

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4179584号  
(P4179584)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>C09B 67/44 (2006.01)</b>	C09B 67/44 D
<b>C09B 57/00 (2006.01)</b>	C09B 57/00 W
<b>D06P 1/00 (2006.01)</b>	D06P 1/00 F

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-75629 (P2002-75629)	(73) 特許権者	000004086
(22) 出願日	平成14年3月19日(2002.3.19)		日本化薬株式会社
(65) 公開番号	特開2002-348494 (P2002-348494A)		東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(43) 公開日	平成14年12月4日(2002.12.4)	(72) 発明者	山口 徹
審査請求日	平成16年9月2日(2004.9.2)		埼玉県さいたま市上落合6-7-19-203
(31) 優先権主張番号	特願2001-82280 (P2001-82280)	(72) 発明者	山本 信孝
(32) 優先日	平成13年3月22日(2001.3.22)		埼玉県桶川市上日出谷823-5
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	太田 千香子
		(56) 参考文献	特公昭51-013797(JP, B1)
			特開平11-148025(JP, A)

最終頁に続く

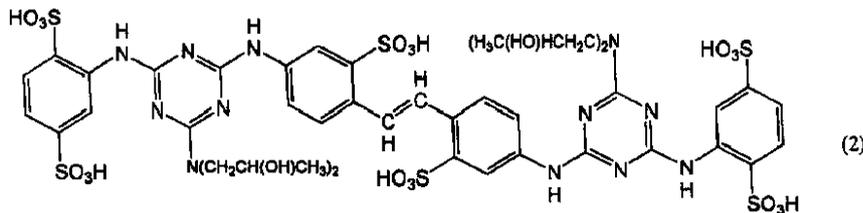
(54) 【発明の名称】 染色特性に優れる蛍光増白剤の水性液状組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遊離酸の形で下記式(2)

【化1】



(式中、スルホン酸基に対するカチオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属のカチオン又はアンモニウムイオンである)で表される蛍光増白剤を10~40質量%含有し、無機塩の含有量が1.1~10質量%であることを特徴とする水性液状組成物。

【請求項2】

有機溶剤、可溶化剤を含まないことを特徴とする請求項1記載の水性液状組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載の水性液状組成物を用いることを特徴とするセルロースの蛍光増白方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は蛍光増白剤の水溶性液状組成物及び水溶液状組成物とその使用方法に関する。更に詳しくは特定の構造を有する蛍光増白剤を含有する低温貯蔵安定性及び高温貯蔵安定性に優れた水性液状組成物及び水溶液状組成物とそれを用いる蛍光増白方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

蛍光増白剤による染色においては、通常市販されている粉末状または顆粒状の染料を一旦熱湯により溶解し染色に供される。一方製紙工場や染色工場では、自動化・FA化が進み自動計量システムに対応できる液状品が要求されている。

**【0003】**

蛍光増白剤の水溶液は、蛍光増白剤製造時に副生する無機塩の存在により低温時や高温時における安定性が低く、結晶等が析出してくる欠点があった。これを防ぐために蛍光増白剤の水溶液に含まれる無機塩を半透膜等を用いて削減させ、安定性を高めている。例えば、特開昭58-65760号公報、特開昭60-158266号公報にスチルベン誘導体の蛍光増白剤水溶液中の塩濃度を下げることによって濃厚な水溶液を製造する方法が開示されている。

**【0004】**

また、半透膜を用いない方法として例えば特開昭58-222156号公報にはスチルベン誘導体の不溶性または難溶性の金属塩を、炭酸イオンの存在下に低級ヒドロキシアミンと反応させ、概反応混合物から不溶性物質を除去するよことによりスチルベン誘導体を蛍光増白剤として含む安定な濃厚な水溶液を製造する方法が開示されている。また、特開昭57-123262号公報には例えばスチルベン誘導体のナトリウム塩の水溶液にテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム化合物を加え、ナトリウム塩をテトラアルキルアンモニウム塩を主成分とする蛍光増白剤とすることにより、一部の特定の染料がナトリウム塩などより溶解性が高くなることが開示されている。更に、特開昭62-273266号公報には、特開昭57-123262号公報に開示された方法の改良方法として、スチルベン誘導体のナトリウム塩を、水酸基を有するテトラアルキルアンモニウム化合物、例えばコリンとの塩に換え、圧濾過装置を用いて脱塩した後、尿素などの溶解補助剤を加えてスチルベン誘導体を蛍光増白剤として含む安定な濃厚水溶液の製造方法が開示されている。

