

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-509795

(P2012-509795A)

(43) 公表日 平成24年4月26日(2012.4.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00	B 2 H 1 8 6
<b>B 4 1 M 5/50 (2006.01)</b>	D 2 1 H 27/00	Z 4 H 0 5 6
<b>B 4 1 M 5/52 (2006.01)</b>	D 2 1 H 21/30	4 L O 5 5
<b>D 2 1 H 27/00 (2006.01)</b>	C O 9 B 57/00	W
<b>D 2 1 H 21/30 (2006.01)</b>		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-537878 (P2011-537878)	(71) 出願人	398056207
(86) (22) 出願日	平成21年11月20日 (2009.11.20)		クラリアント・ファイナンス・(ビーブイ アイ)・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成23年7月8日 (2011.7.8)		イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、 ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、 シトコ ビルディング (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/008258	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開番号	W02010/060569		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開日	平成22年6月3日 (2010.6.3)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	08170103.9		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成20年11月27日 (2008.11.27)	(74) 代理人	100139527
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 上西 克礼
(31) 優先権主張番号	08170132.8	(74) 代理人	100164781
(32) 優先日	平成20年11月27日 (2008.11.27)		弁理士 虎山 一郎
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	09164400.5		
(32) 優先日	平成21年7月2日 (2009.7.2)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高品質インクジェット印刷用の改善された光学増白剤組成物

## (57) 【要約】

本発明は、高品質インクジェット印刷に適した基材の光学増白のための、ジアミノスチルベンの誘導体、バインダー、保護ポリマー、及び2価金属塩を含む改善された液体サイジング組成物に関する。



(iv) アクリル酸又はメタクリル酸と、アクリルアミド又はメタクリルアミドとのコポリマー；

(v) アクリルアミド又はメタクリルアミドと、ジアルリジメチルアンモニウムクロリドとのカチオン性コポリマー；

(vi) 式



のオリゴヒドロキシアルカン（式中、Xはx-1個のC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>アルカン基であり、x-1は3からX中の炭素数までの数である）、

又は式(Ia)のオリゴヒドロキシアルカンの混合物、

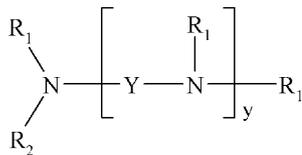
又は式(Ia)の1つ又は複数のオリゴヒドロキシアルカンとC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>アルカンジオールとの混合物を、

エピクロロヒドリンと共に、

式(Ia)のオリゴヒドロキシ-C<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>-アルカンの1モルごとに(2～2・x-1)モルのエピクロロヒドリンの比、さらにC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>アルカンジオールの1モル当量ごとに1～4モルのエピクロロヒドリンの比で反応させて塩素末端付加物(E<sub>1</sub>)を得て、

(E<sub>1</sub>)を少なくとも1つの式

【化2】



(II),

20

のアミノ化合物

(式中、

YはC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>アルキレンであり、

yは0から3の数であり、

R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル又はC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>ヒドロキシアルキルであり、

R<sub>2</sub>はyが1～4の場合はC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル又はC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>ヒドロキシアルキルであり、yが0の場合は水素である)

と共に架橋、4級化反応により反応させることにより得られるポリカチオン性ポリ4級生成物；

から選択される、少なくとも1つの保護ポリマーと；

(e) 水と

を含む、サイジング組成物。

【請求項2】

増白剤上のアニオン性電荷が、水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウム、又は前記化合物の混合物からなる群から選択される、1つ又は複数の同一又は異なるカチオンからなるカチオン性の電荷によってバランスを保持されており、

R<sub>1</sub>及びR<sub>1</sub>'が同一又は異なってもよく、各々は水素、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖若しくは分岐鎖アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>、又はCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNであり、

R<sub>2</sub>及びR<sub>2</sub>'が同一又は異なってもよく、各々はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖若しくは分岐鎖アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル、CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、又はCH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>であり、

pが0、1、又は2である、

請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

増白剤上のアニオン性電荷が、Li、Na、K、Ca、Mg、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウム、又

50

は前記化合物の混合物からなる群から選択される、1つ又は複数の同一又は異なるカチオンからなるカチオン性の電荷によってバランスを保たれており、

$R_1$  及び  $R_1'$  が同一又は異なってもよく、各々は水素、メチル、エチル、 $n$ -メチルプロピル、 $n$ -メチルプロピル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $n$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 、又は  $CH_2CH_2CN$  であり、

$R_2$  及び  $R_2'$  が同一又は異なってもよく、各々はメチル、エチル、 $n$ -メチルプロピル、 $n$ -メチルプロピル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $n$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、又は  $CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$  であり、

$p$  が 0、1、又は 2 である、

請求項 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

増白剤上のアニオン性の電荷が、Na、K、及びトリエタノールアミン、又は前記化合物の混合物からなる群から選択される、1つ又は複数の同一又は異なるカチオンからなるカチオン性の電荷によってバランスを保たれており、

$R_1$  及び  $R_1'$  が同一又は異なってもよく、各々は水素、エチル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $n$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、又は  $CH_2CH_2CN$  であり、

$R_2$  及び  $R_2'$  が同一又は異なってもよく、各々はエチル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $n$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、又は  $CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$  であり、

、

$p$  が 2 である、

請求項 3 に記載の組成物。

20

【請求項 5】

2 価金属塩が塩化カルシウム又は塩化マグネシウム又は前記化合物の混合物である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

サイジング組成物中の 2 価金属塩の濃度が 5 ~ 50 g / l の間である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

サイジング組成物中の光学増白剤の濃度が 2 ~ 20 g / l の間である、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 8】

光学増白剤の調製中に形成される副生成物、並びに不凍剤、殺生物剤、消泡剤、ワックスエマルジョン、染料、無機塩、可溶化補助剤、防腐剤、錯化剤、増粘剤、表面サイズ剤、架橋剤、顔料、特殊樹脂である他の従来の紙添加剤をさらに含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

光学増白剤及び 2 価金属塩を、20 ~ 90 の間の温度で、あらかじめ作られたバインダーの水溶液に加える、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のサイジング組成物を調製する方法。

【請求項 10】

インクジェット印刷用の基材の光学増白、好ましくは紙の光学増白における、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のサイジング組成物の使用。

40

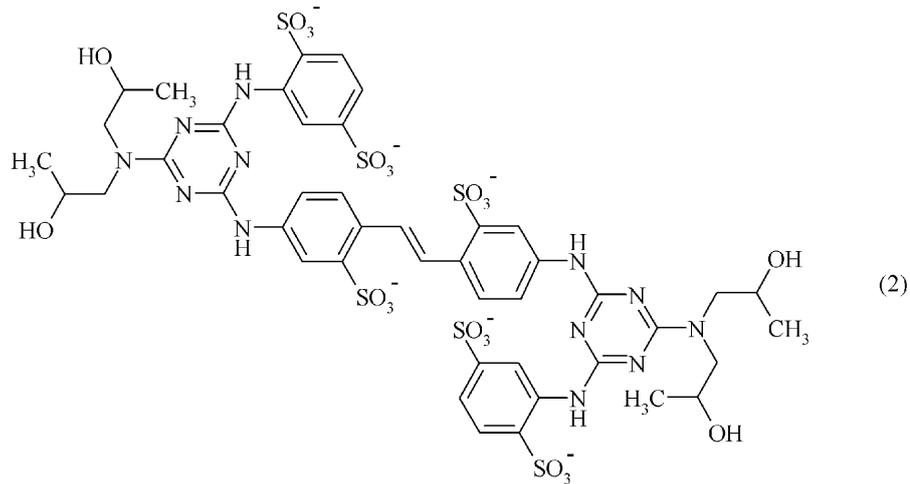
【請求項 11】

紙の表面が請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のサイジング組成物で処理されることを特徴とする、顔料インクジェット印刷に特に適した増白紙を調製する方法。

【請求項 12】

増白剤上のアニオン性電荷が 2 種又はそれを超える異なるカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式 (2) の化合物

