

(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2013-512971

(P2013-512971A)

(43) 公表日 平成25年4月18日(2013.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 67/44 (2006.01)	C09B 67/44	D 4 L O 3 3
C07D 251/70 (2006.01)	C07D 251/70	F 4 L O 5 5
C09B 57/00 (2006.01)	C09B 57/00	W
D21H 21/30 (2006.01)	C09B 57/00	Y
DO6M 13/358 (2006.01)	D21H 21/30	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-541355 (P2012-541355)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月1日 (2010.12.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年6月11日 (2012.6.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/007287
 (87) 国際公開番号 W02011/066955
 (87) 国際公開日 平成23年6月9日 (2011.6.9)
 (31) 優先権主張番号 09014923.8
 (32) 優先日 平成21年12月2日 (2009.12.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 10004335.5
 (32) 優先日 平成22年4月23日 (2010.4.23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 398056207
 クラリアント・ファイナンス・(ビーブイ
 アイ)・リミテッド
 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)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液

(57) 【要約】

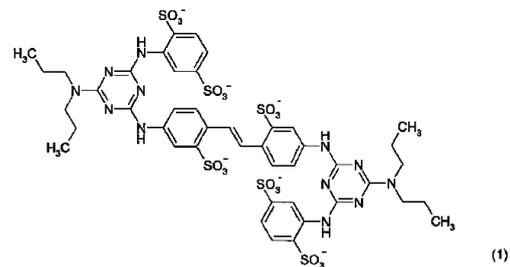
成分 (a)、(b) および (c) を含む、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) であって、

成分 (a) が式 (1) [式中、増白剤におけるアニオン電荷が、水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウム、C₁ - 4 直鎖もしくは分岐アルキルラジカルによってモノ -、ジ - もしくはトリ置換されたアンモニウム、および C₁ - 4 直鎖もしくは分岐ヒドロキシルアルキルラジカルによってモノ -、ジ - もしくはトリ置換されたアンモニウムからなる群から選択される 1 種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されている]

で表される少なくとも 1 種の蛍光増白剤であり、成分 (a) の濃度は、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として、1 k g あたり 0 . 0 8 ~ 0 . 3 モルであり、

成分 (b) が、少なくとも 1 種の無機塩 (S A) であり、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として、2 ~ 1 5 重量%の濃度を有し、そして、

成分 (c) が水であり、1 0 ~ 8 8 重量% (濃厚な貯

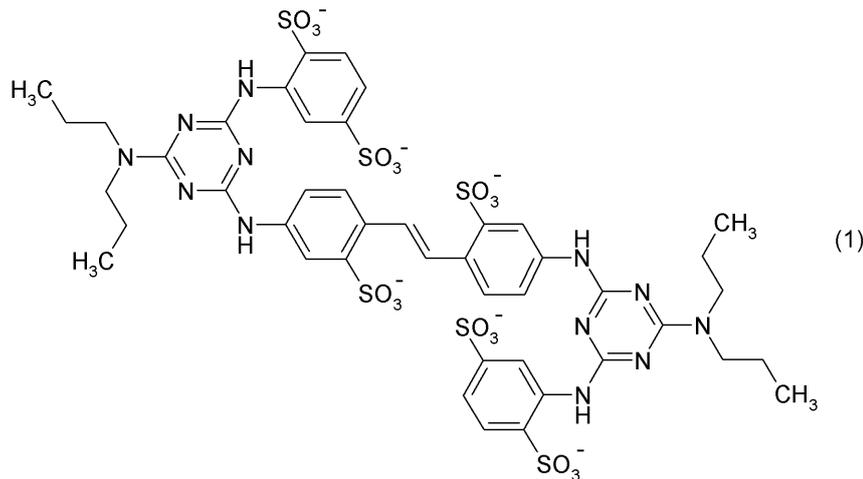


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 (a)、(b) および (c) を含む、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) であって、成分 (a) が式 (1) で表される少なくとも 1 種の蛍光増白剤であり

【化 1】



10

[式中、増白剤におけるアニオン電荷が、水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウム、 C_{1-4} 直鎖もしくは分岐アルキルラジカルによってモノ -、ジ - もしくはトリ置換されたアンモニウム、および C_{1-4} 直鎖もしくは分岐ヒドロキシルアルキルラジカルによってモノ -、ジ - もしくはトリ置換されたアンモニウムからなる群から選択される 1 種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されている]、

20

そして成分 (a) の濃度は、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として、1 k g あたり 0 . 0 8 ~ 0 . 3 モルであり、

成分 (b) が、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として 2 ~ 1 5 重量 % の濃度にある、少なくとも 1 種の無機塩 (S A) であり、そして、

成分 (c) が、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として 1 0 ~ 8 8 重量 % の濃度にある水である、

30

濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) 。

【請求項 2】

ポリエチレングリコールを、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として 2 ~ 4 0 重量 % の量でさらに含むことを特徴とする、請求項 1 記載の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) 。

【請求項 3】

ポリビニルアルコールを、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として、0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % の量でさらに含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) 。

【請求項 4】

式 (1) の増白剤におけるアニオン電荷が、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、および C_{1-4} 直鎖もしくは分岐ヒドロキシルアルキルラジカルによってモノ -、ジ - もしくはトリ置換されたアンモニウムからなる群から選択される 1 種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) 。

40

【請求項 5】

成分 (a) の濃度が、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) 1 k g あたり 0 . 0 8 ~ 0 . 2 モル、より好ましくは 0 . 0 9 ~ 0 . 1 8 モルであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) 。

【請求項 6】

50

無機塩 (S A) / 成分 (b) の濃度が、濃厚な水溶液 (S) の全重量を基準として 2 . 5 ~ 1 4 重量 %、より好ましくは 2 . 5 ~ 1 2 重量 % であり、そして前記塩 (S A) が製造工程の副生成物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S)。

【請求項 7】

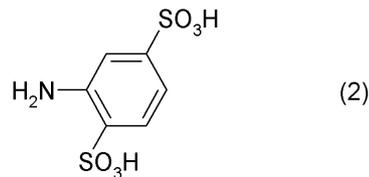
無機塩 (S A) が、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウム塩、あるいは前記化合物の混合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S)。

【請求項 8】

シアヌル酸ハライドと以下：

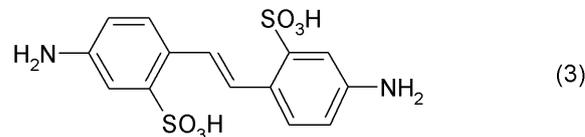
a) 遊離酸、部分的もしくは完全に塩形態にある式 (2) のアミン、

【化 2】



b) 遊離酸、部分的もしくは完全に塩形態にある式 (3) のジアミン、

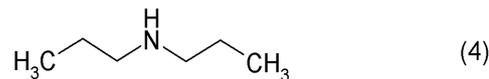
【化 3】



および、

c) 式 (4) のジ - n - プロピルアミン、

【化 4】



との段階的反応による (水の存在下に、塩基 (B) を用いる)、請求項 1 記載の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) を製造する方法。

【請求項 9】

シアヌル酸ハライドがフッ化物、塩化物または臭化物として使用される、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

シアヌル酸ハライドが水に、または水性 / 有機媒体に懸濁される、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

芳香族アミン (2) および (3) を化学量論的にまたはわずかに過剰量で反応させ、そしてジ - n - プロピルアミン (4) を化学量論に対して 0 . 1 ~ 3 0 % の過剰で使用する、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

第一の反応工程が 0 ~ 2 0 の範囲の温度で行われ、第二の反応工程が 2 0 ~ 6 0 の範囲の温度で行われ、そして第三の反応工程が 6 0 ~ 1 0 2 の範囲の温度で行われる、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 13】

第一の反応工程が酸性 ~ 中性条件下で行われ、第二の反応工程が弱酸性 ~ 弱アルカリ性条件下で行われ、そして第三の反応工程が弱酸性 ~ アルカリ性条件下で行われる、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

塩基 (B) が、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩、または脂肪族第三級アミン、あるいはこれらの組み合わせである、請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 15】

セルロース基材、織物または不織布材料の蛍光増白のために、蛍光増白剤として請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の濃厚な貯蔵安定性溶液 (S) を使用する。