また、本発明で使用する式(1)または(2)で示されるスチルベン誘導体はベルギー特許第719065号公報、特開昭58-222156号公報にその構造が開示されている。またスチルベン誘導体はベルギー特許第719065号公報には他のスチルベン誘導体と共に式(1)または式(2)の化合物も開示され、合成法および紙等の蛍光増白に使用されることが開示されている。しかし、これらの特許には染色液(塗工液)の調合又は染色に直接使用できるように調製された濃厚水溶液については開示がない。

**【0005】**

また、水溶性の色素を用いたインクジェットプリンターのインクにはアニオン性の色素が用いられている為、高品位のインクジェットプリンター用の記録用紙では、用紙上でのインクのにじみをおさえるために記録用紙製造時にカチオン性のインク定着剤や耐水化剤等を用いることが多い。更に記録用紙には画像の鮮明な発色性が求められるため高品位の白色度も要求される。このため、各種の蛍光増白剤を用いて高白度に染色された記録用紙が製造される。このとき用いられる蛍光増白剤は、製造過程の特性上アニオン性の水溶性蛍光増白剤が多く用いられる。しかしながら、前述したカチオン性定着剤とアニオン性の蛍光増白剤を同時に用いると、溶液中でインク定着剤と蛍光増白剤が結合するため水に不溶化し、結晶が析出したり、また、染色時に要求される高白度が得られない現象が起きるといった欠点があった。

**【0006】**

上記したように、紙、パルプ、木綿等のセルロースを蛍光増白剤増白するのに使用されるスチルベン誘導体を、蛍光増白剤として含む安定な濃厚水溶液は何れも脱塩などのために

10

20

30

40

50

余計な工程を含まなければ得ることができなかった。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

紙、パルプ、木綿等のセルロースの蛍光増白剤による染色において、低温及び高温での貯蔵安定性に優れ、且つ増白効果に優れた液状組成物の開発及び、インクの定着性、耐水性、白色度に優れたインクジェットプリンター用の記録用紙の蛍光増白方法が望まれていた。

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

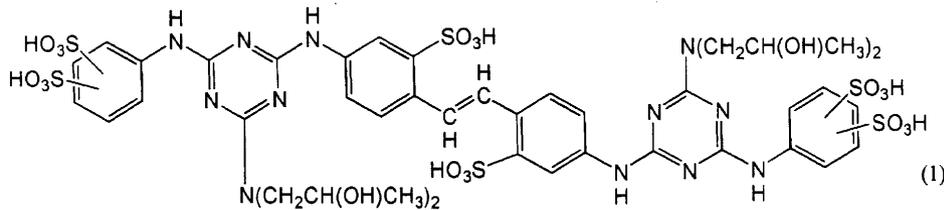
本発明者らは前記したような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。すなわち本発明は、

【 0 0 0 9 】

( 1 ) 遊離酸の形で下記式 ( 1 )

【 0 0 1 0 】

【 化 3 】



10

20

【 0 0 1 1 】

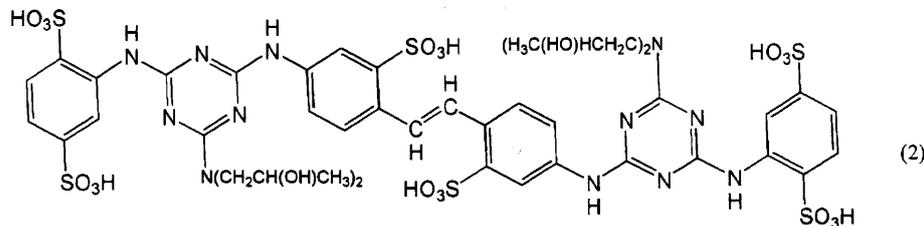
( 式中、スルホン酸基に対するカチオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属のカチオン又はアンモニウムイオンである )

