하고, 단계 D)에서 기술한 바와 같이 메틸아민과 반응시킨다. 이렇게 하여 수득한 생성물을 염색으로 분리하고 소량의 물로 세정한다. 이러한 방법으로 화학식 101의 화합물을 수득한다.

화학식 101의 화합물의 실험식 $C_{36}H_{30}N_{13}O_9S_2Na_3 \cdot 7H_2O$ 에 대한 원소 분석:

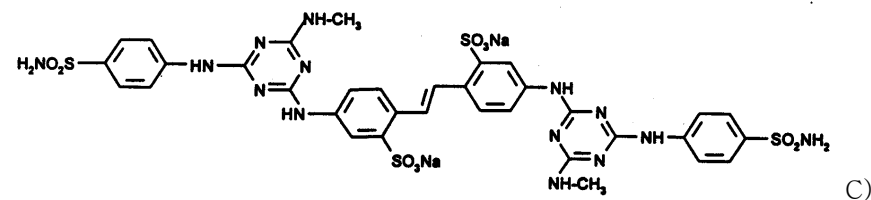
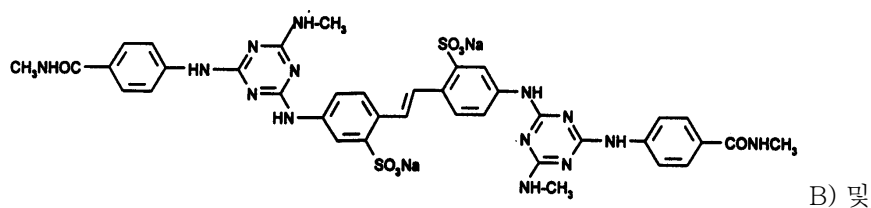
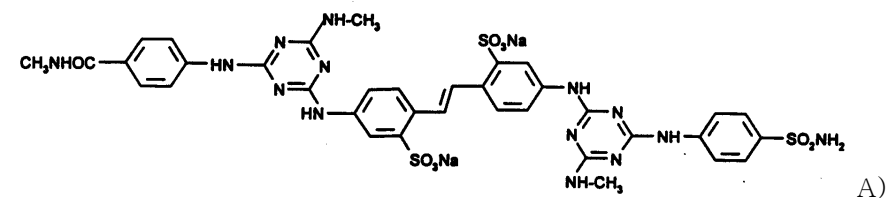
계산치(%) C 41.26; H 4.23; N 17.38; S 6.11; H_2O 12

실측치(%) C 41.34; H 4.32; N 17.18; S 5.91; H_2O 11.1.

실시예 2

염화시아누르산 19.3g(100mmol)을 아세톤-물 혼합물에 용해시키고 당해 용액을 pH 5 내지 5.5에서 2,2-디아미노스틸벤-4,4'-디설포산 18.42g과 반응시킨다. 설파닐아미드 9.7g(56mmol)과 4-아미노메틸벤조아미드 7.84g(56mmol)을 첨가하고, 반응 온도를 55℃로 증가시킨다. 이어서, 혼합물의 pH를 1M 소다 수용액을 첨가하여 8로 조절하고, 혼합물을 당해 온도와 pH에서 3시간 동안 교반한다. HPLC로 반응 생성물을 조사하면, 이는 3개의 생성물로 이루어짐을 나타낸다. 반

응 생성물을 40% 메틸아민 수용액 15g(220mmol)으로 처리하고, 이어서 1M 소다 수용액 50ml를 첨가한 다음, 혼합물을 반응이 완결될 때까지 환류 조건하에서 3시간 동안 가열한다. 이렇게 하여 수득한 반응 혼합물을 100ml로 농축시키고, 염산-아세톤 용액에 교반하면서 첨가한다. 유리 산의 혼합물을 수득하여 흡인여과하고, 아세톤으로 세척한다. 필터 케이크를 에탄올-물 속에 분산시키고, pH를 8.5로 조절한다. 이어서, 혼합물을 증발, 건조시킨다. 건조시킨 다음, HPLC 분석에 따라 다음 조성물로서 혼합 생성물(102) 53g(이론치의 88%)을 수득한다.



HPLC에 따라 A:B:C 각각의 % 비율은 50:25:25이다. 논리적으로 원소 분석은 화학식 A)에 상응한다.

