

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4550419号
(P4550419)

(45) 発行日 平成22年9月22日(2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日(2010.7.16)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 67/44	(2006.01)	C09B 67/44	D
C09B 57/00	(2006.01)	C09B 57/00	W
D06L 3/12	(2006.01)	D06L 3/12	
D21H 21/30	(2006.01)	D21H 21/30	

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-545885 (P2003-545885)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月18日 (2002.11.18)
 (65) 公表番号 特表2005-509735 (P2005-509735A)
 (43) 公表日 平成17年4月14日 (2005.4.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2002/004807
 (87) 國際公開番号 WO2003/044275
 (87) 國際公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)
 審査請求日 平成17年9月20日 (2005.9.20)
 (31) 優先権主張番号 0127903.3
 (32) 優先日 平成13年11月21日 (2001.11.21)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 397054015
 クラリアント ファイナンス (ビーブイ
 アイ) リミテッド
 イギリス領バージン諸島、トートラ、ロー
 ド タウン、ピー. オー. ボックス 66
 2, ウィックカムズ ケイ, シトコ ビルデ
 ィング
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

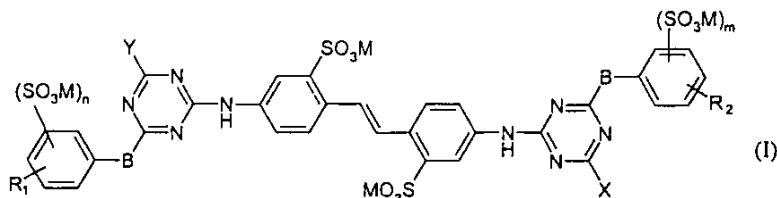
(54) 【発明の名称】 蛍光増白剤に関する改良

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(I)

【化 1】



10

(式中、R₁ 及び R₂ は互いに独立に H、ハロゲン、未置換 C₁₋₆アルキル、置換 C₁₋₆アルキル又は C₁₋₆アルコキシであり、

各 B は互いに独立に -O- 又は -NR₃- であり、

R₃ は H、未置換 C₁₋₄アルキル又は置換 C₁₋₄アルキルであり、

X はハロゲンであり、

Y は OR₄、SR₄ 又は NR₄R₅ であり、ここで、

R₄ は未置換 C₁₋₆アルキル、置換 C₁₋₆アルキル、未置換フェニル又は置換フェニルで

20

あり、

R_5 は H、未置換 C_{1-6} アルキル又は置換 C_{1-6} アルキルであり、又は、

R_4 及び R_5 はそれらが結合した窒素原子と一緒にピロリジニル、ピペリジニル又はモルホリニル基を形成し、

n 及び m は互いに独立に 0、1 又は 2 であり、

各 M はカチオンである) の化合物又はその混合物の蛍光増白剤としての使用。

【請求項 2】

R_1 及び R_2 は互いに独立に H、C1、F、未置換 C_{1-2} アルキル、置換 C_{1-2} アルキル又は C_{1-2} アルコキシであり、

各 B は互いに独立に -O- 又は -NR₃- であり、

R_3 は H、未置換 C_{1-2} アルキル又は置換 C_{1-2} アルキルであり、

X は F 又は C1 であり、

Y は OR₄、SR₄ 又は NR₄R₅ であり、ここで、

R_4 は未置換 C_{1-6} アルキル、置換 C_{1-6} アルキル、未置換フェニル又は置換フェニルであり、

R_5 は H、未置換 C_{1-6} アルキル又は置換 C_{1-6} アルキルであり、又は、

R_4 及び R_5 はそれらが結合した窒素原子と一緒にピロリジニル、ピペリジニル又はモルホリニル基を形成し、

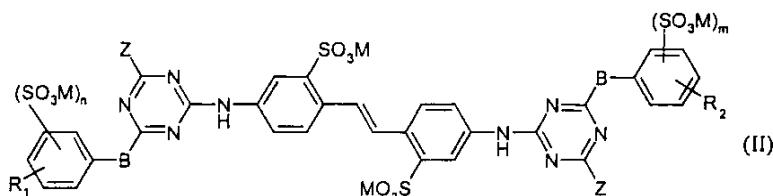
n 及び m は互いに独立に 0、1 又は 2 であり、

各 M はカチオンである) の式(Ⅰ)の化合物又はその混合物が使用される、請求項1記載の使用。

【請求項 3】

下記式(Ⅱ)

【化 2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 B 、 m 、 n 及び M は請求項1又は2に規定されるとおりであり、 Z は OR₄、SR₄ 又は NR₄R₅ であり、 R_4 及び R_5 は請求項1又は2に規定されるとおりである) の少なくとも1種の化合物と、式(Ⅰ)の少なくとも1種の化合物との混合物が使用される請求項1又は2記載の使用。