で表される蛍光増白剤を 10 ~ 40 質量% 含有し、無機塩の含有量が 1 . 1 ~ 10 質量% であることを特徴とする水性液状組成物、

( 2 ) 遊離酸の形で下記式 ( 2 )

【 0 0 1 2 】

【 化 4 】



30

【 0 0 1 3 】

( 式中、スルホン酸基に対するカチオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属のカチオン又はアンモニウムイオンである )

で表される蛍光増白剤を 10 ~ 40 質量% 含有し、無機塩の含有量が 1 . 1 ~ 10 質量% であることを特徴とする水性液状組成物、

( 3 ) 有機溶剤、可溶化剤等を含まないことを特徴とする ( 1 ) または ( 2 ) 記載の水溶液状組成物、

( 4 ) ( 1 ) ないし ( 3 ) のいずれか一項に記載の水溶液状組成物を用いることを特徴とするセルロースの蛍光増白方法、

に関する。

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の水溶液状組成物及び水溶液状組成物につき詳細に説明する。

40

50

化合物式(1)及び化合物式(2)の蛍光増白剤はすでにベルギー特許第719065号公報にその構造が開示されている。

【0015】

しかしながら、前記式(1)及び(2)で表される蛍光増白剤は水溶液中での安定性が高く、他の類似する構造の蛍光増白剤を用いて水性液状組成物を調製するにあたって必要となる無機塩の除去、アルカノールアミン類、4級アンモニウム塩類等の添加をすることなく安定な水性液状組成物及び水溶液状組成物に調製することができる。前記式(1)及び(2)において、スルホン酸基に対応するカチオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属のカチオン又はアンモニウムイオンを表すが、リチウムイオン、ナトリウムイオンが好ましい。

10

【0016】

本発明の水性液状組成物中の前記式(1)で表される蛍光増白剤濃度は、10~40質量%、好ましくは10~20質量%程度である。

【0017】

さらにこの水性液状組成物に、可溶化剤としてヒドロトロブ剤、たとえば、メタノール、エタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、尿素、N-置換尿素、 $\epsilon$ -カプロラクタム等の酸アミド類、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、可溶化澱粉等の水溶性高分子類、pH緩衝剤、界面活性剤等を単独で、もしくは、2種以上混合して添加しても構わない。

【0018】

本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物に用いられる式(1)で表される蛍光増白剤は、従来公知の方法によって得られる。例えば1モルの4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸と2モルの塩化シアヌールを反応させ、得られた化合物に2モルのアニリンジスルホン酸を反応させ、得られた化合物に2モルのジ-2-プロパノールアミンを反応させることによって得られる。または、2モルのアニリンジスルホン酸に2モルの塩化シアヌールを反応させ得られた化合物に1モルの4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸を反応し、得られた化合物に2モルのジ-2-プロパノールアミンを反応させることによって得られる。

20

【0019】

これらの方法によって得られた式(1)の蛍光増白剤の反応液は、塩酸、硫酸、硝酸等によって、酸析し遊離酸の結晶として取り出したり、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム等の無機塩類によって塩析することによって、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩などのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の結晶として取り出すことができる。

30

【0020】

得られた式(1)で表される蛍光増白剤の遊離酸を所望の量の水酸化ナトリウムとともに水に溶解するか、得られた式(1)で表される蛍光増白剤のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を水に溶解することによって本発明の蛍光増白剤の水性液状組成物及び水溶液状組成物が得られる。または、得られた反応液をそのまま、もしくは濃縮することによっても本発明の蛍光増白剤の水性液状組成物及び水溶液状組成物が得られる。

40

【0021】

また、本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物中の塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩の含有量は、1.1~10質量%である。無機塩の含有量の目安は塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムの総含有量で表す。塩化ナトリウムの含有量は塩素アニオンを硝酸銀による滴定、もしくは、イオンクロマトグラフィーによって測定し、塩化ナトリウムに換算した量である。硫酸ナトリウムの含有量は硫酸アニオンをイオンクロマトグラフィーによって測定し、硫酸ナトリウムに換算した量である。水性液状組成物及び水溶液状組成物中の無機塩含有量が10質量%を越えると染料の結晶が析出してくる為、貯蔵安定性が悪くなるので好ましくないが、本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物は、上記範囲の無機塩含有量であれば、組成物中に無機塩が存在していても安定性が高く、結晶を析出