【請求項 16】

織物および不織布の蛍光増白のために使用される場合に、溶液 (S) がセルロース性材料の重量を基準として 0.01 ~ 2.5 重量% の量で使用される、請求項 15 記載の方法。

10

【請求項 17】

サイズプレス、サイズ溶液もしくは懸濁液における紙の処理のために、溶液 (S) を、サイズ溶液もしくは懸濁液 1 リットルあたり 0.5 ~ 125 グラムの濃度で使用する、請求項 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の濃厚な貯蔵安定性溶液 (S) を含む、紙の処理のためのサイズ溶液もしくは懸濁液。

【請求項 19】

溶液 (S) が、サイズ溶液もしくは懸濁液 1 リットルあたり 0.5 ~ 125 グラムの濃度で含まれる、請求項 18 記載のサイズ溶液もしくは懸濁液。

20

【請求項 20】

以下の群：天然デンプン、酵素的化工デンプン、化学的化工デンプンおよびそれらの混合物、からなる群から選択される 1 種またはそれ以上の結合剤を追加的に含む、請求項 18 または 19 に記載のサイズ溶液。

【請求項 21】

前記塩 (SA) とは異なる二価金属塩または二価金属塩の混合物をさらに含む、請求項 18 ~ 20 のいずれか 1 つに記載のサイズ溶液。

【請求項 22】

1 種またはそれ以上の結合剤、水、および場合により、式 (1) とは構造的に異なる他の蛍光増白剤をさらに含む、請求項 18 ~ 21 のいずれか 1 つに記載のサイズ溶液。

30

【請求項 23】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の濃厚な貯蔵安定性溶液 (S) を含む、顔料性コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可溶化助剤の使用、単離もしくは膜ろ過工程なしで、優れた貯蔵安定性を有する、特定のトリアジニル - スチルベンをベースとする蛍光増白剤の濃厚な水溶液に関する。上記の増白剤溶液は、サイズプレスまたは着色コーティング組成物のいずれかにおいて紙の表面に塗布された場合に優れた蛍光増白効果を付与し、減少されたアニオン電荷を示す。

40

【背景技術】

【0002】

製紙業では、蛍光増白剤 (OBA) を、便利にそして正確に計量できる濃厚な水溶液の形態で使うことが好まれる。しかしながら、OBA は通常、製造工程の副生成物として形成する無機塩の存在のために、常温で水に対して低い溶解性を有することがよく知られている。

【0003】

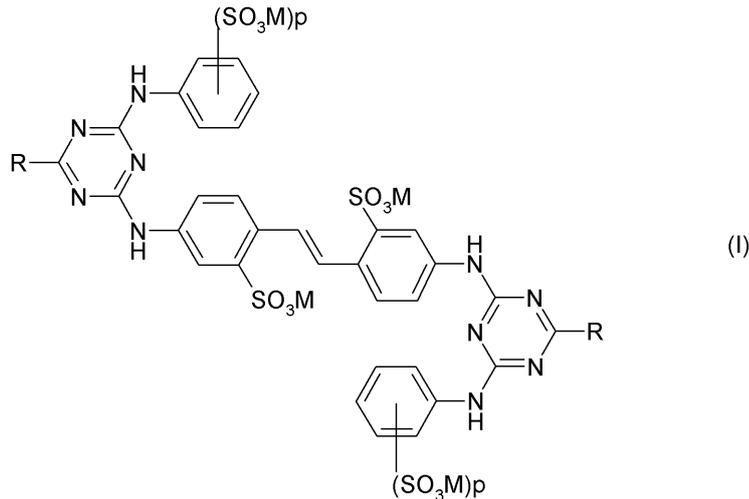
このような欠点を避けるために、特開昭 62 - 106965 号は、式 (I) で表される

50

以下の化合物の非常に可溶性のトリアジニル - スチルベンをベースとする O B A を開示している

【 0 0 0 4 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 5 】

[式中、

M は通常、アルカリ金属原子であり、

p は 0、1 または 2 であり、そして

R は、アミノ基の水素原子が除去されたアミノ酸残基である。]。

20

【 0 0 0 6 】

しかしながら、アミノ酸残基によって生じる高いアニオン電荷は、損紙を再利用すること - すなわち製紙工程で生じた任意の紙廃棄物を再パルプ化すること - を望む製糸業者にとって、蛍光増白剤が、系におけるアニオン電荷の増加（これは例えば、サイズに、または保持および排水目的に使用されるカチオン性化学物質を妨げ得る）をもたらす再パルプ化工程において抽出され得る、という困難をもたらし得る。

30

【 0 0 0 7 】

米国特許第 4, 466, 900 号は、減少したアニオン電荷を有する式 (1) の化合物 (M は通常アルカリ金属原子であり、p は 2 であり、そして R は特に実施例 1 に従うジエチルアミノラジカルである) を含有する、貯蔵安定性水溶液の製造方法であって、無機塩を除去するために反応混合物を半透膜に通すことを特徴とする方法を開示している。この付加的な時間 (およびコストを消費する工程) のために、上記方法は経済的に不利である。

【 0 0 0 8 】

スイス特許第 532, 686 号は、反応混合物から沈澱させることを特徴とする、減少したアニオン電荷を有する式 (I) の化合物 (M は通常アルカリ金属原子であり、p は 2 であり、そして R はジアルキルアミノラジカルである。ジ - n - プロピルアミンが表 I に記載されている) の製造および単離を記載している。そのようにして得られる式 (I) の固体化合物は、サイズプレスまたはコーティング組成物のいずれかにおいて、紙の増白に直接使用される。しかしながら、この特許では、濃厚な貯蔵安定性の水溶液の製造に関する開示はない。

40

【 0 0 0 9 】

国際公開第 2006/000573 号は、分岐アルキル鎖を有する脂肪族アルキルアミンから誘導される蛍光増白剤の貯蔵安定性の濃厚な溶液を開示している。式 (10) は、第二級アミンであるメチルイソプロピルアミンから誘導されるヘキサスルホン化 O B A を開示している。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

50

【 0 0 1 0 】

- 【特許文献 1】特開昭 6 2 - 1 0 6 9 6 5 号
 【特許文献 2】米国特許第 4 , 4 6 6 , 9 0 0 号
 【特許文献 3】スイス特許第 5 3 2 , 6 8 6 号
 【特許文献 4】国際公開第 2 0 0 6 / 0 0 0 5 7 3 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

従って、減少されたアニオン電荷を有する蛍光増白剤であって、そこから濃厚な貯蔵安定性増白剤水溶液を、追加的な時間消費工程およびコスト消費工程、例えば膜ろ過、単離、または助剤の添加なしで製造できる蛍光増白剤が必要とされている。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、式 (1) の化合物は、濃厚な水溶液として製造した場合に、減少したアニオン電荷と高い貯蔵安定性を合わせ持ち、追加の工程段階も可溶化剤も必要とせず、それと同時に、サイズプレスにおいて、または顔料性コーティング組成物において紙の表面に塗布された場合に優れた蛍光増白効果を付与する。

【 0 0 1 3 】

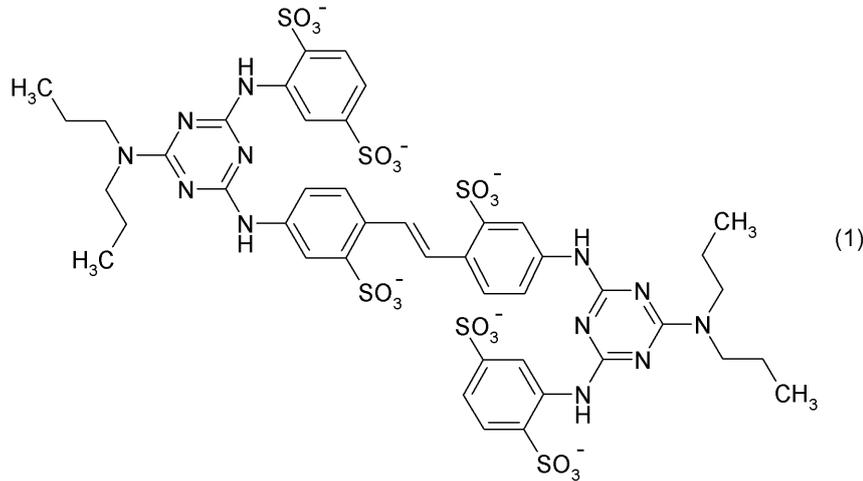
本発明は、成分 (a) 、 (b) および (c) を含む、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) であって、