【請求項 4】

混合物が 2 wt % ~ 95 wt % の式(Ⅰ)の化合物、及び、98 wt % ~ 5 wt % の式(Ⅱ)の化合物を含む、請求項3記載の使用。

【請求項 5】

混合物が 5 wt % ~ 80 wt % の式(Ⅰ)の化合物、及び、95 wt % ~ 20 wt % の式(Ⅱ)の化合物を含む、請求項3記載の使用。

【請求項 6】

天然及び再生セルロース繊維、天然及び合成ポリアミド及びポリウレタン繊維、テキスタイル及び紙が増白される、請求項1~5のいずれか1項記載の使用。

【請求項 7】

紙が増白される、請求項6記載の使用。

【請求項 8】

10

20

30

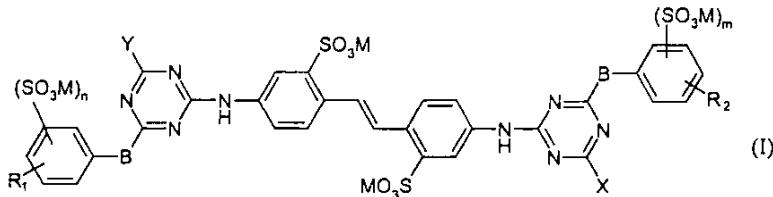
40

50

2 wt % ~ 95 wt % の式 (I) の化合物、及び、98 wt % ~ 5 wt % の式 (II) の化合物を含む混合物であって、

式 (I) は

【化 3】



(式中、R₁ 及び R₂ は互いに独立に H、ハロゲン、未置換 C₁₋₆ アルキル、置換 C₁₋₆ アルキル又は C₁₋₆ アルコキシであり、

各 B は互いに独立に -O- 又は -NR₃- であり、

R₃ は H、未置換 C₁₋₄ アルキル又は置換 C₁₋₄ アルキルであり、

X はハロゲンであり、

Y は OR₄、SR₄ 又は NR₄R₅ であり、ここで、

R₄ は未置換 C₁₋₆ アルキル、置換 C₁₋₆ アルキル、未置換フェニル又は置換フェニルであり、

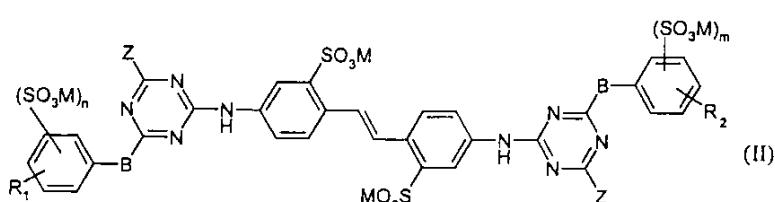
R₅ は H、未置換 C₁₋₆ アルキル又は置換 C₁₋₆ アルキルであり、又は、

R₄ 及び R₅ はそれらが結合した窒素原子と一緒にピロリジニル、ピペリジニル又はモルホリニル基を形成し、

n 及び m は互いに独立に 0、1 又は 2 であり、

各 M はカチオンである) であり、そして式 (II) は

【化 4】



(式中、R₁、R₂、B、m、n 及び M は上記に規定されるとおりであり、Z は OR₄、SR₄ 又は NR₄R₅ であり、R₄ 及び R₅ は上記に規定されるとおりである) である、混合物。

【請求項 9】

5 wt % ~ 80 wt % の式 (I) の化合物、及び、95 wt % ~ 20 wt % の式 (II) の化合物を含む、請求項 8 記載の混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は蛍光増白剤としての化合物の使用並びに新規の蛍光増白剤の混合物に関する。

【背景技術】

【0002】

紙及びカードボード製品の白色度は最終製品の本質的な技術パラメータである。紙製造

50

業の最も重要な原料はセルロース、パルプ及びリグニンであり、それらは自然に青色光を吸収し、それ故、黄色がかった色になり、紙に鈍い外観を与える。蛍光増白剤は、最大波長が350～360nmであるUV光を吸収し、そしてそれを最大波長が440nmである可視青色光に変換することで、青色光の吸収を補うように紙製造業において使用されている。