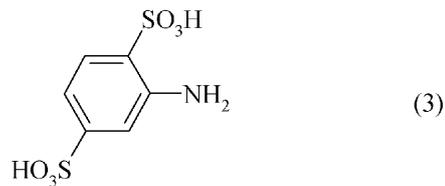
## 【化 3】



10

を調製する方法であって、シアヌル酸ハロゲン化物、好ましくは塩化シアヌルを  
a) 遊離酸、又は部分的若しくは完全な塩の形態である、式

## 【化 4】

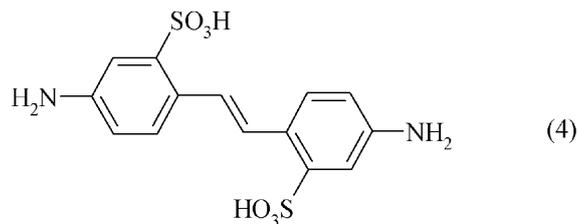


20

のアミン、

(b) 遊離酸、又は部分的若しくは完全な塩の形態である、式

## 【化 5】

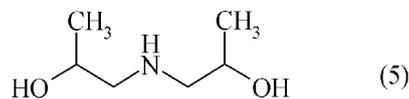


30

のジアミン、及び

c) 式

## 【化 6】



のジイソプロパノールアミン

と段階的に反応させることによる方法。

## 【請求項 13】

40

シアヌル酸ハロゲン化物の第 1 のハロゲンの置換が、0 ~ 20 の範囲の温度で、酸性から中性の pH 条件下、好ましくは 2 ~ 7 の pH 範囲で行われ、シアヌル酸ハロゲン化物の第 2 のハロゲンの置換が、20 ~ 60 の範囲の温度で、弱酸性から弱アルカリ性条件下、好ましくは 4 ~ 8 の範囲の pH で行われ、シアヌル酸ハロゲン化物の第 3 のハロゲンの置換が、60 ~ 102 の範囲の温度で、弱酸性からアルカリ性条件下、好ましくは 7 ~ 10 の範囲の pH で行われる、請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、高品質インクジェット印刷に適した基材の光学増白のための、ジアミノスチルベンの誘導体、バインダー、保護ポリマー、及び2価金属塩を含む改善された液体サイジング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷は近年、紙シート上にデータ及び画像を記録するための非常に重要な手段となっている。低コストであり、多色画像を容易に作り出すこと、及び比較的高速であることが、この技術の利点の一部である。しかし、インクジェット印刷は、短い乾燥時間、高い印刷濃度及び鮮明度、並びに色同士のにじみの低減といった要求を満たすために、基材に対して多大な要求を突きつける。さらに、基材は高い明度を有すべきである。例えば普通紙は、インクジェット印刷に使用される水性アニオン性色素又は顔料の吸収性が乏しく、相当な時間インクが紙の表面上にとどまり、これはインクの拡散を起こさせ印刷鮮明度が低くなる。高い印刷濃度及び鮮明度をもたらしながら短い乾燥時間を実現する1つの方法は、特別なシリカコート紙を使用することである。しかしそのような紙は製造にコストがかかる。

10

【0003】

米国特許第6,207,258号明細書(特許文献1)は、2価金属塩を含有する水性サイジング媒体で基材表面を処理することにより、顔料インクジェット印刷の品質を改善できることを開示することによって、この問題に対する部分的な解決策を提供する。塩化カルシウム及び塩化マグネシウムは好ましい2価金属塩である。サイジング媒体は、非コート紙の処理に使用される他の従来紙の紙添加剤も含有してもよい。従来紙の紙添加剤としては、紙の白色度を大幅に改善しそれによってインクジェット印刷と背景との間のコントラストを大幅に改善することが良く知られている、光学増白剤(OBA)が挙げられる。米国特許第6,207,258号明細書(特許文献1)は、本発明による光学増白剤の使用例は提示していない。

20

【0004】

国際公開第2007/044228号(特許文献2)は、アルケニル無水コハク酸サイズ剤及び/又はアルキルケテンダイマーサイズ剤を含み、金属塩を組み込む組成物を特許請求している。本発明による光学増白剤の使用には触れていない。

【0005】

国際公開第2008/048265号(特許文献3)は、リグノセルロース繊維から形成される基材を含む印刷用記録シートを特許請求しており、その少なくとも1つの面は水溶性2価金属塩で処理されている。この記録シートは、向上した画像の乾燥時間を示す。光学増白剤は、塩化カルシウム及び1つ又は複数のデンブンを含む、好ましい表面処理の任意選択の成分のリストに含まれている。本発明による光学増白剤の使用についての例は示されていない。

30

【0006】

国際公開第2007/053681号(特許文献4)は、インクジェット基材に塗布されると、印刷濃度、色同士のにじみ、印刷鮮明度、及び/又は画像の乾燥時間を改善する、サイジング組成物を記載している。このサイジング組成物は、少なくとも1つの顔料(好ましくは沈降炭酸カルシウム又は重質炭酸カルシウムのいずれか)、少なくとも1つのバインダー(その一例はデンブン及びポリビニルアルコールを含む多成分系である)、少なくとも1つの窒素含有有機種(好ましくはジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)のポリマー又はコポリマー)、及び少なくとも1つの無機塩を含む。サイジング組成物は、少なくとも1つの光学増白剤を含有してもよい。

40

【0007】

顔料インクジェット印刷用に意図した基材において塩化カルシウムなどの2価金属塩を使用する利点は、適合性の水溶性光学増白剤が入手できるようになって初めて完全に実現できる。しかし、水溶性光学増白剤は高カルシウム濃度において沈殿する傾向があることが良く知られている。(例えば、Tracing Technique in Geohydrology、50頁、Werner

50

Kass及びHorst Behrens著、Taylor & Francisより発行、1998年（非特許文献1）を参照のこと）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第6,207,258号明細書

【特許文献2】国際公開第2007/044228号

【特許文献3】国際公開第2008/048265号

【特許文献4】国際公開第2007/053681号

【特許文献5】国際公開第99/67463号

10

【特許文献6】米国特許第2007/0277950号明細書

【特許文献7】欧州特許第0,884,312号

【特許文献8】欧州特許第0,899,373号

【特許文献9】国際公開第02/055646号

【特許文献10】国際公開第2006/061399号

【特許文献11】国際公開第2007/017336号

【特許文献12】国際公開第02/060883号

【特許文献13】国際公開第02/077106号

【非特許文献】

【0009】

20

【非特許文献1】Tracing Technique in Geohydrology、50頁、Werner Kass及びHorst Behrens著、Taylor & Francisより発行、1998年

【非特許文献2】Handbook for Pulp & Paper Technologists、283~286頁、G. A. Smook著、第2版、Angus Wilde Publications、1992年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、2価金属塩を含有するサイジング組成物との良好な適合性を有する、改善された光学増白性組成物が求められている。

【課題を解決するための手段】

30

【0011】

驚くことに特定のポリマーが式(1)の光学増白剤と2価金属塩を含有するサイジング組成物との適合性を改善するのに効果的であることが今回分かった。当該ポリマーを以下保護ポリマーと示す。

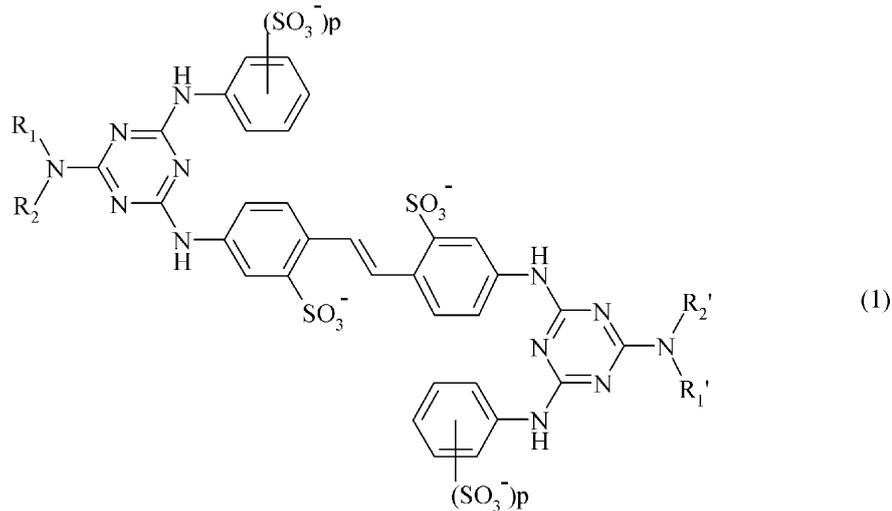
【0012】

したがって本発明は、基材、好ましくは紙を光学増白させるサイジング組成物を提供し、この組成物は特に顔料インクジェット印刷に適しており、

(a)少なくとも1つの式(1)の光学増白剤；

【0013】

## 【化 1】



10

20

30

40

50

(式中、

前記増白剤上のアニオン性電荷は、水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属、アンモニウム、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖アルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウム、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウム、又は前記化合物の混合物からなる群から選択される、1つ又は複数の同一又は異なるカチオンからなるカチオン性電荷によってバランスを保たれており、

$R_1$ 及び $R_1'$ は同一又は異なってもよく、各々は水素、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖アルキル、 $C_2 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル、 $CH_2CO_2^-$ 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 、又は $CH_2CH_2CN$ であり、

$R_2$ 及び $R_2'$ は同一又は異なってもよく、各々は $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖アルキル、 $C_2 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル、 $CH_2CO_2^-$ 、 $CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$ 、 $CH(CO_2^-)CH_2CH_2CO_2^-$ 、 $CH_2CH_2SO_3^-$ 、ベンジルであるか、又は

$R_1$ 及び $R_2$ 、及び/又は、 $R_1'$ 及び $R_2'$ は、隣接する窒素原子と一緒にしてモルホリン環を表し、

$p$ は0、1、又は2である)と；

(b)天然デンプン、酵素により修飾されたデンプン、及び化学的に修飾されたデンプンからなる群から選択される、少なくとも1つのバインダーと；

(c)塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、ギ酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、クエン酸カルシウム、クエン酸マグネシウム、グルコン酸カルシウム、グルコン酸マグネシウム、アスコルビン酸カルシウム、アスコルビン酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸水素カルシウム、亜硫酸水素マグネシウム、亜ジチオン酸カルシウム、亜ジチオン酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、チオ硫酸カルシウム、チオ硫酸マグネシウム、及び前記化合物の混合物からなる群から選択される、少なくとも1つの2価金属塩と；

(d)少なくとも1つの保護ポリマーであって、

(i)ポリエチレングリコール；

(ii)ポリビニルアルコール、又はポリビニルアルコールを含有するカルボン酸；

(iii)メタクリル酸のホモポリマー；

(iv)アクリル酸又はメタクリル酸と、アクリルアミド又はメタクリルアミドとのコポリマー；

(v)アクリルアミド又はメタクリルアミドと、ジアルルジメチルアンモニウムクロリド

とのカチオン性コポリマー；

(vi)式

$X - (OH)_{x_1}$  (Ia)