각각의 화학식 A), B) 또는 C)를 갖고 실험식 $C_{36}H_{34}N_{14}O_9S_3Na_2 \cdot 1NaCl \cdot 11H_2O$ 인 화합물의 혼합물(102)에 대한 원소 분석:

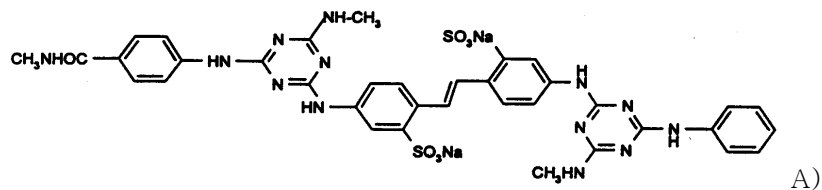
계산치(%) C 36.14; H 4.64; N 16.2; S 7.97; Cl 2.93

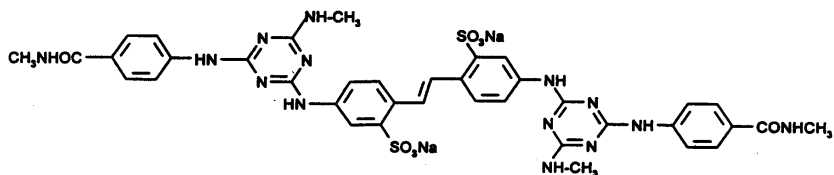
실측치(%) C 35.93; H 4.77; N 16.12; S 7.99; Cl 2.90.

실시예 3

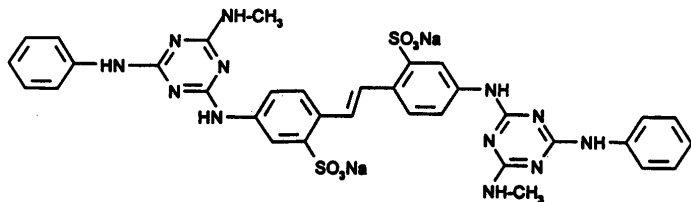
실시예 2에서 사용한 설파닐아미드를 등량의 아닐린으로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 2에서 기술한 과정을 반복한다.

HPLC 분석에 따라 다음 조성물의 혼합 생성물(103)을 수득한다.





B) 및



C)

HPLC에 따라 A:B:C 각각의 % 비율은 50:25:25이다. 논리적으로 원소 분석은 화학식 A)에 상응한다.

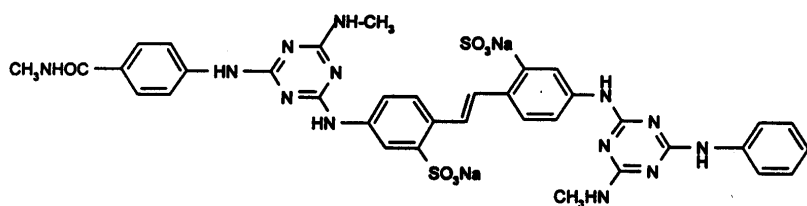
화학식 A), B) 또는 C)를 갖고 실험식 $C_{36}H_{33}N_{13}O_7S_2Na_2 \cdot 10H_2O$ 인 화합물의 혼합물(103)에 대한 원소 분석:

계산치(%) C 41.62; H 5.10; N 17.49; S 5.88

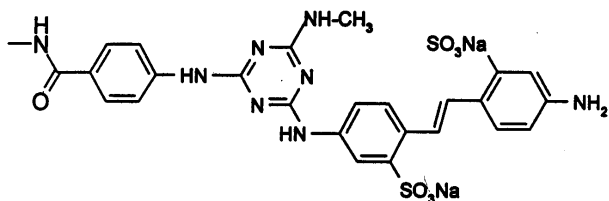
실측치(%) C 41.62; H 5.14; N 17.52; S 6.17.

실시예 4

[화학식 104]



실시예 1에서 기술한 방법에 따라, 염화시아누르산 1.38g을 아세톤/물 혼합물 속에서 4-아미노-4'-니트로스틸벤-2,2'-디설폰산 8g과 반응시키고, 이어서 40% 메틸아민 수용액 12g과 반응시킨다. 생성된 니트로 화합물을 철 분말 21g과 물



(104A)의 중간체 아민

150ml 중의 빙초산 9g으로 환원시켜 화학식을 8.2g 수득한다.