【0003】

蛍光増白剤の高い効率のために、ほんの少量の添加で紙の白色度が大きく改良できる。

【0004】

通常、蛍光増白剤はアニオン電荷を有し、多くの場合に実質的な染料と同様に挙動する。

10

【0005】

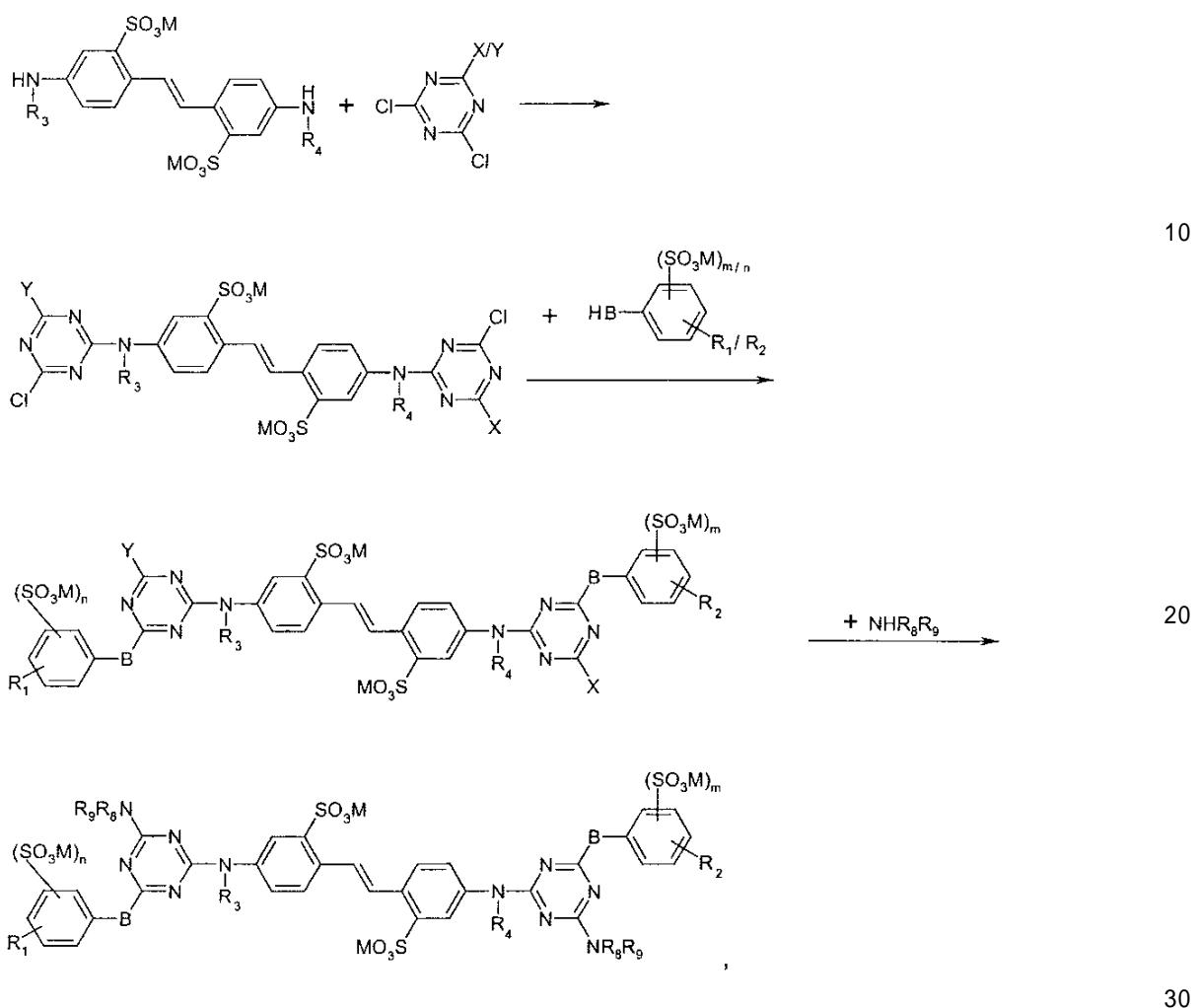
パルプ又は紙表面のいずれかに適用することで紙を増白するためには、使用される増白剤はほぼ排他的にトリアジニルアミノスチルベンタイプのものである。パルプに適用されたトリアジニルアミノスチルベン増白剤の耐光堅牢度は中程度（ブルーウールスケール（Blue Wool Scale）で約3）であるが、塗膜中でのこれらの増白剤の耐光堅牢度が低い（ブルーウールスケール（Blue Wool Scale）で1から最大で1.5）ことがよく知られている（"Optische Aufheller-neuere Erkenntnisse zu Eigenschaften und Verhalten im Papier", F. Muller, D. Loewe及びB. Hunke, Wochenblatt für Papierfabrikation 1991, 6, p191-203を参照されたい）。それ故、増白された紙、特に、表面コーティングで増白剤を適用することで製造された紙を光中での黄変から保護することが要求されている。

20

【0006】

トリアジニルアミノスチルベン増白剤は通常、以下の3工程法によって製造される。

【化1】



【0007】

なお、全ての置換基は下記に規定されるとおりである。

製造者は、最終製品中に残留するハロトリアジン（特にクロロトリアジン）をできるだけ少量にするように多大な注意が払われている。というのは、この中間体の存在は、トリアジニルアミノスチルベンが紙を増白する能力を抑制することがよく知られているからであり、通常、増白剤は1%未満の少量のハロチリアジン（特にクロロトリアジン）を含むべきである。