50

することがない。

【0022】

本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物はセルロース系材料の染色に適している。セルロース系材料としては、紙、パルプ、木綿等が挙げられるが、そのうち、紙、パルプの着色法としては、パルプの叩解後、抄紙されるまでの工程で蛍光増白剤を添加して着色する内添法と、抄紙後のサイズプレス工程でサイズプレス液に蛍光増白剤を添加する外添法に大別されるが、その他紙の表面に蛍光増白剤、無機白色顔料、バインダー等から調整された塗工液をオーバーコーティングする方法等もある。本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物はいずれの方法にも適用可能である。

【0023】

内添法においては、まずパルプをパルパー、リファイナー等によって所定の叩解度に叩解してパルプスラリーとなし、これに通常10～40において通常0.01～4.0%相当(乾燥紙質量あたり純分量)を本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物を添加し、更に通常のサイズ剤、硫酸バンド、紙力増強剤、固着剤等を必要に応じて添加した後、常法により抄紙工程、乾燥工程を経て、蛍光増白された着色紙を得る。

【0024】

外添法のサイズプレスにおいては、まずパルプをパルパー、リファイナー等によって所定の叩解度に叩解してパルプスラリーとなし、通常の填料、サイズ剤、硫酸バンド、定着剤等を適宜添加したあと常法により抄紙を行う。その後、シリンダードライヤーで乾燥を行う工程において多数(通常20～60本)配置されたシリンダードライヤーの中間部に配置されたサイズプレス機により、本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物を含有したサイズプレス塗工液を塗工し、以下乾燥することによって蛍光増白された紙が得られる。前述におけるサイズプレス塗工液は本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物と澱粉、PVA、CMC、表面サイズ剤、水等を適宜混合して調整されるものであり、サイズプレス塗工液中のこの水性液状組成物及び水溶液状組成物の含有量は通常0.01～6.0%(純分量)であり、サイズプレス塗工液の塗工量は通常乾燥乾燥抄造紙あたり0.5～3g/m<sup>2</sup>(乾燥質量)である。

【0025】

外添法のオーバーコーティングにおいては、まずパルプをパルパー、リファイナー等によって所定の叩解度に叩解してパルプスラリーとなし、通常の填料、サイズ剤、硫酸バンド、定着剤等を適宜添加したあと常法により抄紙を行う。作製された紙の表面に通常白色無機顔料100質量部に対して通常接着剤5～30質量部、本発明の水性液状組成物及び水溶液状組成物0.05～10質量部、分散剤0.1～0.5質量部からなる混合物中の固形物が40～70質量%になるように水を加えてコート液(塗工液)を調製し、これをコーターやゲートロールで通常5～40g/m<sup>2</sup>(乾燥質量)になるように塗工し通常90～130で例えば熱風乾燥機で乾燥して蛍光増白された紙を得る。この場合、コート液に所望によりポリアミド-尿素系樹脂、メラミン系樹脂の耐水化剤、防腐剤、消泡剤を加えることができる。又接着剤としては通常変性澱粉(酸化澱粉、リン酸エステル化澱粉、酵素変性澱粉等が例示される)とスチレン-ブタジエン共重合体との混合物(例えば変性澱粉、スチレン-ブタジエン共重合体=1～6:4～9(質量比)の混合物)、ポリビニルアルコール等が用いられる。又白色無機顔料としてはクレー、カオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、無定形シリカゲル等が例示されこれらは併用して用いてもよい。更に分散剤としてはアクリル系重合体、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等が常法により使用される。

【0026】

インクジェット用の受容層を持つ記録用紙の外添法のオーバーコーティングも同様にして塗工することができる。まずパルプをパルパー、リファイナー等によって所定の叩解度に叩解してパルプスラリーとなし、通常の填料、サイズ剤、硫酸バンド、定着剤等を適宜添加したあと常法により抄紙を行う。作製された紙の表面に通常白色無機顔料100質量部に対して通常接着剤5～30質量部、蛍光増白剤0.05～10質量部、分散剤0.1～