20

成分 (a) が式 (1)

【 0 0 1 4 】

【化 2】



30

【 0 0 1 5 】

[式中、増白剤におけるアニオン電荷が、水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウム、 C_{1-4} 直鎖もしくは分岐アルキルラジカルによってモノ -、ジ - もしくはトリ置換されたアンモニウム、および C_{1-4} 直鎖もしくは分岐ヒドロキシアルキルラジカルによってモノ -、ジ - もしくはトリ置換されたアンモニウムからなる群から選択される 1 種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されている]

40

で表される少なくとも 1 種の蛍光増白剤であり、成分 (a) の濃度は、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として、1 k g あたり 0 . 0 8 ~ 0 . 3 モルであり、

成分 (b) が、少なくとも 1 種の無機塩 (S A) であり、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準として、2 ~ 1 5 重量 % の濃度を有し、そして、

成分 (c) が水であり、1 0 ~ 8 8 重量 % (濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準とした重量 %) の濃度を有する、

濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) を提供する。

50

【0016】

場合により、前記の貯蔵安定性水溶液(S)は、成分(a)の性能を高めるため、いわゆるキャリアーとして機能するために、ポリエチレングリコールを、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)の全重量を基準として、2~40重量%の量で含むことができる。

【0017】

場合により、前記の濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)は、成分(a)の性能を高めるため、いわゆるキャリアーとして機能するために、ポリビニルアルコールを、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)の全重量を基準として、0.01~10重量%の量で含むことができる。

【0018】

式(1)の好ましい化合物は、増白剤におけるアニオン電荷が、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、および C_{1-4} 直鎖もしくは分岐ヒドロキシアルキルラジカルによってモノ-、ジ-もしくはトリ置換されたアンモニウムからなる群から選択される1種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されている化合物である。

10

【0019】

式(1)のより好ましい化合物は、増白剤におけるアニオン電荷が、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、および C_{1-4} 直鎖もしくは分岐ヒドロキシアルキルラジカルによってモノ-、ジ-もしくはトリ置換されたアンモニウムからなる群から選択される1種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されている化合物である。

【0020】

式(1)の特に好ましい化合物は、増白剤におけるアニオン電荷が、 Na^+ および K^+ からなる群から選択される1種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されている化合物である。

20

【0021】

好ましくは、増白剤におけるアニオン電荷が1種またはそれ以上のカチオンからなるカチオン電荷によって相殺されている場合に、異なるカチオンのこの混合物は、2、3、4または5種、より好ましくは2、3または4種、より一層好ましくは2または3種の異なるカチオンを含む。

【0022】

本発明の1つの好ましい態様において、前記の濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)は、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)1kgあたり0.08~0.2モルの成分(a)を、より好ましくは濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)1kgあたり0.09~0.18モルの成分(a)を含む。

30

【0023】

本発明の別の好ましい態様において、前記の濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)は、前記濃厚な水溶液(S)の全重量を基準として、2.5~14重量%、より好ましくは2.5~12重量無機塩(SA)を含む。好ましくは、前記塩(SA)は、製造工程の副生成物である。

【0024】

好ましい無機塩(SA)は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウム塩、あるいは前記化合物の混合物である。

40

【0025】

より好ましくは、無機塩(SA)はハロゲン化リチウム、ハロゲン化ナトリウムまたはハロゲン化カリウム、あるいは前記化合物の混合物である。

【0026】

より一層好ましくは、無機塩(SA)は塩化ナトリウム、塩化カリウム、または前記化合物の混合物である。

【0027】

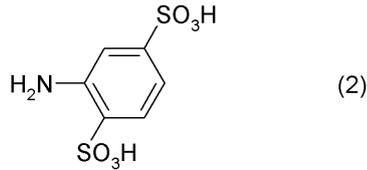
本発明のさらなる対象は、全ての好ましい実施態様においてまた、シアヌル酸ハライドと以下：

50

a) 遊離酸、部分的もしくは完全に塩形態にある式(2)のアミン、

【0028】

【化3】



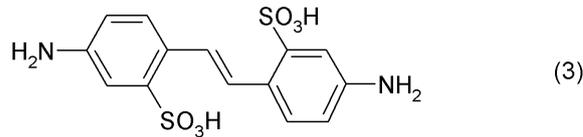
【0029】

b) 遊離酸、部分的もしくは完全に塩形態にある式(3)のジアミン、

10

【0030】

【化4】



【0031】

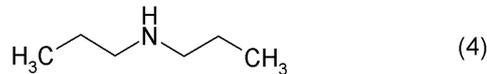
および、

c) 式(4)のジ-n-プロピルアミン、

【0032】

20

【化5】



【0033】

との段階的反応による(水の存在下に、塩基(B)を用いる)、上述の濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)を製造する方法である。

【0034】

好ましくは、製造工程から得られた溶液を、貯蔵安定性水溶液(S)の製造に直接、もし必要なら、希釈により所望の最終濃度にして、使用する。好ましくは、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)の製造には、さらなる工程段階、例えば膜ろ過、乾燥等は適用しない。

30

【0035】

シアヌル酸ハライドとしては、フッ化物、塩化物または臭化物を使用することができる。シアヌル酸クロリドが好ましい。

【0036】

各反応は、水性媒体において実施することができ、シアヌル酸ハライドは水に、または水性/有機媒体に懸濁され、シアヌル酸ハライドは溶媒、例えばアセトンに溶解される。各アミンは、希釈なしで、または水性溶液もしくは懸濁液の形態で導入することができる。芳香族アミンを第一に反応させるのが好ましいが、アミンは、シアヌル酸ハライドと任意の順序で反応させることができる。化学量論的な量のアミンは、式(3)のジアミンの場合にはシアヌル酸ハライドのモル量の半分を意味し、そして、式(2)のアミンおよび式(4)のジ-n-プロピルアミンの場合にはシアヌル酸ハライドと等価のモル量を意味する。各アミンは、シアヌル酸ハライドに対して、化学量論的に、または過剰量で反応させることができる。通常、芳香族アミンは化学量論的にまたはわずかに過剰量で反応させ；式(4)のジ-n-プロピルアミンは通常、化学量論に対して0.1~30%の過剰で使用される。

40

【0037】

シアヌル酸ハライドの第一のハロゲンの置換に関しては、0~20の範囲の温度で、そして酸性~中性pH条件下で、より好ましくは2~7のpH範囲において行うことが好ましい。シアヌル酸ハライドの第二のハロゲンの置換に関しては、20~60の範囲の

50

温度で、そして弱酸性～弱アルカリ性条件下で、好ましくは4～8の範囲のpHにおいて行うことが好ましい。シアヌル酸ハライドの第三のハロゲンの置換に関しては、60～102の範囲の温度で、そして弱酸性～アルカリ性条件下で、より好ましくは7～10の範囲のpHにおいて行うことが好ましい。

【0038】

例えば式(2)および(3)の芳香族アミンによる、および式(4)のジ-n-プロピルアミンによる、シアヌル酸ハライドの第一、第二および第三ハロゲンの置換のための反応時間は、10分～24時間の範囲、好ましくは30分～10時間、より好ましくは1～5時間の範囲である。

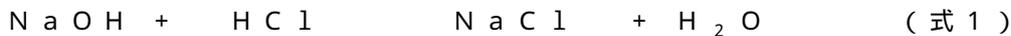
【0039】

各反応のpHは通常、好適な塩基(B)の添加、塩基(B)の選択により調節され、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)の所望の最終組成により決定される。好ましい塩基(B)は、例えば、アルカリ金属も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)水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩、または脂肪族第三級アミン、例えばトリエタノールアミンもしくはトリイソプロパノールアミン、あるいはこれらの組み合わせである。塩基(B)が2種またはそれ以上の異なる塩基の組み合わせである場合には、該塩基は、任意の順序で、または同時に添加することができる。