【0008】

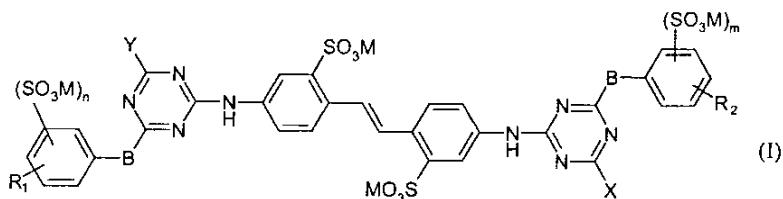
驚くべきことに、今回、ハロトリアジン（特にクロロトリアジン）の存在は、増白された紙を、光による黄変から保護することが発見された。このことに対する説明として、光の存在下にC-C1結合がC-O結合へと転化され、そのようにして、より有効な増白剤を形成することが可能性として考えられる。そのため、増白剤が光により破壊されると同時に、それは、また、光によって事実上補われる。

【発明の開示】

【0009】

それ故、本発明は下記式（I）

【化2】



10

【0010】

(式中、R₁ 及び R₂ は互いに独立に H、ハロゲン、未置換 C₁₋₆アルキル、置換 C₁₋₆アルキル又は C₁₋₆アルコキシであり、

各 B は互いに独立に -O- 又は -NR₃- であり、

R₃ は H、未置換 C₁₋₄アルキル又は置換 C₁₋₄アルキルであり、

X はハロゲンであり、好ましくは F 又は Cl であり、より好ましくは Cl であり、

Y は OR₄、SR₄ 又は NR₄R₅ であり、ここで、

R₄ は未置換 C₁₋₆アルキル、置換 C₁₋₆アルキル、未置換フェニル又は置換フェニルであり、

R₅ は H、未置換 C₁₋₆アルキル又は C₁₋₆置換アルキルであり、又は、

R₄ 及び R₅ はそれらが結合した窒素原子と一緒にピロリジニル、ピペリジニル又はモルホリニル基を形成し、

n 及び m は互いに独立に 0、1 又は 2 であり、

各 M はカチオンである) の化合物並びにその混合物の蛍光増白剤としての使用に関する。

【0011】

アルキル基は直鎖であっても又は枝分かれであってもよい。アルキル基のための好ましい置換基はハロゲン、-OH、-COOH、-CONH₂、SO₃H 及び CN である。

【0012】

フェニル基のための好ましい置換基は C₁₋₄アルキル、C₁₋₄アルコキシ、-SO₃H、-COOH、-SO₂NH₂ 又はハロゲンである。

【0013】

好ましくは、R₁ 及び R₂ は互いに独立に H、Cl、F、未置換 C₁₋₂アルキル、置換 C₁₋₂アルキル又は置換 C₁₋₂アルコキシであり、

各 B は互いに独立に -O- 又は -NR₃- であり、

R₃ は H、未置換 C₁₋₂アルキル又は置換 C₁₋₂アルキルであり、

X は F 又は Cl であり、

Y は OR₄、SR₄ 又は NR₄R₅ であり、ここで、

R₄ は未置換 C₁₋₆アルキル、置換 C₁₋₆アルキル、未置換フェニル又は置換フェニルであり、

R₅ は H、未置換 C₁₋₆アルキル又は置換 C₁₋₆アルキルであり、又は、

R₄ 及び R₅ はそれらが結合した窒素原子と一緒にピロリジニル、ピペリジニル又はモルホリニル基を形成し、

n 及び m は互いに独立に 0、1 又は 2 であり、

各 M はカチオンである) の式 (I) の化合物並びにその混合物は使用される。

【0014】

適切なカチオン M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルカノールアンモニウム又はアルキルアンモニウムカチオンである。カチオンの例は、ナトリウム、リチウム又はアンモニウムカチオン、又は、モノ-、ジ- もしくはトリエタノールアンモニ

30

40

50

ウムカチオンである。

【0015】

式(I)の蛍光増白剤は市販の形態で、例えば、水中に溶解されうる粉末又は粒剤として使用されてよく、又は、製造から直接的に得られる水溶液又は水性分散体の形態で使用されてもよい。

【0016】

式(I)の化合物は、天然及び再生セルロース纖維、天然及び合成ポリアミド及びポリウレタン纖維、テキスタイル及び紙を蛍光増白するのに適切である。蛍光増白の目的で、式(I)の化合物は材料上に固定され又は材料中に取り込まれることができる。特に価値のある増白効果は紙に対して得られる。

10

【0017】

式(I)の蛍光増白剤はシート形成の前に紙原料に添加することで紙に適用されても、又は、コーティング組成物中に取り込まれて、次いで、組成物が紙シートに適用されてもよい。コーティング組成物中への取り込みは特に有効である。このように、本発明は式(I)の蛍光増白剤及び従来のさらなるコーティング成分、特に充填材及び/又は顔料及び、場合により、樹脂及び/又はバインダー、及び、場合により、界面活性剤を含む紙コーティング組成物をも提供し、ここで、これらの従来の成分は、特に、コーティング組成物中に通常に使用される濃度で用いられてよい。