10

20

30

40

50

0.5質量部とカチオン性のインク定着剤0.50~30質量部からなる混合物中の固形物が通常40~70質量%になるように水を加えてコート液(塗工液)を調製し、これをコーターやゲートロールで通常5~40g/m<sup>2</sup>(乾燥質量)になるように塗工し通常90~130で例えば熱風乾燥機で乾燥して蛍光増白された紙を得る。この受容層は2層以上の積層構成とすることもできる。また、インク受容層の上に光沢層用塗料を塗付してもよい。

【0027】

用いるカチオン性のインク定着剤としては高級脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩型の化合物、第2級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、カチオン性ポリマー化合物、表面がカチオン性を帯びた無機粒子などが挙げられる。高級脂肪族アミンとしては1級~3級アミン塩型の化合物、具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等があげられ、第4級アンモニウム塩型の化合物としてはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド等があり、さらにはピリジニウム塩型の化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムプロマイド等があげられ、イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等が挙げられる。第2級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物としてはジヒドロキシエチルステアリルアミンが挙げられる。

【0028】

また、カチオン性のインク定着剤として使用されるカチオン性ポリマー化合物としては、ポリアクリルアミド、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、具体的には、アミノメチルアクリルアミド共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、4級化アンモニウム塩基含有アルキルアクリレート等がある。さらには、カチオン化澱粉、キトサン及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物または部分中和物等のカチオン性ポリマー、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、アクリルアミド・ジアリルアミン共重合体、ポリビニルアミン共重合体、ジシアンジアミド、ジメチル・ジアリル・アンモニウムクロライドを主成分とするカチオン性ポリマー化合物が挙げられる。

【0029】

また、カチオン性のインク定着剤として使用される、表面がカチオン性を帯びた無機粒子としては、例えばアルミナの微粒子、カチオン性基とシリカ粒子表面と反応し得る基を共に有する化合物を反応させたシリカ粒子が挙げられる。

これらのカチオン性物質を紙に塗工する場合の使用量は、0.1~10g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは0.5~5g/m<sup>2</sup>程度である。

【0030】

本発明の水性液状組成物は、無機塩の除去、溶液安定性を高める低級アルカノールアミンや低級アルキル4級アンモニウム塩への変換、尿素などの可溶化剤の添加などを行うことなく、合成時生成した無機塩の共存下でかつ合成されたナトリウム塩などのままで低温および高温での貯蔵安定性に優れている、また、本発明の水性液状組成物によって蛍光増白された紙はクエンティング現象を起こさず又、紙質やサイズプレス液、コート液の組成変化の影響を受け難く優れた白度を示す。更にインクジェットプリンター用の記録用紙に通常用いられるカチオン性のインク定着剤や耐水化剤と併用しても優れた白色度が得られる。

【0031】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】

(合成例及び水性液状組成物の貯蔵安定性試験)

実施例1

20質量部の塩化シアヌールを80質量部の水と40質量部の氷と0.1質量部のノニオン系の分散剤を用いて分散する。この分散液に32.7質量部のアニリン-2,5-ジスルホン酸を加える。温度を5℃まで氷を加えて冷却し、水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを4.0から4.5に保ちながら温度を5.0から25℃に3時間かけて上げていった。この溶液に19.5質量部の4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸を水酸化ナトリウムによってpHを9.5から10.5になるように溶解した水溶液(130質量部)を3時間かけて滴下した。その間、水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを4.0から4.5に保ち、温度は35℃から50℃に徐々に上げていった。この溶液に18質量部のジ-2-プロパノールアミンを加え水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを8.5から9.0に保ちながら80℃にて3時間反応した。得られた反応液に塩酸を加えてpH0.6とし、沈殿してきた結晶を濾過して前記式(2)で表される化合物の遊離酸(M=H)を得た。この水を含む結晶50質量部に水を加え、水酸化ナトリウムによってpHを8.5に調整し、前記式(2)で表される化合物のナトリウム塩を15質量%含有する本発明の水性液状組成物を得た。この組成物中には無機塩を1.8質量%含有していたが、このものを-5℃、40℃にて2ヶ月間貯蔵した後、蛍光増白剤の結晶を析出することなく安定な溶解状態を保った。(水中のmax=348nm)