のオリゴヒドロキシアルカン(式中、Xは $x_1$ 個の $C_3 \sim 6$ アルカン基であり、 $x_1$ は3からX中の炭素数までの数である)、

又は式(Ia)のオリゴヒドロキシアルカンの混合物、

又は式(Ia)の1つ又は複数のオリゴヒドロキシアルカンと $C_2 \sim 3$ アルカンジオールとの混合物を、

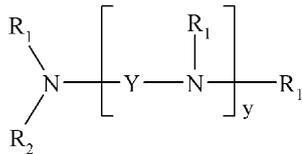
エピクロロヒドリンと共に、

式(Ia)のオリゴヒドロキシ- $C_3 \sim 6$ -アルカンの1モルごとに(2~ $2 \cdot x_1$ )モルのエピクロロヒドリンの比、さらに $C_2 \sim 3$ アルカンジオールの1モル当量ごとに1~4モルのエピクロロヒドリンの比で反応させて塩素末端付加物( $E_1$ )を得て、

( $E_1$ )を少なくとも1つの式

【0014】

【化2】



(II),

10

20

のアミノ化合物

(式中、

Yは $C_2 \sim 3$ アルキレンであり、

yは0から3の数であり、

$R_1$ は $C_1 \sim 3$ アルキル又は $C_2 \sim 3$ ヒドロキシアルキルであり、

$R_2$ はyが1~4の場合は $C_1 \sim 3$ アルキル又は $C_2 \sim 3$ ヒドロキシアルキルであり、yが0の場合は水素である)

と共に架橋、4級化反応により反応させることにより得られるポリカチオン性ポリ4級生成物；

であってもよい、少なくとも1つの保護ポリマーと；

(e)水と

を含む。

【発明を実施するための形態】

【0015】

ポリカチオン性ポリ4級生成物(vi)の生成において、任意選択により式N( $R_1$ )<sub>3</sub>の3級アミンによる連鎖停止、4級化反応を後に続けてもよい。

【0016】

pが1である光学増白剤において、 $SO_3^-$ 基は好ましくはフェニル基の4位である。pが2である光学増白剤において、 $SO_3^-$ 基は好ましくはフェニル基の2,5位である。

。

40

【0017】

ポリカチオン性ポリマー(vi)は、国際公開第99/67463号(特許文献5)においてより詳細に記載されている。

【0018】

式(1)の好ましい化合物は、

増白剤上のアニオン性電荷が、水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウム、又は前記化合物の混合物からなる群から選択される、1つ又は複数の同一又は異なるカチオンからなるカチオン性の電荷によってバランスを保たれており、

$R_1$ 及び $R_1'$ は同一又は異なってもよく、各々は水素、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分

50

岐鎖アルキル、 $C_2 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル、 $CH_2CO_2^-$ 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 、又は $CH_2CH_2CN$ であり、  
 $R_2$ 及び $R_2'$ は同一又は異なってもよく、各々は $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖アルキル、 $C_2 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル、 $CH_2CO_2^-$ 、 $CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$ 、 $CH(CO_2^-)CH_2CH_2CO_2^-$ であり、  
 $p$ は0、1、又は2である  
 化合物である。

## 【0019】

式(1)のより好ましい化合物は、  
 増白剤上のアニオン性電荷が、Li、Na、K、Ca、Mg、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウム、又は前記化合物の混合物からなる群から選択される、1つ又は複数の同一又は異なるカチオンからなるカチオン性の電荷によってバランスを保たれており、  
 $R_1$ 及び $R_1'$ は同一又は異なってもよく、各々は水素、メチル、エチル、 $n$ -メチルプロピル、 $i$ -メチルプロピル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $i$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 、又は $CH_2CH_2CN$ であり、  
 $R_2$ 及び $R_2'$ は同一又は異なってもよく、各々はメチル、エチル、 $n$ -メチルプロピル、 $i$ -メチルプロピル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $i$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、又は $CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$ であり、  
 $p$ は0、1、又は2である  
 化合物である。

10

20

## 【0020】

式(1)の特に好ましい化合物は、  
 増白剤上のアニオン性電荷が、Na、K、及びトリエタノールアミン、又は前記化合物の混合物からなる群から選択される、1つ又は複数の同一又は異なるカチオンからなるカチオン性の電荷によってバランスを保たれており、  
 $R_1$ 及び $R_1'$ は同一又は異なってもよく、各々は水素、エチル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $i$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、又は $CH_2CH_2CN$ であり、  
 $R_2$ 及び $R_2'$ は同一又は異なってもよく、各々はエチル、 $n$ -ヒドロキシエチル、 $i$ -ヒドロキシプロピル、 $CH_2CO_2^-$ 、又は $CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$ であり、  
 $p$ は2である  
 化合物である。

30

## 【0021】

サイジング組成物中の光学増白剤の濃度は、0.2~30g/lの間、好ましくは1~25g/lの間、最も好ましくは2~20g/lの間であってもよい。

## 【0022】

バインダーは、天然デンプン、酵素により修飾されたデンプン、及び化学的に修飾されたデンプンからなる群から選択される。修飾デンプンは、好ましくは酸化デンプン、ヒドロキシエチル化デンプン、又はアセチル化デンプンである。天然デンプンは、好ましくはアニオン性デンプン、カチオン性デンプン、又は両性デンプンである。デンプン源は任意のものであってもよいが、好ましくはデンプン源は、トウモロコシ、コムギ、ジャガイモ、コメ、タピオカ、又はサゴである。

40

## 【0023】

サイジング組成物中のバインダーの濃度は、1~30重量%の間、好ましくは2~20重量%の間、最も好ましくは5~15重量%の間であってもよい。

## 【0024】

より好ましい2価金属塩は、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、チオ硫酸カルシウム、又はチオ硫酸マグネシウム、又は前記化合物の混合物からなる群から選択される。

50

## 【0025】

特に好ましい2価金属塩は、塩化カルシウム又は塩化マグネシウム又は前記化合物の混合物からなる群から選択される。

## 【0026】

サイジング組成物中の2価金属塩の濃度は、1～100g/lの間、好ましくは2～75g/lの間、最も好ましくは5～50g/lの間であってもよい。

## 【0027】

2価金属塩が1つ又は複数のカルシウム塩及び1つ又は複数のマグネシウム塩の混合物である場合、カルシウム塩の量は0.1～99.9%の範囲であってもよい。

## 【0028】

成分(d)として使用することができるポリエチレングリコールは、100～8000の範囲、好ましくは200～6000の範囲、最も好ましくは300～4500の範囲の平均分子量を有する。成分(d)として使用される場合、ポリエチレングリコール対成分(a)の重量比は、0.04：1～5：1の間、好ましくは0.05：1～2：1の間、最も好ましくは0.1：1～1：1の間であってもよい。

10

## 【0029】

成分(d)として使用することができるポリビニルアルコールは、20の4%水溶液において、60%以上の加水分解度及び2～40mPa・sの間のブルックフィールド粘度を有する。好ましくは、加水分解度は70%～95%の間であり、ブルックフィールド粘度は2～20mPa・sの間である(20の4%水溶液)。最も好ましくは、加水分解度は80%～90%の間であり、ブルックフィールド粘度は2～20mPa・sの間である(20の4%水溶液)。成分(d)として使用される場合、ポリビニルアルコール対成分(a)の重量比は、0.01：1～2：1の間、好ましくは0.02：1～1：1の間、最も好ましくは0.03：1～0.5：1の間であってもよい。

20

## 【0030】

成分(d)として使用することができる、ポリビニルアルコールを含有するカルボン酸は、20の4%水溶液において、60%以上の加水分解度及び2～40mPa・sの間のブルックフィールド粘度を有する。好ましくは加水分解度は70%～95%の間であり、ブルックフィールド粘度は2～35mPa・sの間である(20の4%水溶液)。最も好ましくは、加水分解度は70～90%の間であり、ブルックフィールド粘度は2～30mPa・sの間である(20の4%水溶液)。成分(d)として使用される場合、ポリビニルアルコールを含有するカルボン酸対成分(a)の重量比は、0.01：1～2：1の間、好ましくは0.02：1～1：1の間、最も好ましくは0.03：1～0.5：1の間であってもよい。

30

## 【0031】

成分(d)として使用することができるメタクリル酸のポリマーは、20の7～8%水溶液において、100～40000mPa・sの間のブルックフィールド粘度を有する。ポリマーは任意選択により、その部分的又は完全な塩の形態で使用できる。好ましい塩は、Na、K、Ca、Mg、アンモニウム、又は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウムである。好ましくは粘度は1000～30000mPa・sの間である(20の7～8%水溶液)。最も好ましくは、粘度は5000～20000mPa・sの間である(20の7～8%水溶液)。成分(d)として使用される場合、メタクリル酸のポリマー対成分(a)の重量比は、0.0001：1～2：1の間、好ましくは0.001：1～1：1の間、最も好ましくは0.002：1～0.5：1の間であってもよい。

40

## 【0032】

成分(d)として使用することができる、アクリル酸とアクリルアミドとのコポリマーは、20の0.1%水溶液において、1～100mPa・sの間のブルックフィールド粘度を有する。コポリマーは、ブロックコポリマー又は架橋コポリマーのいずれかであってもよい。コポリマーは任意選択により、その部分的又は完全な塩の形態で使用できる。