【0018】

コーティング組成物は、エアナイフ、ブレード、ブラシ、ローラー、コーティングバー又はサイズプレスなどの従来の手段のいずれかによって紙に適用されることができる。

20

【0019】

増白剤の適用は、化合物の溶液、特に水溶液で増白しようとする材料を含浸することからなることができ、その後、含浸した材料を乾燥する。分散体の形態の本発明の製品で材料を処理することも可能であり、例えば、分散体は石鹼、石鹼様物質、脂肪アルコールのポリグリコールエーテル、スルフィットウエストリカーやナフタレン-スルホン酸(アルキル化されていてよい)とホルムアルデヒドとの縮合生成物などの分散剤を用いて製造される。

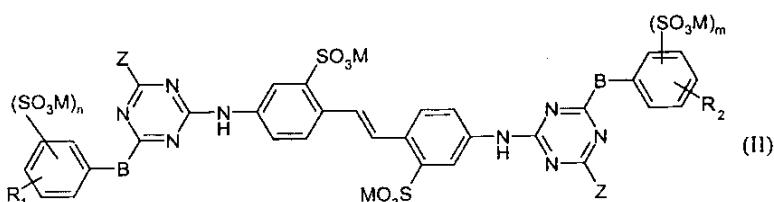
【0020】

蛍光増白剤としての好ましい使用は、上記のとおりの式(I)の少なくとも1種の化合物と式(II)の少なくとも1種の化合物との混合物が使用されることを特徴とする。

30

【0021】

【化3】



40

式中、全ての置換基は上記のとおりであり、ZはOR₄、SR₄又はNR₄R₅であり、R₄及びR₅は上記に規定のとおりである。

【0022】

式(I)の少なくとも1種の化合物と式(II)の少なくとも1種の化合物との混合物は約2wt%~95wt%の式(I)の化合物、好ましくは5wt%~80wt%の式(I)の化合物を含む。wt%は蛍光増白剤の合計量を対するものである。

50

【 0 0 2 3 】

紙は白色度リバージョン(brightness reversion)を抑制することが当業界で知られている他の添加剤を含むこともできる。このような添加剤の例は、紫外線吸収剤、例えば、2, 4 - ジヒドロキシベンゾ - フェノン、ベンゾトリアゾールUV吸収剤、例えば、Fadex(商標)F液体及びTinuvin(商標)1130、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、エチレングリコールビスチオグリコレート、S - メチル - 1 - チオグリセロール、次亜リン酸ナトリウム、ポリ(エチレングリコール)及びポリ(テトラヒドロフラン)を含む。

【 0 0 2 4 】

紙は、紙製造業に一般に使用される他の添加剤をさらに含んでよい。このような添加剤の例は、サイズ剤(例えば、ロジン、デンプン、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水スクシン酸)、湿潤強度樹脂(例えば、ポリアミノアミド - エピクロロヒドリン樹脂)、保持及びドレイネージ助剤(例えば、ポリアルミニウムクロリド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド)及び蛍光増白剤を含む。

【 0 0 2 5 】

以下の例は本発明を例示するためにさらに与えられる。例において、特に指示のないかぎり、全ての部及び全ての百分率は重量基準であり、そして示される温度は摂氏である。

【 0 0 2 6 】

例 1

21.3部のアニリン - 2, 5 - ジスルホン酸及び6.7部の水酸化ナトリウムの30部の水中の溶液を、15.5部の塩化シアヌルの50部の氷水中の攪拌懸濁液に添加する。pHを30%水酸化ナトリウムの滴下による添加で6に維持する。ジアゾ反応により第一級芳香族アミン基がもはや検知されなくなるまで混合物を10未満で攪拌する。14.8部の4, 4' - ディアミノスチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸と3.2部の水酸化ナトリウムの20部の水中の溶液を、その後、添加し、pHを30%水酸化ナトリウムの添加で6.5~7.5に調節し、負のジアゾ反応が得られるまで混合物を30で攪拌する。5.3部のL - アスパラギン酸の10部の16%水酸化ナトリウム中の溶液を添加し、混合物を6時間還流加熱し、pHを炭酸ナトリウムの添加により7.5~8.5に調節する。溶液を水で320部に希釈して、式(I I I a)、(I I I b)及び(I I I c)の化合物を20/40/40のモル比で含む透明な溶液(溶液A)を得る。