【0033】

#### 実施例2

実施例1にて得られた反応液を50℃に冷却し、塩化ナトリウムを80質量部を加えて沈殿してきた結晶を濾過して前記式(2)で表される化合物のナトリウム塩(M=Na)を得た。この水を含む結晶50質量部に水を加え、前記式(2)で表される化合物のナトリウム塩を20質量%含有する本発明の水性液状組成物を得た。この組成物中には無機塩を2.0質量%含有していたが、このものを-5℃、40℃にて2ヶ月間貯蔵した後、蛍光増白剤の結晶を析出することなく安定な溶解状態を保った。

【0034】

#### 実施例3

実施例1にて得られた反応液中には、式(2)で表される化合物のナトリウム塩(M=Na)を15質量%含有している。この反応液中には無機塩を4.5質量%含有していたが、このものを-5℃、40℃にて2ヶ月間貯蔵した後、蛍光増白剤の結晶を析出することなく安定な溶解状態を保った。

【0035】

#### 比較例1

20質量部の塩化シアヌールを80質量部の水と40質量部の氷と0.1質量部のノニオン系の分散剤を用いて分散する。この分散液に32.7質量部のアニリン-2,5-ジスルホン酸を加える。温度を5℃まで氷を加えて冷却し、水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを4.0から4.5に保ちながら温度を5.0から25℃に3時間かけて上げていった。この溶液に19.5質量部の4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸を水酸化ナトリウムによってpHを9.5から10.5になるように溶解した水溶液(130質量部)を3時間かけて滴下した。その間、水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを4.0から4.5に保ち、温度は35℃から50℃に徐々に上げていった。この溶液に14質量部のジエタノールアミンを加え水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを8.5から9.0に保ちながら80℃にて3時間反応した。得られた反応液に塩化ナトリウム80質量部を加えて、沈殿してきた結晶を濾過して下記式(3)(ベルギー特許第719065号公報Example 19の化合物)で表される化合物を得た。この水を含む結晶50質量部に水を加え、下記式(3)で表される化合物を15質量%含む溶液を得た。この溶液には無機塩を2.1質量%含有しており、このものを-5℃にて貯蔵したが、1日目に結晶が析出した。