50

好ましい塩は、Na、K、Ca、Mg、アンモニウム、又は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウムである。好ましくは粘度は1～80 mPa・sの間である(20の0.1%水溶液)。最も好ましくは、粘度は1～50 mPa・sの間である(20の0.1%水溶液)。成分(d)として使用される場合、アクリル酸又はメタクリル酸とアクリルアミド又はメタクリルアミドとのコポリマー対成分(a)の重量比は、0.001:1～1:1、好ましくは0.002:1～0.8:1の間、最も好ましくは0.005:1～0.5:1の間であつてもよい。

【0033】

成分(d)として使用することができる、メタクリル酸とメタクリルアミドとのコポリマーは、20の8%水溶液において、1～100000 mPa・sの間のブルックフィールド粘度を有する。コポリマーは、ブロックコポリマー又は架橋コポリマーのいずれかであつてもよい。コポリマーは任意選択により、その部分的又は完全な塩の形態で使用できる。好ましい塩は、Na、K、Ca、Mg、アンモニウム、又は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基で一置換、二置換、若しくは三置換されたアンモニウムである。好ましくは粘度は10000～80000 mPa・sの間である(20の8%水溶液)。最も好ましくは、粘度は40000～50000 mPa・sの間である(20の8%水溶液)。成分(d)として使用される場合、メタクリル酸とメタクリルアミドとのコポリマー対成分(a)の重量比は、0.001:1～1:1、好ましくは0.002:1～0.8:1の間、最も好ましくは0.005:1～0.5:1の間であつてもよい。

10

20

【0034】

成分(d)として使用することができる、アクリルアミド又はメタクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウムクロリドとのカチオン性コポリマーは、20の10%水溶液において、100～40000 mPa・sの間のブルックフィールド粘度を有する。コポリマーは、ブロックコポリマー又は架橋コポリマーのいずれかであつてもよい。好ましくは粘度は500～30000 mPa・sの間である(20の10%水溶液)。最も好ましくは、粘度は90000～250000 mPa・sの間である(20の10%水溶液)。成分(d)として使用される場合、アクリルアミド又はメタクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウムクロリドとのカチオン性コポリマー対成分(a)の重量比は、0.001:1～1:1、好ましくは0.005:1～0.8:1の間、最も好ましくは0.01:1～0.5:1の間であつてもよい。

30

【0035】

成分(d)として使用することができる他のカチオン性ポリマーは、国際公開第99/67463号(特許文献5)に完全に記載されている(特に請求項4に記載のもの)。カチオン性ポリマーの調製方法は、オリゴヒドロキシアルカンをエピクロロヒドリンと反応させて塩素末端付加物を得て、次いでこれを少なくとも1つの脂肪族モノアミン又はオリゴアミンと反応させて、任意選択により架橋された、4級化ポリマーを得ることを特徴とする。成分(d)として使用される場合、カチオン性ポリマー対成分(a)の重量比は、0.04:1～15:1の間、好ましくは0.1:1～10:1の間であつてもよい。

40

【0036】

サイジング組成物のpH値は、典型的には5～13、好ましくは6～11の範囲である。

【0037】

1つ又は複数の光学増白剤、1つ又は複数のバインダー、1つ又は複数の2価金属塩、1つ又は複数の保護ポリマー、及び水に加えて、サイジング組成物は光学増白剤の調製中に形成される副生成物並びに他の従来の紙添加剤を含有してもよい。そのような添加剤の例は、不凍剤、殺生物剤、消泡剤、ワックスエマルジョン、染料、無機塩、可溶化補助剤、防腐剤、錯化剤、増粘剤、表面サイズ剤、架橋剤、顔料、特殊樹脂などである。

【0038】

50

サイジング組成物は、光学増白剤、保護ポリマー、及び2価金属塩を、20 ~ 90の間の温度で、あらかじめ作られたバインダーの水溶液に加えることにより調製される。

【0039】

本発明の好ましい態様において、最初に保護ポリマーを光学増白剤の水溶液と共に調合する。次いで保護増白剤配合物を、50 ~ 70の間の温度で2価金属塩及びバインダーの水溶液に加える。

【0040】

サイジング組成物は、当技術分野で既知の任意の表面処理法によって、紙基材の表面に塗工してもよい。塗工方法の例としては、サイズプレス塗工、カレンダーサイズ塗工、タブサイジング、コーティング塗工、及びスプレー塗工が挙げられる（例えばHandbook for Pulp & Paper Technologists、283~286頁、G. A. Smook著、第2版、Angus Wilde Publications、1992年（非特許文献2）、及び米国特許第2007/0277950号（特許文献6）を参照のこと）。好ましい塗工の方法は、パドルサイズプレスなどのサイズプレスである。あらかじめ作られた紙のシートを、サイジング組成物に浸した2本ロールニップに通す。紙は組成物の一部を吸収し、残りはニップで除去される。

10

【0041】

紙基材は、任意の繊維性植物から調達することができるセルロース繊維のウェブを含有する。好ましくは、セルロース繊維は硬材及び/又は軟材から調達される。繊維は、未使用繊維若しくは再生繊維、又は未使用繊維及び再生繊維の任意の組み合わせであってもよい。

20

【0042】

紙基材中に含有されるセルロース繊維は、例えばHandbook for Pulp & Paper Technologists、G. A. Smook著、第2版、Angus Wilde Publications、1992年（非特許文献2）のそれぞれ13章及び15章に記載のように、物理的及び/又は化学的方法によって改変されていてもよい。セルロース繊維の化学的改変の一例は、例えば欧州特許第0,884,312号明細書（特許文献7）、欧州特許第0,899,373（特許文献8）号明細書、国際公開第02/055646号（特許文献9）、国際公開第2006/061399号（特許文献10）、及び国際公開第2007/017336号（特許文献11）に記載のように、光学増白剤を添加することである。

【0043】

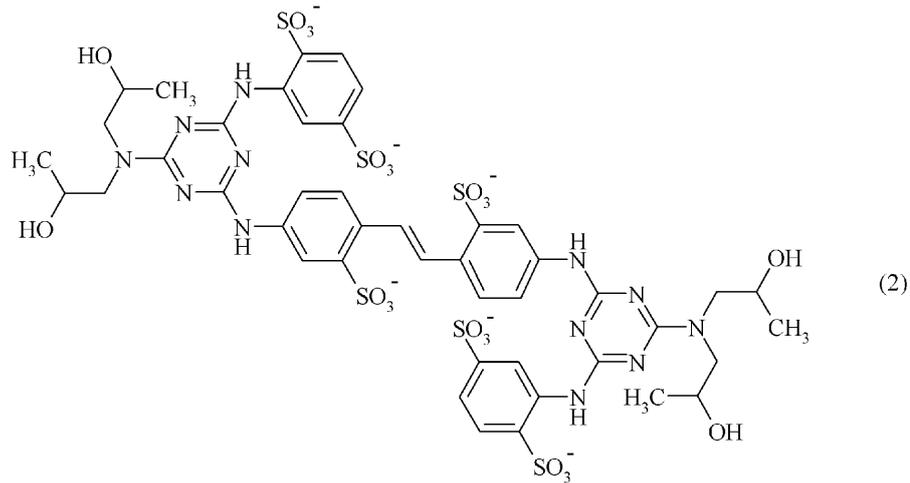
式(1)の特に好ましい光学増白剤の一例は、式(2)によって表される。増白剤上のアニオン性電荷が6個の同一のナトリウムカチオンからなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式(2)の化合物の調製は、国際公開第02/060883号（特許文献12）及び国際公開第02/077106号（特許文献13）において以前に記載されている。増白剤上のアニオン性電荷が2種又はそれを超える異なるカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式(2)の化合物の調製については、例は示していない。したがって本発明は、増白剤上のアニオン性電荷が2種又はそれを超える異なるカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式(2)の化合物を調製する方法であって、異なる無機又は有機塩基を3段階の反応中又は反応後に同時に又は互いに別々に使用することを特徴とする方法も提供する。

30

40

【0044】

## 【化3】



10

## 【0045】

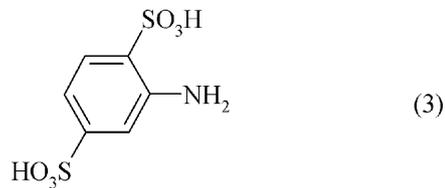
したがって、増白剤上のアニオン性電荷が2種又はそれを超える異なるカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式(2)の化合物は、シアヌル酸ハロゲン化物を

a) 遊離酸、又は部分的若しくは完全な塩の形態である、式

## 【0046】

20

## 【化4】



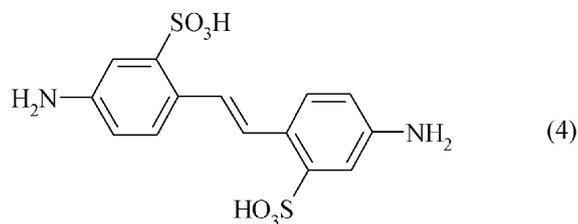
のアミン、

(b) 遊離酸、又は部分的若しくは完全な塩の形態である、式

## 【0047】

30

## 【化5】



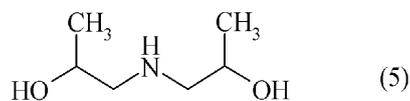
のジアミン、及び

c) 式

## 【0048】

40

## 【化6】



のジイソプロパノールアミン

と段階的に反応させることにより調製される。シアヌル酸ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、又は臭化物を使用することができる。塩化シアヌルが好ましい。