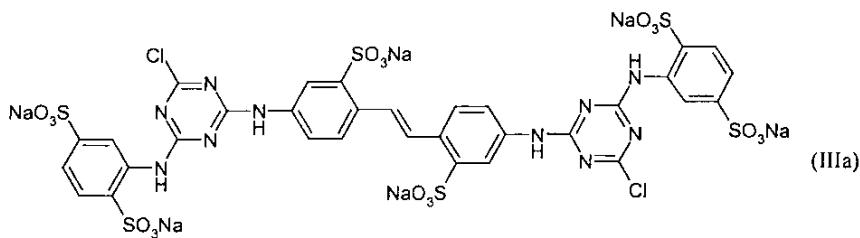
【 0 0 2 7 】

10

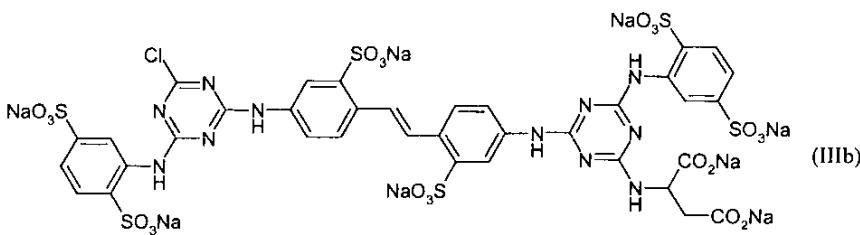
20

30

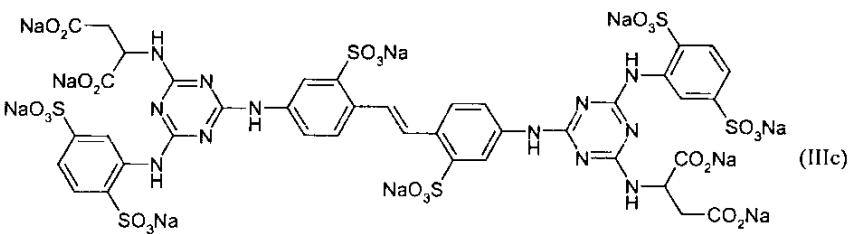
【化4】



10



20



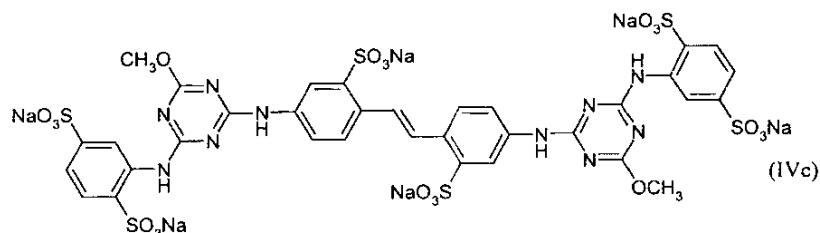
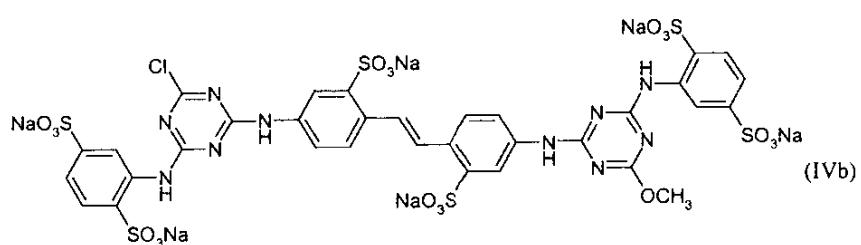
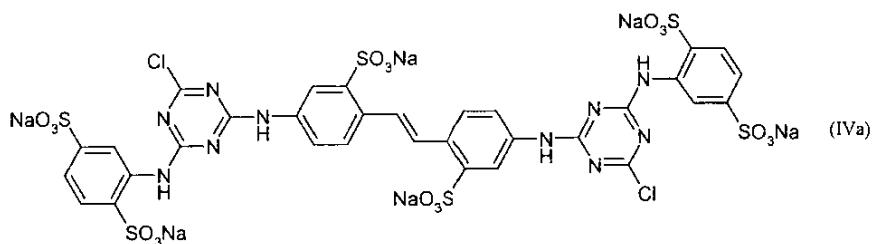
【0028】

例2

66.5部のアニリン-2,5-ジスルホン酸及び21部の水酸化ナトリウムの100部の水中の溶液を、48.4部の塩化シアヌルの150部の氷水中の攪拌懸濁液に添加する。pHを30%水酸化ナトリウムの滴下による添加で6に維持する。ジアゾ反応により第一級芳香族アミン基がもはや検知されなくなるまで混合物を10未満で攪拌する。46.3部の4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸と10.0部の水酸化ナトリウムの62.5部の水中の溶液を、その後、添加し、pHを30%水酸化ナトリウムの添加で6.5~7.5に調節し、負のジアゾ反応が得られるまで混合物を30で攪拌する。その後、攪拌された混合物を80.0部のメタノールで処理し、混合物を2.5時間還流加熱し、pHを30%水酸化ナトリウムの滴下による添加で8に維持する。冷却後、沈殿物をろ過により回収し、メタノールで洗浄し、そして水中に溶解させて、320部の、式(IVa)、(IVb)及び(IVc)の化合物を20/50/30のモル比で含む透明な溶液(溶液C)を得る。