【0036】

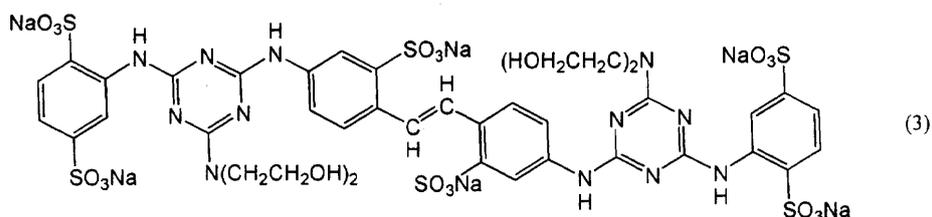
【化5】

10

20

30

40



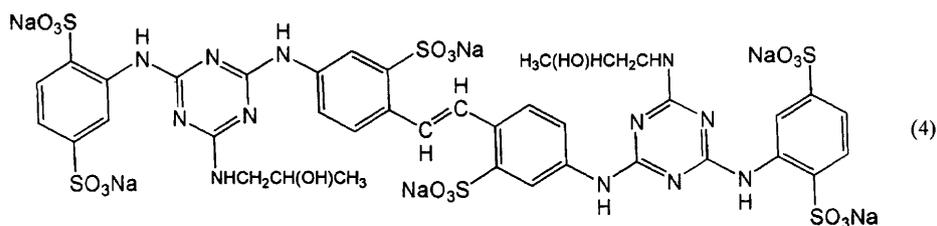
## 【 0 0 3 7 】

## 比較例 2

20質量部の塩化シアヌールを80質量部の水と40質量部の氷と0.1質量部のノニオン系の分散剤を用いて分散する。この分散液に32.7質量部のアニリン-2,5-ジスルホン酸を加える。温度を5℃まで氷を加えて冷却し、水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを4.0から4.5に保ちながら温度を5.0から25℃に3時間かけて上げていった。この溶液に19.5質量部の4,4'-ジアミノ Stilben-2,2'-ジスルホン酸を水酸化ナトリウムによってpHを9.5から10.5になるように溶解した水溶液(130質量部)を3時間かけて滴下した。その間、水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを4.0から4.5に保ち、温度は35℃から50℃に徐々に上げていった。この溶液に10質量部の2-プロパノールアミンを加え水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを8.5から9.0に保ちながら80分にて3時間反応した。得られた反応液に塩化ナトリウム80質量部を加えて、沈殿してきた結晶を濾過して下記式(4)で表される化合物(ベルギー特許第719065号公報 Example 7の化合物)を得た。この水を含む結晶50質量部に水を加え、下記式(4)で表される化合物を15質量%含む溶液を得た。この溶液には無機塩を2.0質量%含有しており、このものを-5℃にて貯蔵したが、3日目に結晶が析出した。

## 【 0 0 3 8 】

## 【 化 6 】



## 【 0 0 3 9 】

これらの結果より、本発明の式(2)で表される化合物を用いた水性液状組成物は無機分を多く含んでいても貯蔵安定性に優れていることがわかる。

## 【 0 0 4 0 】

(染色例：外添法オーバーコーティング)

## 実施例 4

実施例1で得られた水性液状組成物20部にクレ-800部、重質炭酸カルシウム200部、アクリル系分散剤(Kayacryl Resin C-220N、日本化薬株式会社製)3部、リン酸エステル化澱粉(MS-4600 日本食品加工株式会社製)50部、ラテックス(スチレン-ブタジエン共重合体 L-1622 旭化成工業株式会社製)120部、耐水化剤(Sumirez Resin 636、住友化学株式会社製)4部からなる混合物に、水を加えて固形物が55%になるように調整したコート液を作製し、上質紙に塗布し、120℃で乾燥して分光白色度測色計(SC-10W：スガ試験機株式会社製)を用いて測色した結果を表-1に示す。尚、白色度は、JIS P 8148に準じて求めた。

## 【 0 0 4 1 】

## 比較例 3

10

20

30

40

50

実施例 1 で得られた水性液状組成物の代わりに比較例 1 で得られた水性液状組成物を用いる以外は実施例 4 と同様にして蛍光増白された紙を作製し測色した結果を表 - 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

比較例 4

実施例 1 で得られた水性液状組成物の代わりに比較例 2 で得られた水性液状組成物を用いる以外は実施例 4 と同様にして蛍光増白された紙を作製し測色した結果を表 - 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

表 - 1

白色度 ( $\Delta W$ )		10
実施例 4	27.0	
比較例 3	25.6	
比較例 4	25.3	

【 0 0 4 4 】

これらの結果より、実施例 4 は白色度が高く、本発明の式 ( 2 ) で表される化合物を用いた水性液状組成物は蛍光増白力が優れていることがわかる。

【 0 0 4 5 】

( 染色例 : 外添法サイズプレス )

20

実施例 5

実施例 1 で得られた水性液状組成物 20 部と 3 % 酸化澱粉 ( MS - 3800 日本食品加工株式会社製 ) 976 部とからなる水溶液にアニオン系表面サイズ剤 ( ポリマロン 382 荒川化学工業製 ) 4 部を加えた液をサイズ塗工液とする。この液をサイズプレス機に送り、ステキヒトサイズ度 7 秒の弱サイズ紙に塗布し、65 から 70 で乾燥して蛍光増白された紙を分光白色度測色計 ( SC - 10W : スガ試験機株式会社製 ) を用いて測色した結果を表 - 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

比較例 5

実施例 1 で得られた水性液状組成物の代わりに比較例 1 で得られた水性液状組成物を用いる以外は実施例 5 と同様にして蛍光増白された紙を作製し測色した結果を表 - 2 に示す。

30

【 0 0 4 7 】

比較例 6

実施例 1 で得られた水性液状組成物の代わりに比較例 2 で得られた水性液状組成物を用いる以外は実施例 5 と同様にして蛍光増白された紙を作製し測色した結果を表 - 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