## 【0049】

シアヌル酸ハロゲン化物を水中に懸濁させて各反応を水性媒体中で行うか、又はシアヌル酸ハロゲン化物をアセトンなどの溶媒中に溶解させて各反応を水性/有機媒体中で行っ

50

てもよい。各アミンは溶解させずに導入するか、又は水溶液若しくは懸濁液の形態で導入してもよい。アミンは任意の順番で反応させることができるが、芳香族アミンを最初に反応させるのが好ましい。各アミンは化学量論的に、又は過剰量で反応させてもよい。典型的には、芳香族アミンは化学量論的に又はわずかに過剰量で反応させる。一般にジイソプロパノールアミンは化学量論よりも5～30%過剰に使用される。

【0050】

シアヌル酸ハロゲン化物の第1のハロゲンの置換については、0～20の範囲の温度で、酸性から中性のpH条件下、好ましくは2～7のpH範囲で行うのが好ましい。シアヌル酸ハロゲン化物の第2のハロゲンの置換については、20～60の範囲の温度で、弱酸性から弱アルカリ性条件下、好ましくは4～8の範囲のpHで行うのが好ましい。シアヌル酸ハロゲン化物の第3のハロゲンの置換については、60～102の範囲の温度で、弱酸性からアルカリ性条件下、好ましくは7～10の範囲のpHで行うのが好ましい。

10

【0051】

各反応のpHは一般に適切な塩基を加えることにより制御され、塩基の選択は所望の生成物の組成によって決定される。好ましい塩基は、例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム）の水酸化物、炭酸塩、若しくは重炭酸塩、又は脂肪族3級アミン（例えばトリエタノールアミン若しくはトリスプロパノールアミン）である。2種以上の異なる塩基の組み合わせを使用する場合、塩基は任意の順番で、又は同時に加えてもよい。

20

【0052】

酸を用いて反応のpHを調整する必要がある場合、使用することができる酸の例としては、塩酸、硫酸、ギ酸、及び酢酸が挙げられる。

【0053】

1つ又は複数の一般式(1)の化合物を含有する水溶液は、膜ろ過によって又は一連の沈殿に続いて適切な塩基を用いて溶解させることによって、任意選択により脱塩してもよい。

【0054】

好ましい膜ろ過法は、例えばポリスルホン、フッ化ポリビニリデン、酢酸セルロース、又は薄膜を用いた限外ろ過法である。

30

【実施例】

【0055】

以下の例は、本発明をさらに詳細に実証することになる。別段示されない限り、「部」は「重量部」を意味し、「%」は「重量%」を意味する。

【0056】

調製例1

段階1：31.4部のアニリン-2,5-ジスルホン酸ナトリウム塩を150部の水に加え、およそ25及びおよそ8～9のpH値であるおよそ30%の水酸化ナトリウム溶液を用いて溶解させる。得られる溶液をおよそ30分間にわたって、30部の水、70部の氷、及び0.1部の消泡剤に分散させた18.8部の塩化シアヌルに加える。氷/水浴を用いて、必要であれば氷を反応混合物に加えることにより、温度を5未満に保つ。およそ20%の炭酸ナトリウム溶液を用いて、pHをおよそ4～5に維持する。添加の最後に、およそ20%の炭酸ナトリウム溶液を用いてpHをおよそ6に上昇させ、反応が完了するまで(3～4時間)およそ0～5で攪拌を続ける。

40

段階2：8.8部の重炭酸ナトリウムを反応混合物に加える。およそ45～50及びおよそ8～9のpH値であるおよそ30%の水酸化ナトリウム溶液を用いて、窒素下で18.5部の4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸を80部の水に溶解させることによって得られる水溶液を、反応混合物中に滴下する。得られる混合物を反応が完了するまで(3～4時間)およそ45～50で加熱する。

段階3：次いで17.7部のジイソプロパノールアミンを加え、温度をおよそ85～90

50

まで徐々に上昇させ、およそ30%の水酸化カリウム溶液を用いてpHを8~9に保ちながら、反応が完了するまで(2~3時間)この温度で維持する。次いで温度を50まで低下させ、反応混合物をろ過し室温まで冷却する。増白剤上のアニオン性電荷がナトリウム及びカリウムカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれており、ナトリウムカチオンが4.5~5.5の範囲であり、カリウムカチオンが0.5~1.5の範囲である、式(2)の化合物の水溶液が得られるような濃度に溶液を調整する(0.125mol/kg、およそ18.0%)。

【0057】

調製例2

増白剤上のアニオン性電荷がナトリウム及びカリウムカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれており、ナトリウムカチオンが0~2.5の範囲であり、カリウムカチオンが3.5~6の範囲である、式(2)の化合物の水溶液(0.125mol/kg、およそ18.8%)が、例1と同様の手順に従って得られるが、およそ30%の水酸化カリウム及びおよそ20%の炭酸カリウム溶液を、およそ30%の水酸化ナトリウム及びおよそ20%の炭酸ナトリウム溶液の代わりに段階1及び2において使用し、10部の重炭酸カリウムを8.8部の重炭酸ナトリウムの代わりに段階2において使用する点のみが異なる。

【0058】

調製例1a

- 調製例1に従って調製された式(2)の化合物を含有する水溶液と、
- 85%の加水分解度及び3.4~4.0mPa・sのブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールと、
- 水と

を、90~95まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液1aを生成させる。

調製例1に従って調製された式(2)の化合物を0.125mol/kgの濃度で含み、85%の加水分解度及び3.4~4.0mPa・sのブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールを2.5%含む、最終的な水溶液1aを得るために、各成分の部を選択する。溶液1aのpHは8~9の範囲である。

【0059】

調製例1b

- 調製例1に従って調製された式(2)の化合物を含有する水溶液と、
- 平均分子量が1500であるポリエチレングリコールと、
- 水と

を、90~95まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液1bを生成させる。

調製例1に従って調製された式(2)の化合物を0.125mol/kgの濃度で含み、平均分子量が1500であるポリエチレングリコールを5%含む、最終的な水溶液1bを得るために、各成分の部を選択する。溶液1bのpHは8~9の範囲である。

【0060】

調製例2a

- 調製例2に従って調製された式(2)の化合物を含有する水溶液と、
- 85%の加水分解度及び3.4~4.0mPa・sのブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールと、
- 水と

を、90~95まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液2aを生成させる。

調製例2に従って調製された式(2)の化合物を0.125mol/kgの濃度で含み、85%の加水分解度及び3.4~4.0mPa・sのブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールを2.5%含む、最終的な水溶液2aを得るために、各成分の部を選

10

20

30

40

50

択する。溶液 2 a の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

【 0 0 6 1 】

調製例 2 b

- 調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を含有する水溶液と、
- 平均分子量が 1 5 0 0 であるポリエチレングリコールと、
- 水と

を、90 ~ 95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 2 b を生成させる。

調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を 0 . 1 2 5 m o l / k g の濃度で含み、平均分子量が 1 5 0 0 であるポリエチレングリコールを 5 % 含む、最終的な水溶液 2 b を得るために、各成分の部を選択する。溶液 2 b の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

【 0 0 6 2 】

調製例 2 c

- 調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を含有する水溶液と、
- 2 0 の 4 % 水溶液において 8 5 % ~ 9 0 % の間の加水分解度及び 2 0 ~ 3 0 m P a . s の間のブルックフィールド粘度を有する、ポリビニルアルコールを含有するカルボン酸と、
- 水と

を、90 ~ 95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 2 c を生成させる。

調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を 0 . 1 2 5 m o l / k g の濃度で含み、2 0 の 4 % 水溶液において 8 5 % ~ 9 0 % の間の加水分解度及び 2 0 ~ 3 0 m P a . s の間のブルックフィールド粘度を有する、ポリビニルアルコールを含有するカルボン酸を 2 . 5 % 含む、最終的な水溶液 2 c を得るために、各成分の部を選択する。溶液 2 c の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

【 0 0 6 3 】

調製例 2 d

- 調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を含有する水溶液と、
- 2 0 の 0 . 1 % 水溶液において 2 ~ 3 m P a . s の間のブルックフィールド粘度を有するポリ ( アクリルアミド - c o - アクリル酸 ) と、
- 水と

を、90 ~ 95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 2 d を生成させる。

調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を 0 . 1 2 5 m o l / k g の濃度で含み、2 0 の 0 . 1 % 水溶液において 2 ~ 3 m P a . s の間のブルックフィールド粘度を有するポリ ( アクリルアミド - c o - アクリル酸 ) を 0 . 5 % 含む、最終的な水溶液 2 d を得るために、各成分の部を選択する。溶液 2 d の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

【 0 0 6 4 】

調製例 2 e

- 調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を含有する水溶液と、
- 2 0 の 1 0 % 水溶液において 9 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 m P a . s の間のブルックフィールド粘度を有するポリ ( アクリルアミド - c o - ジアリルジメチルアンモニウムクロリド ) の 1 0 w t % 水溶液と、
- 水と

を、90 ~ 95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 2 e を生成させる。

調製例 2 に従って調製された式 ( 2 ) の化合物を 0 . 1 2 5 m o l / k g の濃度で含み、2 0 の 1 0 % 水溶液において 9 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 m P a . s の間のブルックフィールド粘度を有するポリ ( アクリルアミド - c o - ジアリルジメチルアンモニウムクロリド ) の 1 0 w t % 水溶液を 1 0 % 含む、最終的な水溶液 2 e を得るために、各成分の部を選択