【0029】

【化5】



【0030】

例3

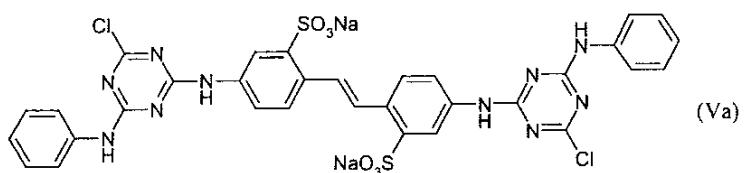
14.8部の4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸及び3.2部の水酸化ナトリウムの74部の水中の溶液を、60部の氷とともに攪拌された125部のアセトン中の14.8部の塩化シアヌルの溶液に1時間にわたって滴下しながら添加する。添加が完了すると、pHを炭酸ナトリウムの添加で6~7に調節する。攪拌された混合物を室温まで放置して温め、ジアゾ反応により第一級芳香族アミン基がもはや検知されなくなるまでpH6~7で維持する。その後、7.5部のアニリンを添加し、負のジアゾ反応が得られるまで混合物を40でpH6~7で攪拌する。その後、攪拌された混合物を4.2部のジエタノールアミンで処理し、アセトンを蒸留により除去する。pH8で1時間、7.8~8.2に加熱することで反応を完了させる。沈澱した生成物を単離し、水中の32部の尿素の水溶液中にpH8(水酸化ナトリウム)で再溶解させ、190部の、式(Va)、(Vb)及び(Vc)の化合物を25/50/25のモル比で含む透明な溶液(溶液D)を得る。

【0031】

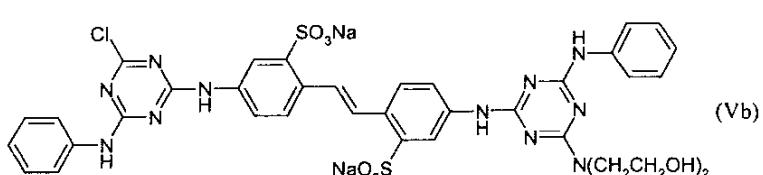
30

40

【化6】

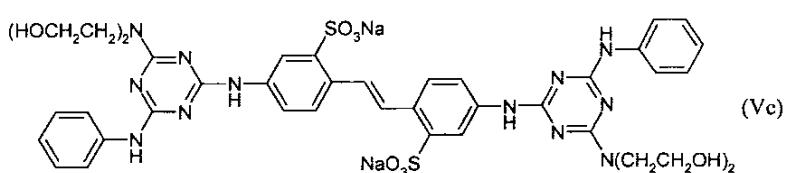


(Va)



(Vb)

10



(Vc)

20

【0032】

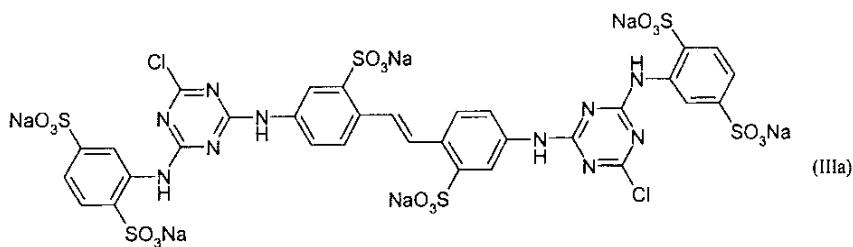
例4

53.2部のアニリン-2,5-ジスルホン酸及び16.8部の水酸化ナトリウムの75部の水中の溶液を、38.7部の塩化シアヌルの125部の氷水中の攪拌懸濁液に添加する。pHを30%水酸化ナトリウムの滴下による添加で6に維持する。ジアゾ反応により第一級芳香族アミン基がもはや検知されなくなるまで混合物を10未満で攪拌する。37.0部の4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸と8.0部の水酸化ナトリウムの50部の水中の溶液を、その後、添加し、pHを30%水酸化ナトリウムの添加で6.5~7.5に調節し、負のジアゾ反応が得られるまで混合物を30で攪拌する。生成物は27重量%の下記式の化合物を含む457部の水性懸濁液である。

30

【0033】

【化7】



(IIIa)