【0040】

好ましくは、塩(SA)は製造工程の間に、例えば、好適な塩基(B)によるハロゲン化水素の中和により形成し、例えば式1においては塩基(B)は水酸化ナトリウムである。

【0041】



好ましくは、ハロゲン化水素が、例えば式(2)および式(3)の芳香族アミンによるおよび式(4)のジ-n-プロピルアミンによる、シアヌル酸ハライドの3つの置換の間に放出される。

【0042】

反応pHを調節する必要がある場合には、酸を使用することができ、その例には、塩酸、硫酸、ギ酸および酢酸が含まれる。

【0043】

従って、本発明のさらなる対象は、上記で定義された濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)(全ての好ましい実施態様においてまた)の、好ましくはセルロース基材、例えば織物、不織布またはより好ましくは紙の蛍光増白のための、蛍光増白剤としての使用である。

【0044】

成分(a)に加えて、式(1)とは構造的に異なる他の蛍光増白剤を使用することができる。

【0045】

織物および不織布の蛍光増白のために、前記の濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)は、例えば、処理浴中における増白剤濃度をほぼ一定に維持することができるバジング工程において使用することができる。結合剤、特に合成樹脂を用いた織物(織物または好ましくは不織布)の仕上げにおいて、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)を処理浴において、またはその前に、合成樹脂に添加することができる。蛍光増白剤は、固定することができ、冷却静置(cold dwell)工程または熱処理によって、場合により中間乾燥の後に、仕上げ剤で架橋することができる。酸および塩、例えば塩化マグネシウムおよび塩化亜鉛に対する安定性のために、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)の形態にある式(1)の化合物はまた、綿の蛍光増白および同時の防しわ加工に好適である。濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)は、0.01～2.5重量%、好ましくは0.02～2.0重量%(乾燥セルロース性基材の重量を基準とした重量%)の範囲内の量で使用することができる。

【0046】

10

20

30

40

50

濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)は、より好ましくは、紙および不織布の増白のための、より一層好ましくは、シート形成後の紙のまたはウェブ形成後の不織布の蛍光増白のための蛍光増白剤として好適である。

【0047】

特に好ましくは、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)は、シート形成後の紙の増白に適している。これは、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)を顔料性コーティング組成物に、またはサイズ溶液もしくは懸濁液に添加することによって達成することができる。紙は微細性もしくは粗性であることができ、そして漂白もしくは無漂白セルロースであることができる。

【0048】

サイズプレスにおける紙の処理のために、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)を、サイズ溶液もしくは懸濁液1リットルあたり0.5~125グラム、好ましくは1リットルあたり2~100グラムの範囲で含むサイズ溶液もしくは懸濁液を使用することができる。前記サイズ溶液もしくは懸濁液はまた、1種またはそれ以上の結合剤を、1~30重量%、好ましくは2~20重量%、最も好ましくは5~15重量%の濃度(サイズ溶液の全重量を基準とした重量%)で含むことができる。前記サイズ溶液もしくは懸濁液のpHは通常5~9、好ましくは6~8の範囲内である。

【0049】

結合剤は、天然デンプン、酵素的化工デンプン、化学的化工デンプンおよびそれらの混合物からなる群から選択される。化工デンプンは、好ましくは酸化デンプン、ヒドロキシエチル化デンプンまた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または両性デンプンである。デンプン源は任意でよいが、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、タピオカまたはサゴである。

【0050】

サイズ溶液もしくは懸濁液は、場合により、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)に含まれる無機塩(SA)とは異なる二価金属塩または二価金属塩の混合物を、サイズ溶液1lあたり1~100g/l、好ましくは2~80g/l、特に好ましくは5~70g/lの濃度で含むことができる。

【0051】

好ましい二価金属塩は、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、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、重亜硫酸カルシウム、重亜硫酸マグネシウム、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、および前記化合物の混合物からなる群から選択される。

【0052】

より好ましい二価金属塩は、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、チオ硫酸マグネシウム、および前記化合物の混合物からなる群から選択される。

【0053】

特に好ましい二価金属塩は、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、および前記化合物の混合物からなる群から選択される。

【0054】

前記二価金属塩が1種またはそれ以上のカルシウム塩および1種またはそれ以上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、添加した二価金属塩の全重量を基準として、0.1~99.9重量%の範囲内であることができる。

【0055】

濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)に加えて、サイズ溶液または懸濁液はまた、1種または

10

20

30

40

50

それ以上のバインダー、水、および場合により式(1)とは構造的に異なる蛍光増白剤、および場合により1種またはそれ以上の二価金属塩を含むことができる。サイズ溶液または懸濁液は、成分(a)の製造の間に形成される副生成物、ならびに、セルロース基材、例えば織物、不織布または紙の処理のために慣用的に使用される他の添加剤を含むことができる。

【0056】

紙添加剤の例は、二次バインダー、不凍液、殺生物剤、消泡剤、ワックスエマルジョン、染料、無機塩、保存剤、錯化剤、増粘剤、表面サイズ剤、架橋剤、顔料、特殊樹脂等である。

【0057】

サイズ組成物は好ましくは、濃厚な貯蔵安定性水溶液(S)および場合により二価金属塩および/または他の任意成分を、バインダー水溶液に、好ましくは20 ~ 90 の温度で添加することによって製造される。

【0058】

前記サイズ組成物は、本技術分野において公知の任意の表面処理方法によって、紙基材の表面に塗布することができる。サイズ組成物の塗布方法の例には、サイズプレス塗布、カレンダーサイズ塗布(calender size application)、タブサイズ、コーティング塗布および噴霧塗布が含まれる。サイズ組成物の塗布の好ましい方法は、サイズプレス、例えばパドルサイズプレスにおけるものである。予め形成させた紙のシートを、サイズ組成物で浸された双ロールニップを通す。紙が組成物の一部を吸収し、残りはニップにおいて除かれる。

【0059】

前記紙基材はセルロース繊維のウェブを含み、それは任意の繊維状植物から得ることができる。好ましくは、セルロース繊維は硬材および/または軟材から得られる。繊維は、新生繊維または再生繊維のいずれかがよく、あるいは、新生繊維および再生繊維の任意の組み合わせでもよい。

【0060】

顔料性コーティング組成物は、少なくとも1種のバインダーおよび1種の白色顔料、特に不透明白色顔料を含有し、追加的にさらなる添加剤、例えば分散剤および消泡剤を含有していてもよい、本質的に水性の組成物である。

【0061】

白色顔料を含まないコーティング組成物を製造することが可能だが、印刷用の最も良好な白色基材は、10 ~ 80重量%(不透明コーティング組成物の全重量を基準とした重量%)の白色顔料を含む不透明コーティング組成物を用いて作られる。そのような白色顔料は、通常、無機顔料、例えば、ケイ酸アルミニウム(例えばカオリン、さもなければ陶土として知られている)、炭酸カルシウム(例えばチョーク)、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、炭酸バリウム、硫酸バリウムまたは硫酸カルシウム(例えばセッコウ)、またはこれらの混合物である。

【0062】

顔料性コーティング組成物におけるバインダーは、製紙産業でコーティング組成物の製造に通常用いられている任意のものでよく、単一のバインダー、または一次および二次バインダーの混合物からなることができる。単独のバインダーもしくは一次バインダーは、好ましくは、合成ラテックス、典型的にはスチレンブタジエン、酢酸ビニル、スチレンアクリル、ビニルアクリルもしくはエチレン酢酸ビニルポリマーである。二次バインダーは、例えばデンプン、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、ダイズポリマーまたはポリビニルアルコールであることができる。

【0063】

単独のバインダーもしくは一次バインダーは、通常、5 ~ 25重量%(白色顔料の全重量を基準とする重量%)の範囲の量で使用される。二次バインダーは、通常、0.1 ~ 10重量%(白色顔料の全重量を基準とする重量%)の範囲の量で使用され;しかしながら

10

20

30

40

50

、デンプンは通常 3 ~ 10 重量% (白色顔料の全重量を基準とする重量%) の範囲で使用される。

【0064】

前記の濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) は、0.01 ~ 3 重量%、好ましくは 0.05 ~ 2 重量% (白色顔料の重量を基準とした重量%) の範囲の成分 (a) 量が得られる量で使用することができる。

【0065】

式 (1) の蛍光増白剤を含有する濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) は、特開昭 62 - 106965 号に記載の類似化合物と比較して、アニオン電荷が低いという利点を有する。