10

20

30

40

50

する。溶液 2 e の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

【 0 0 6 5 】

#### 調製例 3

ポリメタクリル酸アンモニウム塩ポリマーの調製：0.3部のラジカル開始剤 V a z o 6 8 を、1.73部のメタクリル酸及び2000部の脱塩水と混合する。混合物を攪拌し、窒素下で1時間にわたって74~76 まで加熱する。74~76 で10分後、攪拌を停止し、混合物を74~76 で16時間放置する。300部の脱塩水を加え、温度を35 まで低下させる。次いで1.78部のアンモニア液をゆっくりと加え、得られる混合物を35~40 で6時間維持する。攪拌を再開し、35~40 でさらに1時間維持する。次いでアンモニア液の添加によりpHをおよそ9.0~11.0に調整し、水の添加により粘度を5000~20000 m P a . s に調整する。

このように生成される水溶液(3000部)は、およそ225部のポリメタクリル酸アンモニウム塩を含有する。

【 0 0 6 6 】

#### 調製例 3 a

- 調製例 2 に従って調製された式(2)の化合物を含有する水溶液と、
- 調製例 3 に従って調製され5000~20000 m P a . s の粘度を有するポリメタクリル酸アンモニウム塩を含有する水溶液と、
- 水と

を、90~95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 3 a を生成させる。

調製例 2 に従って調製された式(2)の化合物を0.125 m o l / k g の濃度で含み、調製例 3 に従って調製され5000~20000 m P a . s の粘度を有するポリメタクリル酸アンモニウム塩を含有する水溶液を2.5%含む、最終的な水溶液 3 a を得るために、各成分の部を選択する。溶液 3 a の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

【 0 0 6 7 】

#### 調製例 4 a

- 式(6)の化合物を含有する水溶液と、
- 85%の加水分解度及び3.4~4.0 m P a . s のブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールと、
- 水と

を、90~95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 4 a を生成させる。

式(6)の化合物を0.125 m o l / k g の濃度で含み、85%の加水分解度及び3.4~4.0 m P a . s のブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールを2.5%含む、最終的な水溶液 4 a を得るために、各成分の部を選択する。溶液 4 a の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

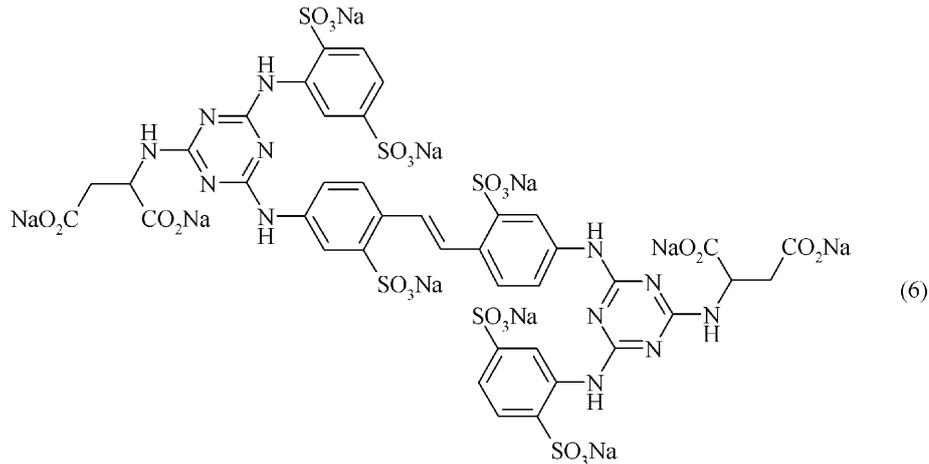
【 0 0 6 8 】

10

20

30

## 【化 7】



10

## 【 0 0 6 9 】

## 調製例 4 b

- 式(6)の化合物を含有する水溶液と、
- 平均分子量が1500であるポリエチレングリコールと、
- 水と

を、90~95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 4 b を生成させる。

式(6)の化合物を0.125 mol/kgの濃度で含み、平均分子量が1500であるポリエチレングリコールを5%含む、最終的な水溶液 4 b を得るために、各成分の部を選択する。溶液 4 b の pH は 8~9 の範囲である。

20

## 【 0 0 7 0 】

## 調製例 5

カチオン性ポリマー(国際公開第99/67463号(特許文献5)の例1)の調製: 109.2部のソルビトールを、55.2部のグリセリンと混合し、100 まで加熱して溶液を得る。1部の三フッ化ホウ素エーテル錯体を加え、混合物を攪拌し70 まで冷却する。1時間にわたって70~80 で冷却しながら、333部のエピクロロヒドリンを滴下して加える。反応混合物を20 まで冷却し、135部の60%ジエチルアミン水溶液を加え、反応混合物をゆっくりと90 まで加熱し、その温度で1時間保つ。次いで反応混合物を50 まで冷却し、150部の30%水酸化ナトリウム及び100部の水を加える。混合物を50~60 で保ち、混合物は重合するにつれてゆっくりと粘度が増す。この時間内に、粘度が増加するので追加の水(275部)を加える。最後に、反応混合物の粘度が1000 cPに到達すれば、20部のギ酸を加えてpHを4にすることにより反応を停止させる。このように形成される水溶液(1178部)は578部のカチオン性ポリマーを含有する。

30

## 【 0 0 7 1 】

## 調製例 5 a

55.5部の式(6)の光学増白剤の水溶液300部を、調製例5に従って調製された343部のカチオン性ポリマーを含有する700部の攪拌溶液に、50 で徐々に加える。このようにして生成される溶液は、5.55%の光学増白剤(0.037 mol/kg)及び34.3%のカチオン性ポリマーを含有する。

40

## 【 0 0 7 2 】

## 調製例 6 a

- 式(7)の化合物を含有する水溶液と、
- 平均分子量が1500であるポリエチレングリコールと、
- 水と

を、90~95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が

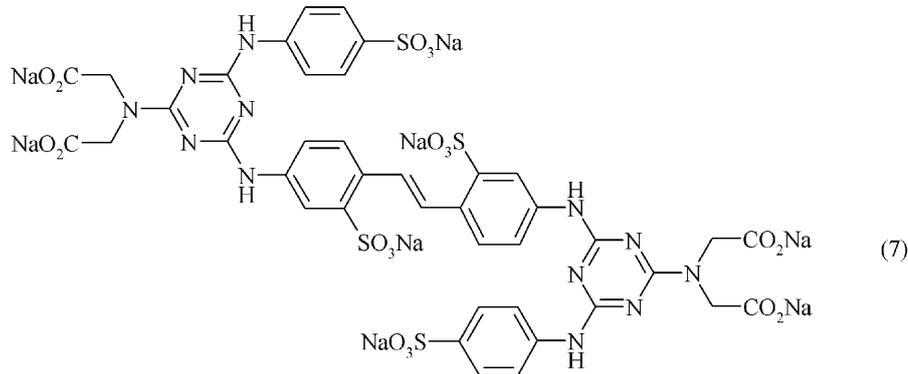
50

得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 6 a を生成させる。

式 (7) の化合物を 0.178 mol/kg の濃度で含み、平均分子量が 1500 であるポリエチレングリコールを 5% 含む、最終的な水溶液 6 a を得るために、各成分の部を選択する。溶液 6 a の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

【0073】

【化 8】



10

【0074】

調製例 7

ポリ(メタクリルアミド - co - メタクリル酸)の調製: 0.15 部のラジカル開始剤 Vazo 68 を、43.25 部のメタクリル酸、43.18 部のメタクリルアミド、及び 1000 部の脱塩水と混合する。混合物を攪拌し、窒素下で 1 時間にわたって 74 ~ 76 まで加熱する。74 ~ 76 で 10 分後、攪拌を停止し、混合物を 74 ~ 76 で 16 時間放置する。45.6 部の水酸化ナトリウム水溶液 (33%) を加え、攪拌を再開し、温度を室温まで低下させる。最終生成物の pH はおよそ 7.0 ~ 8.0 であり、粘度はおよそ 40000 ~ 50000 mPa.s である。このように生成される水溶液 (1132 部) は、およそ 90 部のポリ(メタクリルアミド - co - メタクリル酸)をそのナトリウム塩として含有する。

20

【0075】

調製例 7 a

- 調製例 2 に従って調製された式 (2) の化合物を含有する水溶液と、
- 調製例 7 に従って調製され 20 の 8% 水溶液において 40000 ~ 50000 mPa.s の間のブルックフィールド粘度を有するポリ(メタクリルアミド - co - メタクリル酸)と、
- 水と

30

を、90 ~ 95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 7 a を生成させる。

調製例 2 に従って調製された式 (2) の化合物を 0.125 mol/kg の濃度で含み、調製例 7 に従って調製され 20 の 8% 水溶液において 40000 ~ 50000 mPa.s の間のブルックフィールド粘度を有するポリ(メタクリルアミド - co - メタクリル酸)溶液を 25% 含む、最終的な水溶液 7 a を得るために、各成分の部を選択する。溶液 7 a の pH は 8 ~ 9 の範囲である。

40

【0076】

調製例 7 b

- 式 (8) の化合物を含有する水溶液と、
- 調製例 7 に従って調製され 20 の 8% 水溶液において 40000 ~ 50000 mPa.s の間のブルックフィールド粘度を有するポリ(メタクリルアミド - co - メタクリル酸)と、
- 水と