당해 화합물을 실시예 1D서 기술한 과정에 따라 아세톤/물 속에서 염화시아누르산, 아닐린 및 메틸아민과 연속적으로 반응시켜 실험식 분석이 다음과 같은 화합물(104)을 수득한다.

실험식 $C_{36}H_{33}N_{13}O_7S_2Na_2 \cdot 10H_2O$ 에 대한 원소분석:

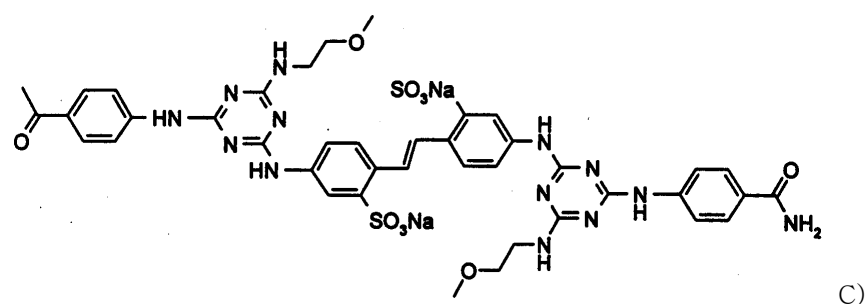
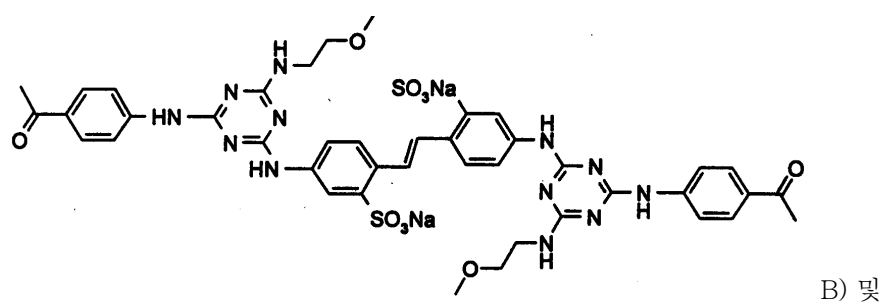
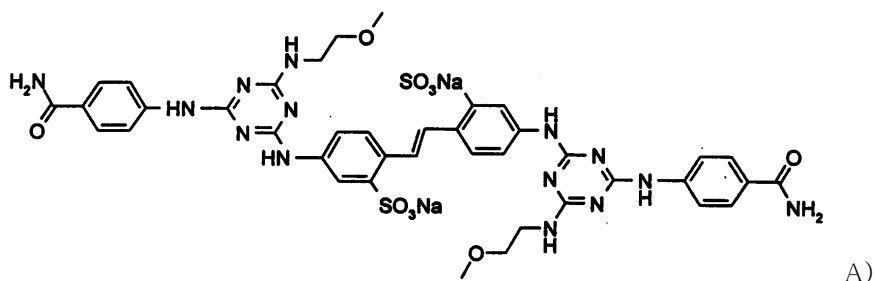
계산치(%) C 41.62; H 5.10; N 17.49; S 5.88

실측치(%) C 41.62; H 5.14; N 17.52; S 6.17.

실시예 5

실시예 2에서 사용한 4-아미노벤즈아미드를 등량의 4-아미노아세트페논으로, 설파닐아미드를 등량의 4-아미노벤즈아미드로, 메틸아민을 등량의 2-메톡시에틸아민으로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 2에서 기술한 과정을 반복한다.

HPLC 분석에 따라 다음 조성물의 혼합 생성물(105)을 수득한다.



HPLC에 따라, A:B:C 각각의 % 비율은 25:25:50이다. 논리적으로 원소 분석은 화학식 A)에 상응한다.

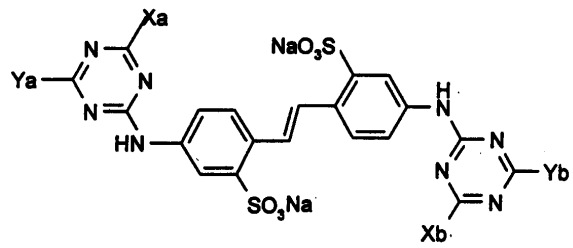
화학식 A), B) 또는 C)를 갖고 실험식 $C_{41}H_{41}N_{13}Na_2O_{10}S_2$, 0.4NaCl 및 9.15H₂O인 화합물의 혼합물(105)에 대한 원소 분석:

계산치(%) C 41.95; H 5.09; N 15.51; S 5.46; Cl 1.21; 물 14.03.