【0066】

驚くべきことに、式 (1) の蛍光増白剤はまた、スイ斯特許第 532, 686 号および米国特許第 4, 466, 900 号に例示されるような、式 (1) の化合物のジ - n - プロピルアミノラジカルがジ - n - エチルアミノもしくはジ - n - ブチルアミノラジカルに交換されている類似化合物よりも高い水溶性を有する。

【0067】

驚くべきことに、濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) は、特開昭 62 - 106965 号に記載の類似化合物と比較して、より良好な使用特性を示す。

【0068】

以下の実施例によって、本発明をさらに詳細に説明する。特に言及しない限り、「%」および「部」は、重量%および重量部を意味するものである。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】スイ斯特許第 532686 号からの実施例 6 によって得られる式 (6a) の化合物 (左)、および本願からの製造例 2a によって得られる式 (6) の化合物 (右) を、1 kg あたり 0.150 モル含有する水溶液を示す。

【実施例】

【0070】

< 製造例 1 >

520.2 部のアニリン - 2, 5 - ジスルホン酸ナトリウム塩を、900 部の水に添加し、約 295.1 部の 30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて、約 25 および約 8 ~ 9 の pH で溶解させる。このようにして調製した溶液を約 30 分の時間をかけて、405 部の水および 630 部の氷に分散させた 331.9 部のシアヌル酸クロリドへ添加する。氷 / 水浴を用いて温度を 5 未満に維持し、約 504.1 部の 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液を用いて pH を約 4 ~ 5 に維持する。添加の終了時に、約 35.1 部の 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液を用いて pH を約 6 に増加させ、反応が完了するまで約 0 ~ 5 で攪拌を継続する。その後、151.2 部の重炭酸ナトリウムを反応混合物に添加する。窒素下において、333.4 部の 4, 4' - ジアミノスチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸を 1240 部の水に、約 235.8 部の 30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて約 45 ~ 50 および約 8 ~ 9 の pH 値で溶解させることにより得られる水溶液を、反応混合物に滴下する。得られた混合物を約 45 ~ 50 で反応の完了まで攪拌する。得られた水性混合物は、式 (5) の化合物を混合物 1 kg あたり 0.161 モルの濃度で含有する。

【0071】

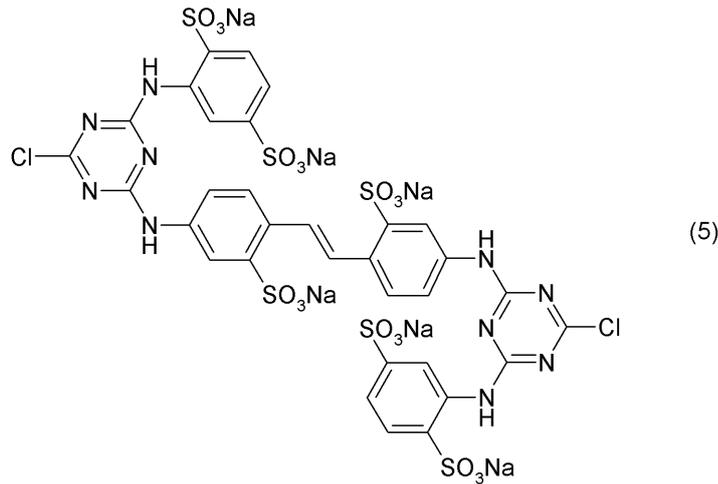
10

20

30

40

【化6】



10

【0072】

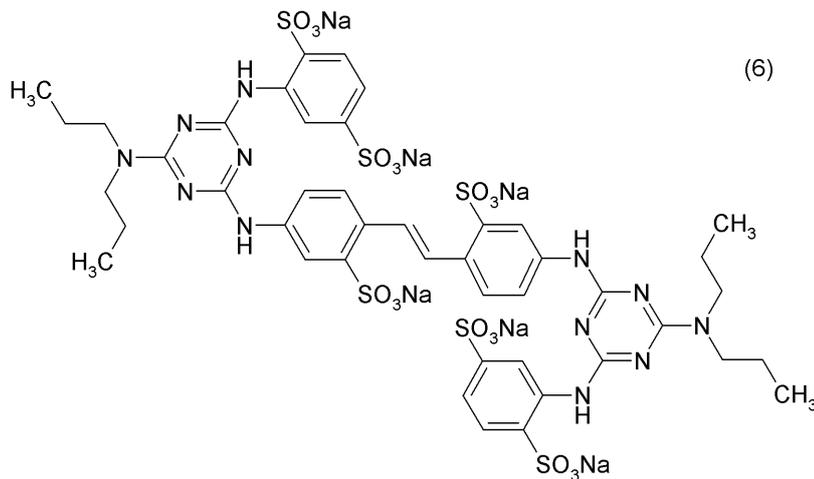
< 製造例 2 a >

製造例 1 に従って得られた式 (5) の化合物を含む水性混合物 1 2 3 4 . 5 部に、4 2 . 5 部のジ - n - プロピルアミンを添加する。該混合物を還流下で 2 時間攪拌し、pH は 3 0 重量% 水酸化ナトリウム水溶液の添加により 8 ~ 9 に維持する。このようにして調製された水性溶液を 6 0 ~ 6 5 に冷却し、ろ過する。水をろ液に添加するか、または留去することにより、1 k g の最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 a あたり 0 . 1 5 0 モルの濃度の式 (6) の化合物 (最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 a の全重量を基準として 2 0 . 4 重量%)、および約 5 . 3 重量% (最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 a の全重量を基準とした重量%) の塩化ナトリウムを含む、濃厚な貯蔵安定性水溶液 2 a が得られる。そのようにして調製された濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 a は 8 ~ 9 の範囲の pH を有し、5 で 2 週間たった後でも沈澱を示さない。

20

【0073】

【化7】



30

40

【0074】

< 製造例 2 b >

以下：

- 製造例 2 a に従って製造された式 (6) の化合物を含有する濃厚な蛍光増白剤水溶液、および
 - 平均分子量 1 5 0 0 を有するポリエチレングリコール、
- を、9 0 ~ 9 5 に加熱しながら一緒に攪拌することにより、濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b を製造する。1 k g の最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b あたり 0 . 1 5 0 モルの濃度の式 (6) の化合物と 6 重量% のポリエチレングリコール 1 5 0 0

50

(最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b の全重量を基準とした重量%) を含む最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b を得るために、各成分の部が選択される。最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b において各成分の所望の濃度を得るためには、水を添加するか、あるいは蒸留により除去する。前記の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b は 8 ~ 9 の範囲の pH を有し、約 5.3 重量% (最終の濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b の全重量を基準とした重量%) の塩化ナトリウムを含む。この手順に従って得られた濃厚な貯蔵安定性蛍光増白剤水溶液 2 b は、5 で 2 週間たった後でも沈澱の徴候を示さない。

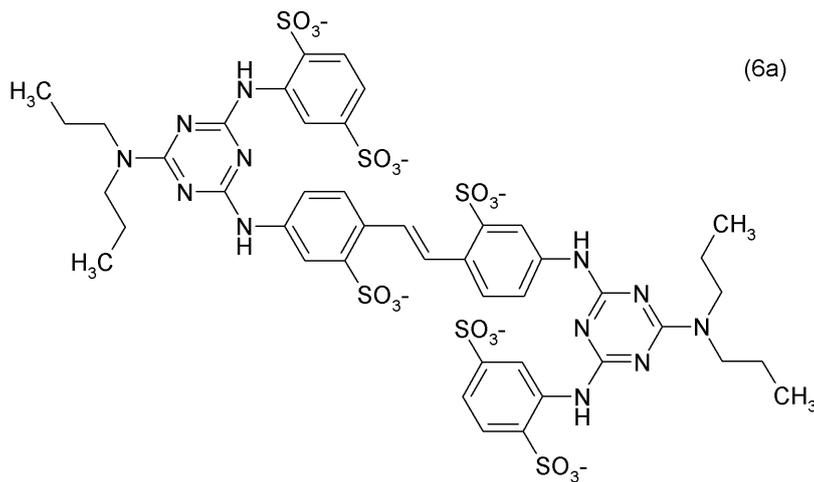
【0075】

< 比較例 2 c >

スイ斯特許第 532686 号からの実施例 6 に記載されるのと同じの手順に従うことにより、式 (6a) の化合物を粉末として得る (蛍光増白剤におけるアニオン電荷は Na^+ および / または K^+ カチオンによって相殺されている)。