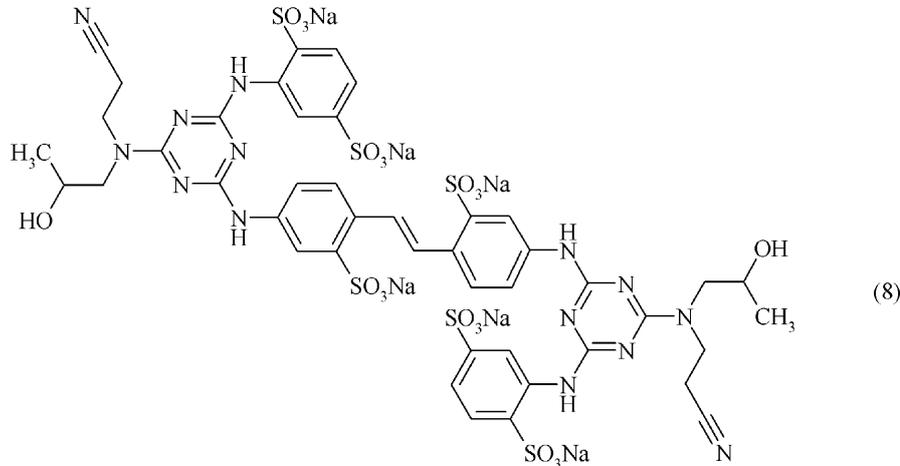
を、90 ~ 95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液 7 b を生成させる。

50

式(8)の化合物を0.125 mol/kgの濃度で含み、調製例7に従って調製され20の8%水溶液において40000~50000 mPa.sの間のブルックフィールド粘度を有するポリ(メタクリルアミド-co-メタクリル酸)溶液を25%含む、最終的な水溶液2dを得るために、各成分の部を選択する。溶液7bのpHは8~9の範囲である。

【0077】

【化9】



10

20

【0078】

調製例7c

- 式(8)の化合物を含有する水溶液と、
- 85%の加水分解度及び3.4~4.0 mPa.sのブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールと、
- 水と

を、90~95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液7cを生成させる。

式(8)の化合物を0.125 mol/kgの濃度で含み、85%の加水分解度及び3.4~4.0 mPa.sのブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールを2.5%含む、最終的な水溶液7cを得るために、各成分の部を選択する。溶液7cのpHは8~9の範囲である。

30

【0079】

調製例7d

- 式(8)の化合物を含有する水溶液と、
- 20の0.1%水溶液において2~3 mPa.sの間のブルックフィールド粘度を有するポリ(アクリルアミド-co-アクリル酸)と、
- 水と

を、90~95 まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液7dを生成させる。

式(8)の化合物を0.125 mol/kgの濃度で含み、20の0.1%水溶液において2~3 mPa.sの間のブルックフィールド粘度を有するポリ(アクリルアミド-co-アクリル酸)を0.5%含む、最終的な水溶液7dを得るために、各成分の部を選択する。溶液7dのpHは8~9の範囲である。

40

【0080】

調製例8

増白剤上のアニオン性電荷がナトリウムカチオンのみからなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式(2)の化合物の水溶液(0.150 mol/kg、およそ21.4%)が、調製例1と同様の手順に従って得られるが、およそ30%の水酸化ナトリウムを、およそ30%の水酸化カリウムの代わりに段階3において使用する点と、段階

50

3の最後でより少量の水を加える点のみが異なる。この手順に従って得られる光学増白剤水溶液のpHは8~9の範囲である。

【0081】

調製例8a

- 調製例8に従って調製された式(2)の化合物を含有する水溶液と、
- 85%の加水分解度及び3.4~4.0mPa・sのブルックフィールド粘度を有するポリビニルアルコールと、
- 水と

を、90~95℃まで加熱しながら、室温まで冷却した後に安定のままである透明溶液が得られるまで、互いに攪拌することにより、光学増白剤溶液8aを生成させる。

調製例8に従って調製された式(2)の化合物を0.125mol/kgの濃度で含み、85%の加水分解度及び3.4~4.0mPa・sのブルックフィールド粘度を有する2.5重量%(最終的な光学増白剤水溶液の総重量を基準とする)のポリビニルアルコールを含む、最終的な水溶液8aを得るために、各成分の部を選択する。この手順に従って得られる最終的な光学増白剤水溶液8aのpHは8~9の範囲である。

【0082】

比較例1(保護ポリマーなし)

増白剤上のアニオン性電荷がナトリウム及びカリウムカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれており、ナトリウムカチオンは4.5~5.5の範囲であり、カリウムカチオンは0.5~1.5の範囲である、式(2)の化合物を含有する比較の光学増白剤溶液1を、調製例1に従って0.125mol/kgの濃度及び8~9の範囲のpHで調製する。

【0083】

比較例2(保護ポリマーなし)

増白剤上のアニオン性電荷がナトリウム及びカリウムカチオンの混合物からなるカチオン性電荷によってバランスを保たれており、ナトリウムカチオンは0~2.5の範囲であり、カリウムカチオンは3.5~6の範囲である、式(2)の化合物を含有する比較の光学増白剤溶液2を、調製例2に従って0.125mol/kgの濃度及び8~9の範囲のpHで調製する。

【0084】

比較例4(保護ポリマーなし)

式(6)の化合物を含有する比較の光学増白剤溶液4を、水を添加することにより0.125mol/kgの濃度に調整する。

【0085】

比較例6(保護ポリマーなし)

式(7)の化合物を含有する比較の光学増白剤溶液6を、水を添加することにより0.178mol/kgの濃度に調整する。

【0086】

比較例7(保護ポリマーなし)

式(8)の化合物を含有する比較の光学増白剤溶液7を、水を添加することにより0.125mol/kgの濃度に調整する。

【0087】

比較例8b(保護ポリマーなし)

増白剤上のアニオン性電荷がナトリウムカチオンのみからなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式(2)の化合物を含有する比較の光学増白剤溶液8bは、増白剤上のアニオン性電荷がナトリウムカチオンのみからなるカチオン性電荷によってバランスを保たれている、式(2)の化合物の最終濃度が0.125mol/kgであるような割合で、適量の水を調製例8に従って調製された光学増白剤水溶液に加えることにより調製される。この手順に従って得られる最終的な光学増白剤水溶液8bのpHは、8~9の範囲である。

10

20

30

40

50

## 【0088】

塗工例 1 a ~ b、2 a ~ e、及び 3 a

調製例 1 a ~ b、2 a ~ e、及び 3 a に従って調製される水溶液を、0 ~ 80 g / l の濃度の範囲で、塩化カルシウム (35 g / l) 及びアニオン性デンプン (50 g / l) (Penford Starch 260) の 60 の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の 75 g / m<sup>2</sup> AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で 70 にて 5 分間乾燥させる。

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 1 に示す。

10

## 【0089】

比較塗工例 1 及び 2

比較例 1 及び 2 に従って調製される水溶液を、0 ~ 80 g / l の濃度の範囲で、塩化カルシウム (35 g / l) 及びアニオン性デンプン (50 g / l) (Penford Starch 260) の 60 の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の 75 g / m<sup>2</sup> AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で 70 にて 5 分間乾燥させる。

20

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 1 に示す。

## 【0090】

塗工例 4 a 及び 4 b

調製例 4 a 及び 4 b に従って調製される水溶液を、0 ~ 80 g / l の濃度の範囲で、塩化カルシウム (35 g / l) 及びアニオン性デンプン (50 g / l) (Penford Starch 260) の 60 の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の 75 g / m<sup>2</sup> AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で 70 にて 5 分間乾燥させる。

30

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 2 に示す。

## 【0091】

比較塗工例 4

比較例 4 に従って調製される水溶液を、0 ~ 80 g / l の濃度の範囲で、塩化カルシウム (35 g / l) 及びアニオン性デンプン (50 g / l) (Penford Starch 260) の 60 の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の 75 g / m<sup>2</sup> AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で 70 にて 5 分間乾燥させる。

40

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 2 に示す。

## 【0092】

塗工例 5 a

調製例 5 a に従って調製される水溶液を、0 ~ 270 g / l (0 ~ 0.01 mol / l の光学増白剤) の濃度の範囲で、塩化カルシウム (35 g / l) 及びアニオン性デンプン (50 g / l) (Perfectamyl A4692) の 60 の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の 75 g / m<sup>2</sup> AKD (アルキルケテンダイ

50

マー)のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で70℃にて5分間乾燥させる。

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みのAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表3に示す。

【0093】

比較塗工例5

比較例4に従って調製される水溶液を、0~80g/l(0~0.01mol/lの光学増白剤)の濃度の範囲で、塩化カルシウム(35g/l)及びアニオン性デンプン(50g/l)(Perfectamyl A4692)の60%の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の75g/m<sup>2</sup>AKD(アルキルケテンダイマー)のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で70℃にて5分間乾燥させる。

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みのAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表3に示す。

【0094】

塗工例6a

調製例6aに従って調製される水溶液を、0~50g/lの濃度の範囲で、塩化カルシウム(8g/l)及びアニオン性デンプン(50g/l)(Perfectamyl A4692)の60%の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の75g/m<sup>2</sup>AKD(アルキルケテンダイマー)のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で70℃にて5分間乾燥させる。

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みのAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表4に示す。

【0095】

塗工例6b

調製例6aに従って調製される水溶液を、0~50g/lの濃度の範囲で、塩化マグネシウム(8g/l)及びアニオン性デンプン(50g/l)(Perfectamyl A4692)の60%の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の75g/m<sup>2</sup>AKD(アルキルケテンダイマー)のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で70℃にて5分間乾燥させる。

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みのAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表4に示す。

【0096】

比較塗工例6a'

比較例6に従って調製される水溶液を、0~50g/lの濃度の範囲で、塩化カルシウム(8g/l)及びアニオン性デンプン(50g/l)(Perfectamyl A4692)の60%の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の75g/m<sup>2</sup>AKD(アルキルケテンダイマー)のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で70℃にて5分間乾燥させる。

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みのAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表4に示す。

【0097】

比較塗工例6b'