表 - 2

白色度 ( $\Delta W$ )		40
実施例 5	60.8	
比較例 5	58.6	
比較例 6	59.6	

【 0 0 4 9 】

これらの結果より、実施例 5 は白色度が高く、本発明の式 ( 2 ) で表される化合物を用いた水性液状組成物は蛍光増白力が優れていることがわかる。

【 0 0 5 0 】

( インクジェット記録用紙用の受容層用塗工液を用いた外添法オーバーコーティング )

実施例 6

50

超微粉末シリカ（水澤化学工業社製、商品名：ミズカシル P - 78 A）100部、ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製、商品名：ゴーセノール NM - 11）30部、カチオン性染料定着剤であるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド（ポリマーの第4級アンモニウム塩）（センカ社製、商品名：HP - 126 A）固形分10部、実施例1で得られた水性液状組成物6部を用い塗工液濃度（固形分）が13%になるように受容層用塗工液を調整した。このインク受容層用塗工液を乾燥質量5 g / m<sup>2</sup>になるように、市販中性PPC用紙にパーコーターで塗工し、120 で乾燥して受容層付きの蛍光増白された紙を作製し測色した結果を表 - 3 に示す。

【0051】

比較例7

10

実施例1で得られた水性液状組成物の代わりに比較例1で得られた水性液状組成物を用いる以外は実施例6と同様にして受容層付きの蛍光増白された紙を作製し測色した結果を表 - 3 に示す。

【0052】

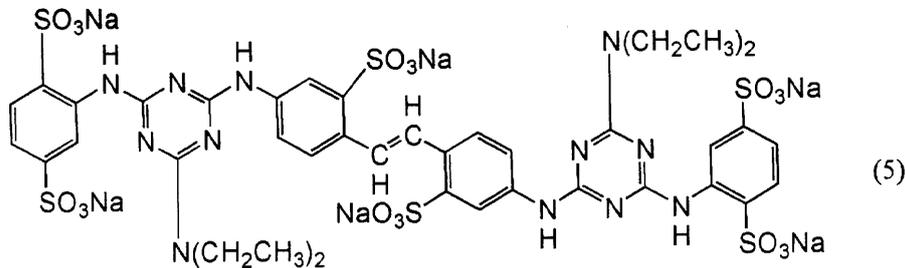
比較例8

実施例1で得られた水性液状組成物の代わりに以下の式（5）で表される蛍光増白剤を15質量%含有する水性液状組成物を用いる以外は実施例6と同様にして受容層付きの蛍光増白された紙を作製測色した結果を表 - 3 に示す。

【0053】

【化7】

20



【0054】

30

表-3

白色度 ( $\Delta W$ )

実施例6	38.9
比較例7	33.3
比較例8	33.2

【0055】

従来用いられているアニオン性の蛍光増白剤は、インク受容紙に用いられるポリマーの第4級アンモニウム塩等と結合し結晶が析出したり塗工された紙の白色度が落ちるといった欠点があったが、これらの結果より実施例6は白色度が高く、式（2）で表される化合物を用いた水性液状組成物は特にポリマーの第4級アンモニウム塩等と併用した時に蛍光増白力が優れていることがわかる。

40

【0056】

【発明の効果】

式（1）で表される蛍光増白剤の水性液状組成物は、無機塩の除去及び溶液安定性を高める低級アルカノールアミンや低級アルキル4級アンモニウム塩への変換、尿素などの可溶化剤の添加などを行うことなく低温および高温での貯蔵安定性に優れている。即ち、本発明の水性液状組成物は、合成時生成した無機塩の共存下においても式（1）の化合物を高

50

濃度に含む安定な水性液状組成物であり、長期間に渡って安定である。従来のスチルベン誘導体を高濃度で含む蛍光増白剤に比して、容易に製造することができ、また、紙、パルプ、木綿等のセルロースの蛍光増白方法において、優れた増白効果を示し、特にインク受容紙に用いられるインク定着剤の、ポリマーの第4級アンモニウム塩等と併用しても蛍光増白力が優れており、蛍光増白剤として極めて有用である。従って工業的価値は極めて高い。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C09B 67/44

C09B 57/00

D06P 1/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)