【0076】

【化 8】



10

20

【0077】

式 (6a) の化合物と一緒に、前記粉末は、1.9 重量% のナトリウムカチオン、7.5 重量% のカリウムカチオン、5.1 重量% の塩化物アニオンおよび 1.3 重量% の水 (得られる最終粉末の全重量を基準とした重量%) を含む。

30

【0078】

式 (6a) の化合物を 1 kg あたり 0.150 モルの濃度で含有する水性混合物を、スイ斯特許 (CH) 第 532686 号からの実施例 6 におけるように得られた式 (6a) の化合物を含有する粉末を水に添加し、1 時間攪拌することによって製造する。

(写真 1。付属物を参照。)

【0079】

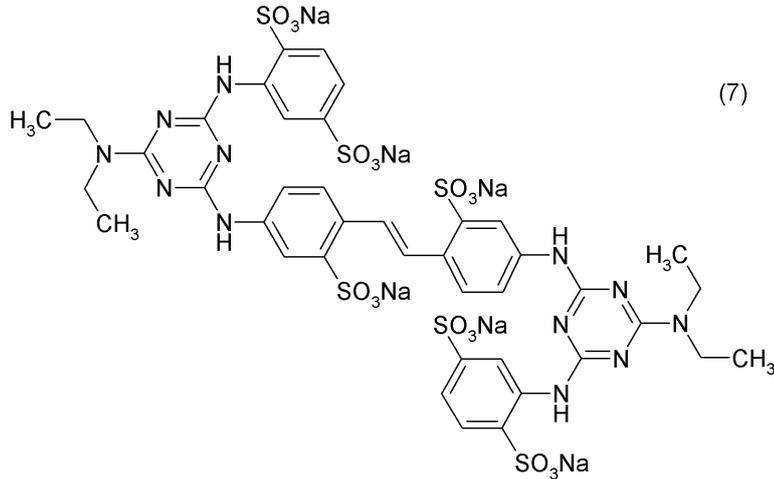
< 比較例 3 >

1 kg の最終の蛍光増白剤水溶液 3 あたり 0.150 モルの濃度の式 (7) の化合物 (最終の蛍光増白剤水溶液 3 の全重量を基準として 19.6 重量%)、そして約 5.3 重量% (最終の蛍光増白剤水溶液 3 の全重量を基準とした重量%) の塩化ナトリウムを含む蛍光増白剤水溶液 3 が、製造例 2 a と同一の手順であって、42.5 部のジ-n-プロピルアミンの代わりに 30.7 部のジエチルアミンが使用される点だけが異なる手順に従って得られる。そのようにして調製された蛍光増白剤水溶液 3 は 8 ~ 9 の範囲の pH を有し、5 で 0 ~ 4 日以内に沈澱を示す。

40

【0080】

【化 9】



10

【0081】

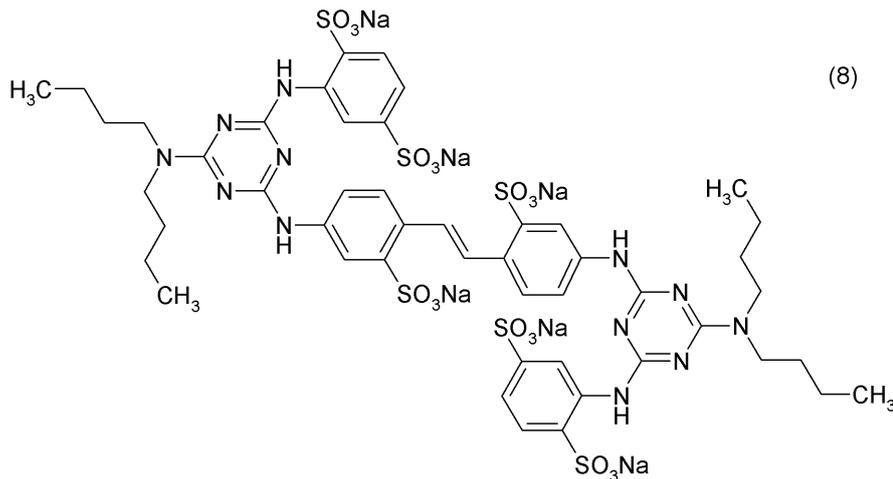
< 比較例 4 >

1 kg の最終の蛍光増白剤水溶液 4 あたり 0.150 モルの濃度の式 (8) の化合物 (最終の蛍光増白剤水溶液 4 の全重量を基準として 21.3 重量%)、および約 5.3 重量% (最終の蛍光増白剤水溶液 4 の全重量を基準とした重量%) の塩化ナトリウムを含む蛍光増白剤水溶液 4 を、製造例 2 a と同一の手順であって、42.5 部のジ-n-プロピルアミンの代わりに 54.3 部のジ-n-ブチルアミンが使用される点だけが異なる手順に従って得た。そのようにして調製された蛍光増白剤水溶液 4 は 8~9 の範囲の pH を有し、5 で 0~4 日以内に沈澱を示す。

20

【0082】

【化 10】



30

【0083】

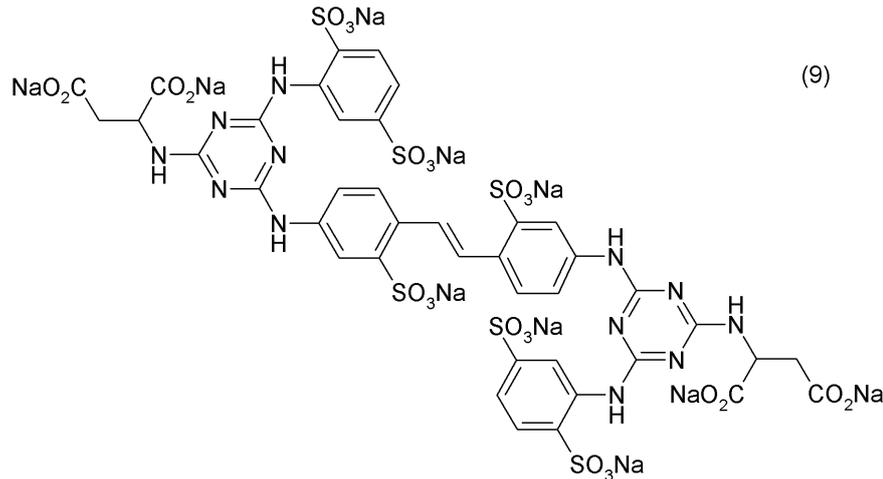
< 比較例 5 a >

1 kg の最終の蛍光増白剤水溶液 5 a あたり 0.150 モルの濃度の式 (9) の化合物 (最終の蛍光増白剤水溶液 5 a の全重量を基準として 22.7 重量%) および約 5.3 重量% (最終の蛍光増白剤水溶液 5 a の全重量を基準とした重量%) の塩化ナトリウムを含む蛍光増白剤水溶液 5 a が、製造例 2 a と同一の手順であって、42.5 部のジ-n-プロピルアミンの代わりに 55.9 部の L-アスパラギン酸が使用される点だけが異なる手順に従って得られる。そのようにして調製された蛍光増白剤水溶液 5 a は 8~9 の範囲の pH を有し、5 で 2 週間たった後でも沈澱の徴候を示さない。

40

【0084】

【化 1 1】



10

【 0 0 8 5】

< 比較例 5 b >

以下：

- 比較例 5 a に従って製造された式 (9) の化合物を含有する水溶液、および
 - 平均分子量 1 5 0 0 を有するポリエチレングリコール、
- を、9 0 ~ 9 5 に加熱しながら一緒に攪拌することにより、蛍光増白剤水溶液 5 b を製造する。1 k g の最終蛍光増白剤水溶液 5 b あたり 0 . 1 5 0 モルの濃度の式 (9) の化合物と 6 重量 % のポリエチレングリコール 1 5 0 0 (最終蛍光増白剤水溶液 5 b の全重量を基準とした重量 %) を含む最終蛍光増白剤水溶液 5 b を得るために、各成分の部が選択される。最終蛍光増白剤水溶液 5 b において各成分の所望の濃度を得るためには、水を添加するか、あるいは蒸留により除去する。前記の蛍光増白剤水溶液 5 b は 8 ~ 9 の範囲の pH を有し、約 5 . 3 重量 % (最終蛍光増白剤水溶液 5 b の全重量を基準とした重量 %) の塩化ナトリウムを含む。この手順に従って得られた蛍光増白剤水溶液 5 b は、5 で 2 週間たった後でも沈澱の徴候を示さない。