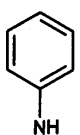
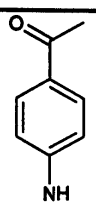
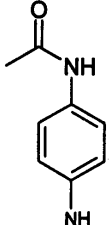
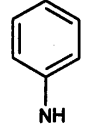
실측치(%) C 42.0; H 5.1; N 15.6; S 5.5; Cl 1.1; 물 14.05.

실시예 1에서 기술한 과정을 따르지만, 4-아미노벤조산 메틸아민과 4-아미노벤즈아미드를 등량의 적합한 아민으로 대체하여 아래 표 1에 있는 화학식 3의 화합물을 수득할 수도 있다.

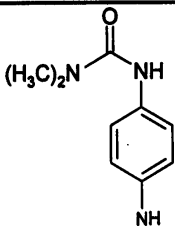
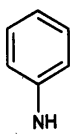
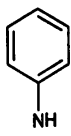
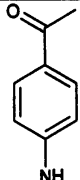
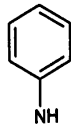
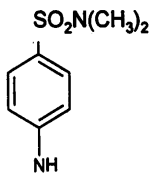

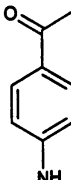
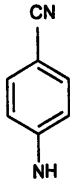
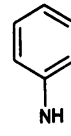
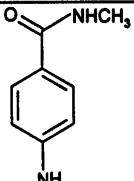
[화학식 3]



[표 1a]

화합물	Xa	Xb	Ya	Yb
(106)	CH ₃ NH	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ N		
(107)	C ₂ H ₅ NH	C ₂ H ₅ NH		

[표 1b]

(108)	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}$	CH_3NH		
(109)	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}$	CH_3NH		
(110)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$		
(111)	CH_3NH			
(112)	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}$	CH_3NH		

상응하는 아민을 사용하여 실시예 2에서 기술한 과정을 반복함으로써, 상응하는 대칭 유도체와 함께 위의 화합물(106 내지 112)의 혼합물을 수득할 수 있다.

실시예 6

표준(ECE) 세탁 분말은 나타낸 비율(중량%)로 다음 성분으로부터 제조된다:

8.0중량% 나트륨($\text{C}_{11.5}$)알킬벤젠 설포네이트,

2.9중량% 수지(tallow) 알콜-테트라데칸-에틸렌 글리콜 에테르(14몰 EO),

3.5중량% 나트륨 비누

43.8중량% 나트륨 트리폴리포스페이트

7.5중량% 규산나트륨

1.9중량% 규산마그네슘

1.2중량% 카복시메틸 셀룰로스

0.2중량% EDTA

21.2중량% 황산나트륨

0 또는 0.2중량% 화합물(103) 및

100중량%가 되도록 첨가되는 물.

표백된 면직물 5g을 40℃에서 리니테스트(Linitest) 장치에서 15분 동안 위의 세탁 분말 4g/L과 물(액비 1:20)을 포함하는 세탁 용액에서 세탁한 다음, 스핀 건조시키고, 160℃에서 다림질한다. 이러한 세탁 과정을 각각 3회 및 10회 반복한다.

3회 및 10회 세탁한 다음, 세탁된 샘플의 백색도는 갠즈(Ganz) 방법에 따라 DCI/SF 500 분광광도계로 측정한다. 갠즈 방법은 문헌[참고: Ciba-Geigy Review, 1973/1]에 자세히 기재되어 있고, 당해 기술분야에서 형광에 대한 ISCC 회의의 "백색도 측정"과 형광 물질의 비색 정량도 문헌[참고: Williamsburg, February 1972, published in the Journal of Color and Appearance, 1, No. 5(1972)]에 기재되어 있다. 또한, 태양 보호 인자(SPF)는 울브리히트 보울(Ulbricht bowl)이 구비되어 있는 이중 격자 분광광도계를 사용하여 천을 통해 전달된 UV 빛을 측정하여 정한다. SPF의 측정은 문헌[참고: B. L. Diffey and J. Robson, J. Soc. Cosm. Chem. 40 (1989), pp. 130-131]에 기재되어 있는 바와 같이 수행한다.