比較例6に従って調製される水溶液を、0~50g/lの濃度の範囲で、塩化マグネシウム(8g/l)及びアニオン性デンプン(50g/l)(Perfectamyl A4692)の60%の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サ

イジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の  $75 \text{ g/m}^2$  AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で  $70^\circ\text{C}$  にて5分間乾燥させる。乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 4 に示す。

【0098】

塗工例 7 a

調製例 7 に従って調製される水溶液を、 $0 \sim 80 \text{ g/l}$  の濃度の範囲で、塩化カルシウム ( $35 \text{ g/l}$ ) 及びアニオン性デンプン ( $50 \text{ g/l}$ ) (Penford Starc h 260) の  $60^\circ\text{C}$  の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の  $75 \text{ g/m}^2$  AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で  $70^\circ\text{C}$  にて5分間乾燥させる。乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 1 に示す。

【0099】

塗工例 7 b ~ d

調製例 7 b ~ d に従って調製される水溶液を、 $0 \sim 80 \text{ g/l}$  の濃度の範囲で、塩化カルシウム ( $35 \text{ g/l}$ ) 及びアニオン性デンプン ( $50 \text{ g/l}$ ) (Penford St a r c h 260) の  $60^\circ\text{C}$  の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の  $75 \text{ g/m}^2$  AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で  $70^\circ\text{C}$  にて5分間乾燥させる。

乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 5 に示す。

【0100】

比較塗工例 7

比較例 7 に従って調製される水溶液を、 $0 \sim 80 \text{ g/l}$  の濃度の範囲で、塩化カルシウム ( $35 \text{ g/l}$ ) 及びアニオン性デンプン ( $50 \text{ g/l}$ ) (Penford Starc h 260) の  $60^\circ\text{C}$  の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の  $75 \text{ g/m}^2$  AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で  $70^\circ\text{C}$  にて5分間乾燥させる。乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 5 に示す。

【0101】

塗工例 8 a

調製例 8 a に従って調製される水溶液を、 $0 \sim 80 \text{ g/l}$  の濃度の範囲で、塩化カルシウム ( $35 \text{ g/l}$ ) 及びアニオン性デンプン ( $50 \text{ g/l}$ ) (Penford Starc h 260) の  $60^\circ\text{C}$  の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の  $75 \text{ g/m}^2$  AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で  $70^\circ\text{C}$  にて5分間乾燥させる。乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みの Auto Elrepho 分光光度計で CIE 白色度を測定する。結果を表 6 に示す。

【0102】

比較塗工例 8 b

比較例 8 b に従って調製される水溶液を、 $0 \sim 80 \text{ g/l}$  の濃度の範囲で、塩化カルシウム ( $35 \text{ g/l}$ ) 及びアニオン性デンプン ( $50 \text{ g/l}$ ) (Penford Star

ch 260) の60 の攪拌水溶液に加えることにより、サイジング組成物を調製する。サイジング溶液を冷却し、次いで実験用サイズプレスの回転するローラー間に注ぎ、市販の75 g/m<sup>2</sup> AKD (アルキルケテンダイマー) のサイズ処理された、漂白済みの紙基材シートに塗布する。処理済みの紙を平台乾燥機中で70 にて5分間乾燥させる。乾燥させた紙をコンディショニングし、次いで較正済みのAuto Elrepho分光光度計でCIE白色度を測定する。結果を表6に示す。

【0103】

表1、2、3、4、及び5、及び6の結果は明らかに、保護ポリマーの存在下における光学増白剤と2価金属塩との間の改善された適合性を実証している。

【0104】

【表1】

表1

OBA 溶液 濃度 g/l	CIE白色度										
	塗工例									比較塗工例	
	1a	1b	2a	2b	2c	2d	2e	3a	7a	1	2
0	101.7	101.7	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	101.7	104.2
10	125.0	125.0	126.1	125.6	126.0	125.8	125.5	125.5	125.6	124.9	125.5
20	133.4	132.4	132.6	134.4	133.7	133.1	132.5	132.9	132.8	131.7	132.5
40	139.2	138.5	139.2	139.5	139.6	140.1	139.2	138.6	139.0	137.3	138.0
60	142.1	140.3	141.1	144.2	141.8	142.9	141.7	140.8	141.5	139.2	140.6
80	143.4	140.9	143.0	142.3	143.1	144.6	143.3	142.2	142.3	139.6	141.5

【0105】

【表2】

表2

OBA溶液濃度 g/l	CIE白色度		
	塗工例		比較塗工例
	4a	4b	4
0	101.7	101.7	101.7
10	124.1	124.1	123.9
20	130.7	130.8	130.6
40	135.4	135.3	135.0
80	137.0	135.9	134.7

【0106】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

光学増白剤の濃度 (mol/l)	CIE白色度	
	塗工例 5a	比較塗工例 5
0	99.5	99.5
0.0025	124.0	123.6
0.0050	131.0	129.4
0.0075	136.6	131.6
0.0100	140.9	133.1

10

【 0 1 0 7 】

【表 4】

表 4

OBA溶液濃度 g/l	CIE白色度			
	8g/l CaCl <sub>2</sub>		8g/l MgCl <sub>2</sub>	
	塗工例 6a	比較塗工例 6a'	塗工例 6b	比較塗工例 6b'
0	104.8	104.8	104.7	104.7
10	123.4	123.4	126.7	126.7
20	128.1	128.0	133.0	133.0
30	130.5	128.6	135.4	133.7
40	130.5	128.2	136.4	134.4
50	130.0	127.2	136.3	134.2

20

30

【 0 1 0 8 】

【表 5】

表 5

OBA溶液濃度 g/l	CIE白色度			
	塗工例			比較塗工例 7
	7b	7c	7d	
0	103.3	103.3	103.3	103.3
10	124.1	123.2	122.4	122.8
20	131.3	131.1	132.1	131.0
40	135.9	135.8	137.7	135.8
60	137.7	137.2	139.4	136.0
80	136.7	136.03	141.0	135.4

40

【 0 1 0 9 】

【表 6】

表 6

OBA溶液濃度 g/l	CIE白色度	
	塗工例 8a	比較塗工例 8b
0	104.4	104.4
10	125.2	124.3
20	132.1	131.3
40	138.7	137.7
60	141.9	140.5
80	143.6	141.3

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/008258

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. D21H21/30 C09D11/00 B41M5/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D D21H B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 612 209 A (CLARIANT INT LTD [CH]) 4 January 2006 (2006-01-04) page 4, line 54, paragraphs 22,24-26	1-13
X	WO 2006/108785 A (CLARIANT INT LTD [CH]; JACKSON ANDREW CLIVE [GB]; TINDAL ALEC STEWART) 19 October 2006 (2006-10-19) page 4, lines 23,28; claims; examples appl.,ex.,1 page 5, line 1	1-13
A	WO 02/055646 A (CLARIANT INT LTD [CH]; FARRAR JOHN MARTIN [GB]; JACKSON ANDREW CLIVE []) 18 July 2002 (2002-07-18) claims; examples appl.,ex.,a	1
A	US 3 728 275 A (HORLACHER P ET AL) 17 April 1973 (1973-04-17) column 2, lines 16,17; example 13	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>28 January 2010</b>		Date of mailing of the international search report <b>04/02/2010</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Eilrich, Klaus</b>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/008258

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1612209	A	04-01-2006	AT 383346 T	15-01-2008
			AU 2005256643 A1	05-01-2006
			BR PI0510140 A	02-10-2007
			CA 2562777 A1	05-01-2006
			CN 101094842 A	26-12-2007
			DE 602005004290 T2	08-01-2009
			WO 2006000573 A1	05-01-2006
			ES 2296200 T3	16-04-2008
			JP 2008505856 T	28-02-2008
			PT 1763519 E	08-04-2008
			US 2007245503 A1	25-10-2007
			ZA 200609273 A	25-06-2008
WO 2006108785	A	19-10-2006	AR 056305 A1	03-10-2007
			AU 2006233879 A1	19-10-2006
			CA 2600299 A1	19-10-2006
			CN 101155962 A	02-04-2008
			EP 1712677 A1	18-10-2006
			JP 2008534762 T	28-08-2008
			KR 20080004482 A	09-01-2008
			RU 2375511 C2	10-12-2009
			US 2009081475 A1	26-03-2009
			ZA 200707652 A	28-10-2009
WO 02055646	A	18-07-2002	BR 0206355 A	23-12-2003
			CA 2426776 A1	18-07-2002
			CN 1484691 A	24-03-2004
			EP 1352046 A1	15-10-2003
			JP 4243483 B2	25-03-2009
			JP 2004517988 T	17-06-2004
			NO 20031970 A	10-07-2003
			US 2004074021 A1	22-04-2004
			ZA 200303519 A	07-05-2004
US 3728275	A	17-04-1973	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**C 0 9 B 57/00 (2006.01)**

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ジャクソン・アンドリュー・クライブ  
 スイス国、4 1 4 2 ミュンヒェンシュタイン・ペー・エル、ランゲ・リュッティ、6

(72) 発明者 クライン・セドリック  
 フランス国、6 7 1 7 0 ブリュマト、リュ・ドゥ・ホーホフェルデン、3セ

(72) 発明者 ブッディファット・デイビット  
 スイス国、4 2 0 3 グレリンゲン・ペーエル、ウンテレル・モースヴェーク、2 4

F ターム(参考) 2H186 DA12 DA20

4H056 CA03 CB03 CC02 CE02 DA02 DB08 DB10 DC02 DD10 DE26

DE28 EA16 FA02

4L055 AG35 AG36 AG40 AG99 AH07 AH13 AJ02 FA23 FA30 GA09