20

【 0 0 8 6】

< 比較例 6 a >

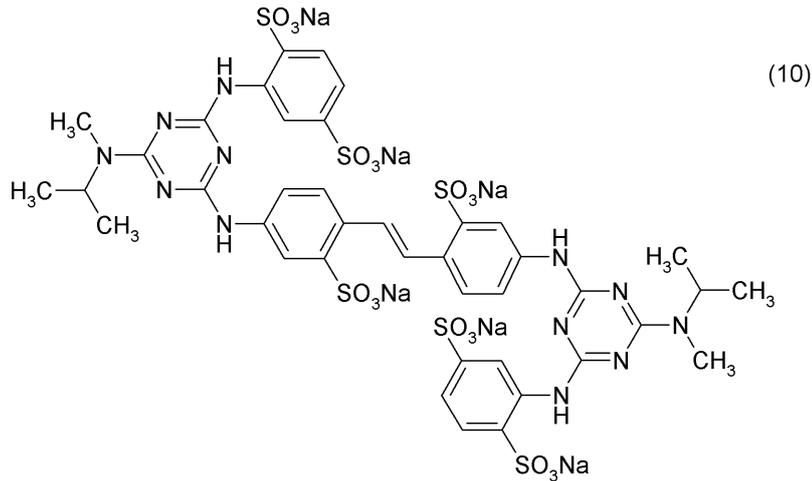
国際公開第 2 0 0 6 / 0 0 0 5 7 3 号に開示される式 (1 0) の化合物を 1 k g の最終の蛍光増白剤水溶液 6 a あたり 0 . 1 5 0 モルの濃度 (最終の蛍光増白剤水溶液 6 a の全重量を基準として 1 9 . 6 重量 %) で含み、そして約 5 . 3 重量 % (最終の蛍光増白剤水溶液 6 a の全重量を基準とした重量 %) の塩化ナトリウムを含む蛍光増白剤水溶液 6 a が、製造例 2 a と同一の手順であって、4 2 . 5 部のジ - n - プロピルアミンの代わりに 3 0 . 7 部の N - メチル - N - イソプロピルアミンが使用される点だけが異なる手順に従って得られる。そのようにして調製された蛍光増白剤水溶液 6 a は 8 ~ 9 の範囲の pH を有し、5 で 1 ~ 5 日以内に沈澱を示す。

30

【 0 0 8 7】

40

【化 1 2】



10

【 0 0 8 8 】

< 比較例 6 b >

以下：

- 比較例 6 a に従って製造された式 (1 0) の化合物を含有する水溶液、および
 - 平均分子量 1 5 0 0 を有するポリエチレングリコール、
- を、90 ~ 95 に加熱しながら一緒に攪拌することにより、蛍光増白剤水溶液 6 b を製造する。1 k g の最終蛍光増白剤水溶液 6 b あたり 0 . 1 5 0 モルの濃度の式 (1 0) の化合物と 6 重量 % のポリエチレングリコール 1 5 0 0 (最終蛍光増白剤水溶液 6 b の全重量を基準とした重量 %) を含む最終蛍光増白剤水溶液 6 b を得るために、各成分の部が選択される。最終蛍光増白剤水溶液 6 b において各成分の所望の濃度を得るためには、水を添加するか、あるいは蒸留により除去する。前記の蛍光増白剤水溶液 6 b は 8 ~ 9 の範囲の pH を有し、約 5 . 3 重量 % (最終蛍光増白剤水溶液 6 b の全重量を基準とした重量 %) の塩化ナトリウムを含む。この手順に従って得られた蛍光増白剤水溶液 6 b は、5 で 1 週間以内に沈澱を示す。

20

【 0 0 8 9 】

< 使用例 2 a および比較使用例 5 a >

それぞれ 0 ~ 8 0 g / l (乾燥蛍光増白剤を基準として 0 ~ 約 2 0 g / l) の範囲にある以下：

- 製造例 2 a に従い製造された式 (6) の化合物、および
 - 比較例 5 a に従い製造された式 (9) の化合物、
- を含む蛍光増白剤水溶液の 1 種を、塩化カルシウム (3 0 g / l) およびアニオン性ジャガイモデンプン (5 0 g / l) (A V E B E B . A . 製 P e r f e c t a m y l A 4 6 9 2) を含む攪拌水溶液に 6 0 で添加することにより、サイズ溶液を製造する。該サイズ溶液を冷却し、その後、実験用サイズプレスの駆動ローラー間に加え、A K D (アルキルケテンダイマー) でサイズされ、漂白された市販の 7 5 g / m ² 原紙シートに塗布する。処理した紙を、平床乾燥機において、7 0 で 5 分間乾燥する。乾燥した紙を調湿し、その後、校正した A u t o E l r e p h o 分光光度計において C I E 白色度および a * および b * 値を測定する。結果はそれぞれ表 1 および表 2 に示され、これらは本発明によってもたらされる優れた白色度ビルドアップと改善された色合い顕色 (s h a d e d e v e l o p m e n t) を明確に示している。

40

【 0 0 9 0 】

表 1 : C I E 白色度

【 0 0 9 1 】

【表 1】

OBA 溶液 [g/l]	実施例	
	2a	5a
0	104.3	104.3
20	135.2	134.3
40	139.9	138.6
60	141.2	137.8
80	143.1	135.2

10

【0092】

表 2 : C I E L A B a * および b * 値

【0093】

【表 2】

OBA 溶液 [g/l]	実施例			
	2a		5a	
	a*	b*	a*	b*
0	1.19	-3.59	1.19	-3.59
20	2.36	-9.95	2.30	-9.89
40	2.65	-10.18	2.01	-10.73
60	2.55	-11.40	1.53	-10.49
80	2.61	-11.82	0.92	-9.77

20

【0094】

< 使用例 2 b および比較使用例 5 b >

それぞれ 0 ~ 80 g / l (乾燥蛍光増白剤を基準として 0 ~ 約 20 g / l) の濃度範囲
にある以下:

- 製造例 2 b に従い製造された式 (6) の化合物、および
- 比較例 5 b に従い製造された式 (9) の化合物、

を含む蛍光増白剤水溶液の 1 種を、塩化カルシウム (30 g / l) およびアニオン性ジャガイモデンプン (50 g / l) (A V E B E B . A . 製 P e r f e c t a m y l A 4 6 9 2) を含む攪拌水溶液に 60 で添加することにより、サイズ溶液を製造する。該サイズ溶液を冷却し、その後、実験用サイズプレスの駆動ローラー間に加え、AKD (アルキルケテンダイマー) でサイズされ、漂白された市販の 75 g / m² 原紙シートに塗布する。処理した紙を、平床乾燥機において、70 で 5 分間乾燥する。乾燥した紙を調湿し、その後、校正した A u t o E l r e p h o 分光光度計において C I E 白色度および a * および b * 値を測定する。結果はそれぞれ表 3 および表 4 に示され、これらは本発明によってもたらされる優れた白色度ビルドアップと改善された色合い顕色を明確に示している。

40

【0095】

表 3 : C I E 白色度

【0096】

【表 3】

OBA 溶液 [g/l]	実施例	
	2b	5b
0	104.3	104.3
20	137.3	136.1
40	141.5	139.9
60	143.5	138.2
80	144.5	136.8

10

【0097】

表 4 : C I E L A B a * および b * 値

【0098】

【表 4】

OBA 溶液[g/l]	実施例			
	2b		5b	
	a*	b*	a*	b*
0	1.19	-3.59	1.19	-3.59
20	2.83	-10.67	2.35	-10.29
40	2.87	-11.11	2.03	-11.01
60	3.03	-11.99	1.53	-10.51
80	2.93	-12.15	1.11	-10.13