수득한 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

실시예	시험 화합물	SPF	W	
		10회 세탁	3회 세탁	10회 세탁
-	없음(대조군)	3	72	75
4	화합물(103)	20	218	234

대조군 실험과 비교하면, 본 발명에 따라 수득한 SPF 값이 6 내지 7배 더 크다.

실시예 7

액비가 1:40(탈이온수)인 수성 표백액을 시험 형광 증백제 0.025, 0.05, 0.1 또는 0.2중량%; 10% 울트라본(Ultravon) EL 용액 5mL/L; 3% NaOH 용액 20mL/L; 10% 티노클라릿(Tinoclarit) GS 용액 5mL/L 및 35% 과산화수소 용액 3mL/L를 포함하여 제형화시킨다.

표백된 면 샘플을 표백액에 함침시키고, 액체를 30분에 걸쳐서 85℃로 가열한 다음, 이 온도를 60분 동안 유지하고, 20분에 걸쳐서 85℃에서 40℃로 냉각시킨다. 면 기질에 대한 시험 형광 증백제의 흡착도는 각각 처리된 면 샘플의 갠즈 백색도로 측정한다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

실시예	시험 FWA	갠즈 백색도/농도 FWA			
		0.025%	0.05%	0.1%	0.2%
5	화합물 102	208	223	239	242

발명의 효과

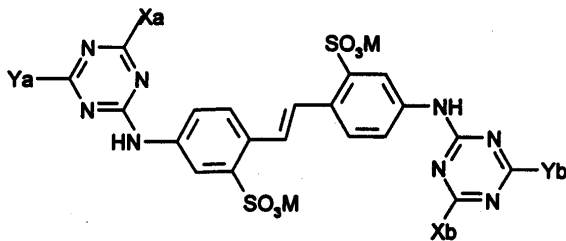
섬유재료를 본 발명에 따르는 신규한 비대칭 스티벤 UV 흡수제 화합물로 처리하여 이들의 태양 보호 인자(SPF)를 향상시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1의 비대칭 화합물.

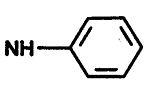
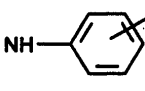
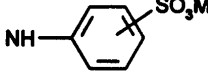
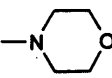
화학식 1



위의 화학식 1에서,

M은 수소, 알칼리 금속 원자, 암모늄, 또는 아민으로부터 형성된 양이온이고,

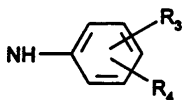
Xa 및 Xb는 동일하거나 상이하고, 각각 NH₂, NH(C₁-C₄알킬), N(C₁-C₄알킬)₂, NH(C₂-C₄알콕시알킬), N(CH₂CH₂OH)₂, 그룹 NH-Z-NR₁R₂(여기서, Z는 C₂-C₁₄알킬렌 또는 임의로 치환된 아릴렌이고, R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하며, 각각 C₁-C₁₂알킬이거나, 이들이 각각 부착되어 있는 질소원자와 함께 모르폴리노, 피페리디노 또는 피페라

지노 환을 형성한다), 아미노산 잔기, C₁-C₄알콕시, 하이드록시 치환된 C₂-C₄알콕시, , ,  또는 이며,

Ya 및 Yb는 동일하거나 상이하고, 각각 UVA 흡수 특성과 UVB 흡수 특성을 둘 다 갖는 치환된 아미노 그룹이고,

Xa 및 Xb 중의 하나는 Ya 및 Yb 중의 하나와 동일할 수 있어서(단, Xa 및 Xb 중의 하나가 서로 상이하거나, Ya 및 Yb 중의 하나가 서로 상이하거나, 또는 Xa 및 Xb 중의 하나가 서로 상이하고 Ya 및 Yb 중의 하나가 서로 상이하다) Ya 및 Yb는 각각 화학식 2의 그룹이고,

화학식 2



위의 화학식 2에서,

R₃은 CN, SO₂R₅[여기서, R₅는 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, NH₂, NH(C₁-C₄알킬), N(C₁-C₄알킬)₂, N(CH₂CH₂OH)₂, C₁-C₄알콕시 또는 하이드록시 치환된 C₂-C₄알콕시이다], COR₅(여기서, R₅는 앞에서 정의한 바와 같다), COOM(여기서, M은 앞에서 정의한 바와 같다) 또는 NHCOR₅(여기서, R₅는 앞에서 정의한 바와 같다)이고,