20

【0099】

< 使用例 3 >

70部のチョーク（OMYAからHydrocarb 90の商標名で市販されている）、30部のクレイ（IMERYSからKaolin SPSの商標名で市販されている）、42.8部の水、0.6部の分散剤（BASFからPolysalzsの商標名で市販されているポリアクリル酸のナトリウム塩）、20部の50%ラテックス（DowからDL 921の商標名で市販されているスチレンブタジエンコポリマー）、8部の98~99%の加水分解度および4.0~5.0mPa.s（20で4%水溶液）を有するポリビニルアルコール10%水溶液（0.8部の乾燥ポリビニルアルコール）を含むコーティング組成物を製造する。前記コーティング組成物の固体含有量を、水の添加によって約65%に調節し、pHを水酸化ナトリウムによって8~9に調節する。

30

【0100】

それぞれ製造例2aおよび2b、ならびに比較例5aおよび5bに記載されるように製造した蛍光増白剤水溶液2a、2b、5aおよび5bを、乾燥固体の0.8~2.0重量%の濃度範囲で、攪拌しているコーティング組成物に添加する。その後、増白したコーティング組成物を、標準速度設定およびバーにおける標準負荷で、自動巻線型バーアPLICATOR（wire-wound bar applicator）を用いて、中性サイズ処理された市販の75gsm白色原紙シートに塗布する。その後、コーティングした紙を高温気流において2分間乾燥する。乾燥した紙を調湿し、その後、校正したAuto Elrepho分光光度計においてCIE白色度およびCIELAB a*およびb*値を測定する。結果はそれぞれ表5および表6に示され、これらは本発明によってもたらされる優れた白色度ビルドアップと改善された色合い顕色を明確に示している。

40

【0101】

表 5 : C I E 白色度

【0102】

50

【表 5】

乾燥固体重量による OBA溶液の濃度(%)	実施例		比較例	
	2a	2b	5a	5b
0	88.7	88.7	88.7	88.7
0.8	116.1	116.3	116.0	116.3
1.2	119.3	120.7	118.4	120.4
1.6	121.5	123.0	118.2	121.5
2.0	122.1	124.2	116.6	121.5

10

【0103】

表 6 : C I E L A B a * および b * 値

【0104】

【表 6】

乾燥固体重量に よるOBA溶液 の濃度(%)	実施例				比較例			
	2a		2b		5a		5b	
	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*
0	0.23	0.20	0.23	0.20	0.23	0.20	0.23	0.20
0.8	1.83	-5.61	1.85	-5.75	1.57	-5.61	1.68	-5.73
1.2	1.98	-6.37	2.07	-6.69	1.41	-6.05	1.68	-6.52
1.6	2.00	-6.83	2.16	-7.17	0.91	-5.90	1.47	-6.70
2.0	1.90	-6.92	2.15	-7.40	0.42	-5.47	1.13	-6.64

20

【0105】

< 使用例 4 >

それぞれ 0 ~ 60 g / l (乾燥蛍光増白剤を基準として 0 ~ 約 20 g / l) の濃度範囲
にある以下:

- 比較例 2 c に従い製造された式 (6 a) の化合物、および
- 比較例 2 a に従い製造された式 (6) の化合物、

を含む蛍光増白水性混合物の 1 種を、アニオン性ジャガイモデンプン (50 g / l) (A
V E B E B . A . 製 P e r f e c t a m y l A 4 6 9 2) を含む攪拌水溶液に 60
で添加することにより、サイズ溶液を製造する。該サイズ溶液を冷却し、その後、実験用
サイズプレスの駆動ローラー間に加え、AKD (アルキルケテンダイマー) でサイズ処理
され、漂白された市販の 75 g / m² 原紙シートに塗布する。処理した紙を、平床乾燥機
において、70 で 5 分間乾燥する。

30

【0106】

乾燥した紙を調湿し、その後、校正した A u t o E l r e p h o 分光光度計において
C I E 白色度を測定する。結果は表 7 に示され、これは本発明によってもたらされる優れ
た白色度ビルドアップを明確に示している。

40

【0107】

表 7 : C I E 白色度

【0108】

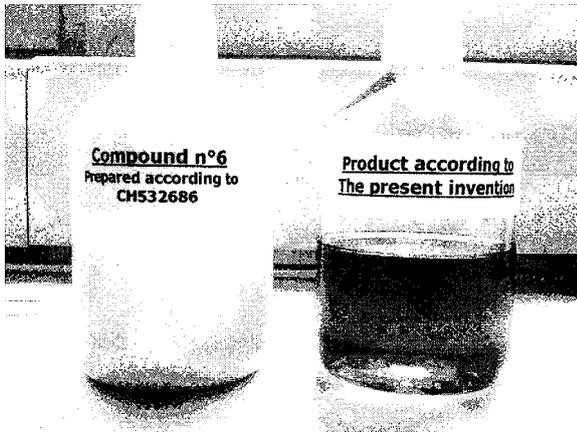
【表 7】

OBA 溶液 [g/l]	実施例	
	2a	2c
0	101.2	101.2
10	121.7	121.7
20	130.4	128.9
30	135.0	133.3
40	137.8	135.6
60	141.2	139.0

10

【図 1】

写真 1：スイス特許第 5 3 2 6 8 6 号からの実施例 6 によって得られる式 (6 a) の化合物 (左)、および本願からの製造例 2 a によって得られる式 (6) の化合物 (右) を、1 kg あたり 0.150 モル含有する水溶液。



この写真は、本発明によって提供される水溶液が貯蔵安定性に関して有利であることを明確に示している。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/EP2010/007287
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D251/54 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D		
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, WPI Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 532 686 A (CIBA GEIGY AG [CH]) 15 January 1973 (1973-01-15) cited in the application Formula 1, Table 1, example 6 column 1, line 3 - line 4 column 3, line 39 - column 4, line 36 column 4, lines 39,44 column 5, line 31 - line 40 column 6, line 5 - line 8 column 6, line 41 - line 44	1-23
X	EP 1 378 545 A1 (NIPPON KAYAKU KK [JP]) 7 January 2004 (2004-01-07) claim 1	1-23
X	EP 1 612 209 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 4 January 2006 (2006-01-04) cited in the application claim 1	1-23
<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		Date of mailing of the international search report
12 January 2011		18/01/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lewis, Sara

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/007287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 532686	A	15-01-1973 DE 1943801 A1	23-04-1970
EP 1378545	A1	07-01-2004 CN 1498250 A WO 02077106 A1 TW 581790 B US 2004111812 A1	19-05-2004 03-10-2002 01-04-2004 17-06-2004
EP 1612209	A1	04-01-2006 AT 383346 T AU 2005256643 A1 BR PI0510140 A CA 2562777 A1 CN 101094842 A DE 602005004290 T2 EP 1763519 A1 WO 2006000573 A1 ES 2296200 T3 JP 2008505856 T PT 1763519 E US 2007245503 A1 ZA 200609273 A	15-01-2008 05-01-2006 02-10-2007 05-01-2006 26-12-2007 08-01-2009 21-03-2007 05-01-2006 16-04-2008 28-02-2008 08-04-2008 25-10-2007 25-06-2008

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 D 0 6 M 101/06 (2006.01) D 0 6 M 13/358
 D 0 6 M 101:06

(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP (AL, 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, R S, 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, I D, 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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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 レヴァウ・フレデリク
 フランス国、 6 8 1 0 0 ミュルーズ、プールヴァール・アルフレッド・ヴァラッハ、 4 7

(72) 発明者 ブッディファット・デイビット
 イギリス国、 ビーディー 1 0 ・ 0 エヌワイ、ブラッドフォード、アッパーリー・ブリッジ、ザ・ス
 トローン、ブランドウエル・ロッジ、 8

(72) 発明者 ジャクソン・アンドリュウ・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

F ターム (参考) 4L033 AA02 AB05 AB07 AC15 BA28 BA58
 4L055 AG10 AG23 AG35 AG48 AG99 AH02 AH07 AJ02 AJ04 BD10
 BE08 BE10 BE20 EA25 FA12 FA30

【要約の続き】

蔵安定性水溶液 (S) の全重量を基準とした重量 %) の濃度を有する、
 濃厚な貯蔵安定性水溶液 (S) 。