R_4 는 R_3 에 대하여 정의한 바와 같거나 H, OH, C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, Xa, Xb 또는 Xa와 Xb 둘 다가 화학식 $-NH-CH(CO_2H)-R_6$ 의 아미노산 잔기(여기서, R_6 은 수소이다)이거나 화학식 $-CHR_7R_8$ 의 그룹(여기서, R_7 및 R_8 은 독립적으로 수소, 또는 하이드록시, 티오, 메틸티오, 아미노, 카복시, 설펜, 페닐, 4-하이드록시페닐, 3,5-디요오도-4-하이드록시페닐, β -인돌릴, β -이미다졸릴 및 $NH=C(NH)_2NH-$ 로부터 선택된 하나 또는 두 개의 치환체로 임의로 치환된 C_1 - C_4 알킬이다)인 화합물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 2의 그룹 Ya 및 Yb에서, R_3 이 CN, SO_2R_5 (여기서, R_5 는 C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, NH_2 , $NH(C_1-C_4$ 알킬), $N(C_1-C_4$ 알킬) $_2$, $N(CH_2CH_2OH)_2$, C_1 - C_4 알콕시 또는 하이드록시 치환된 C_2 - C_4 알콕시이다), COR_5 (여기서, R_5 는 앞에서 정의한 바와 같다), $COOM$ (여기서, M은 제1항에서 정의한 바와 같다) 또는 $NHCOR_5$ (여기서, R_5 는 앞에서 정의한 바와 같다)이고, R_4 가 수소인 화합물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각 화학양론적 양의 염화시아누르산, 아미노스틸벤-설펜산, 그룹 Xa 및 Xb(여기서, Xa와 Xb는 제1항에서 정의한 바와 같다)를 도입시킬 수 있는 아미노 화합물 및 그룹 Ya 및 Yb(여기서, Ya와 Yb는 제1항에서 정의한 바와 같다)를 도입시킬 수 있는 화합물을 하나의 용기 속에서 반응시킴으로써 유사한 대칭 화합물과의 혼합물 형태로 수득되는 화합물.

청구항 5.

섬유재료를, 섬유재료의 중량을 기준으로 하여, 제1항에 따른 하나 이상의 화학식 1의 화합물 0.05 내지 3.0중량%로 처리함을 포함하여, 섬유재료의 태양 보호 인자(SPF) 비율을 증가시키는 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 섬유재료를 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 포함하는 세제로 세탁하여, 세탁된 섬유재료에 우수한 태양 보호 인자를 부여함을 포함하여, 섬유재료의 SPF 비율을 증가시키는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 사용되는 세제 조성물이, 세제의 총 중량을 기준으로 하여,

- i) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 또는 이들 두 계면활성제의 배합물 5 내지 90중량%,
- ii) 빌더(builder) 5 내지 70중량%,
- iii) 퍼옥사이드 0 내지 30중량%,

- iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10중량%, 표백 촉매 0 내지 1중량% 또는 이들 두 성분의 배합물,
- v) 하나 이상의 화학식 1의 화합물 0.005 내지 2중량% 및
- vi) 하나 이상의 보조제 0.005 내지 10중량%를 포함하는 방법.

청구항 8.

제5항, 제6항, 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 처리된 섬유로부터 생성된 직물.

청구항 9.

세제의 총 중량을 기준으로 하여,

- i) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 또는 이들 두 계면활성제의 배합물 5 내지 90중량%,
- ii) 빌더 5 내지 70중량%,
- iii) 퍼옥사이드 0 내지 30중량%,
- iv) 퍼옥사이드 활성화제 0 내지 10중량%, 표백 촉매 0 내지 1중량%, 광표백제 0.001 내지 0.05중량% 또는 이들 성분 2개 또는 3개의 배합물,
- v) 제1항에 따른 하나 이상의 화학식 1의 화합물 0.005 내지 2중량% 및
- vi) 하나 이상의 보조제 0.005 내지 10중량%를 포함하는 세제 조성물.

청구항 10.

섬유재료 또는 종이를 제1항에 따른 하나 이상의 화학식 1의 화합물과 접촉시킴을 포함하여, 섬유재료 또는 종이를 형광 증백시키는 방법.