40

【0034】

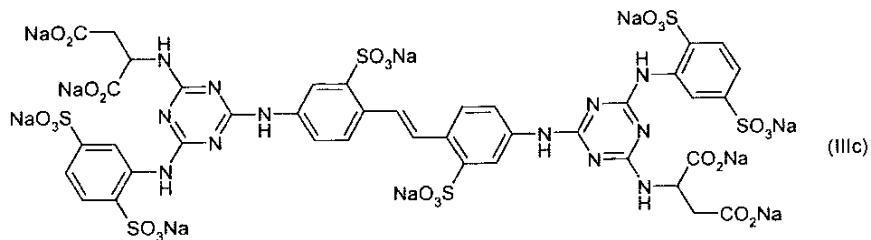
式(IIIa)の化合物の水性懸濁液274.2部に、17.6部のL-アスパルギン酸の33部の16%水酸化ナトリウム中の溶液を添加する。その後、混合物を2時間加熱

50

還流し、pHを30%水酸化ナトリウムの添加で7.5~8.5に維持する。そのように形成された下記式(IICIc)の化合物の溶液を40~50℃に冷却し、そして、残りの182.8部の式(IIIa)の化合物の水性懸濁液で処理する。

【0035】

【化8】



【0036】

得られた溶液をpH8~9に調節し、水で800部に希釈して、式(IIIa)及び(IICIc)の化合物を40/60のモル比で含む透明な貯蔵安定な溶液(溶液F)を得る。
20

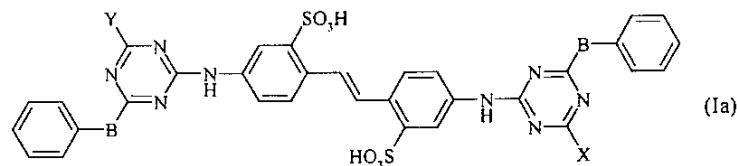
【0037】

表I/例5~29

好ましい構造はIa及びIb(原料への適用又はコーティング)並びにIc(コーティングによる適用)である。

【0038】

【表1】



10

Exp.	B	X	Y
5	-NH-	-Cl	-NHCH ₂ CH ₂ OH
6	-NH-	-Cl	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H
7	-NH-	-Cl	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH
8	-NH-	-Cl	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H
9	-NH-	-Cl	-NHCH ₂ CH(CH ₃)OH
10	-NH-	-Cl	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H
11	-NH-	-Cl	—N—Cyclohexyl
12	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
13	-NH-	-Cl	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CH ₂ CO ₂ H
15	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂
16	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH)CH ₂ CH ₂ CN
17	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₂
18	-NH-	-Cl	-NHC ₆ H ₅
19	-NH-	-Cl	-OCH ₃
20	-NH-	-Cl	-OCH ₂ CH ₂ OH
21	-NH-	-Cl	-OCH ₂ CH(CH ₃)OH
22	-NH-	-Cl	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH
23	-NH-	-Cl	-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH

20

30

【表2】

Exp.	B	X	Y
24	-O-	-Cl	-Cl
25	-O-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
26	-O-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂
27	-NH-	-F	-F
28	-NH-	-F	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
29	-NH-	-F	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂

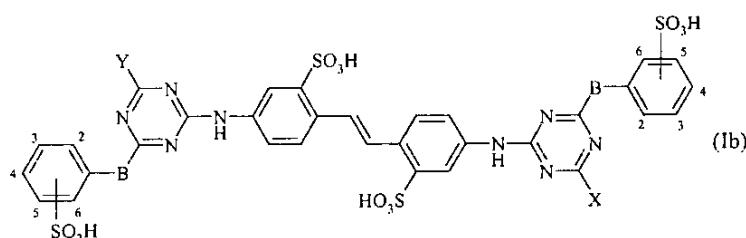
10

【0039】

表 I I / 例 3 0 ~ 5 8

【表3】

20

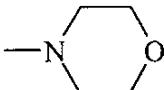


Exp.	B	X	Y	-SO ₃ Hの位置
30	-NH-	-Cl	-Cl	2
31	-NH-	-Cl	-Cl	3
32	NH	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	3
33	-NH-	-Cl	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	3
34	-NH-	-Cl	-Cl	4
35	-NH-	-Cl	-NHCH ₂ CH ₂ OH	4
36	-NH-	-Cl	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	4
37	-NH-	-Cl	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	4
38	-NH-	-Cl	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	4
39	-NH-	-Cl	-NHCH ₂ CH(CH ₃)OH	4
40	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	4
41	-NH-	-Cl	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	4

30

40

【表4】

Exp.	B	X	Y	-SO ₃ Hの位置
42	-NH-	-Cl		4
43	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	4
44	-NH-	-Cl	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	4
45	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CN	4
46	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂	4
47	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH)CH ₂ CH ₂ CN	4
48	-NH-	-Cl	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₂	4
49	-NH-	-Cl	-NHC ₆ H ₅	4
50	-NH-	-Cl	-OCH ₃	4
51	-NH-	-Cl	-OC ₆ H ₅	4
52	-NH-	-Cl	-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	4
53	-O-	-Cl	-Cl	4
54	-O-	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	4
55	-O-	-Cl	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	4
56	-NH-	-F	-F	4
57	-NH-	-F	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	4
58	-NH-	-F	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	4

10

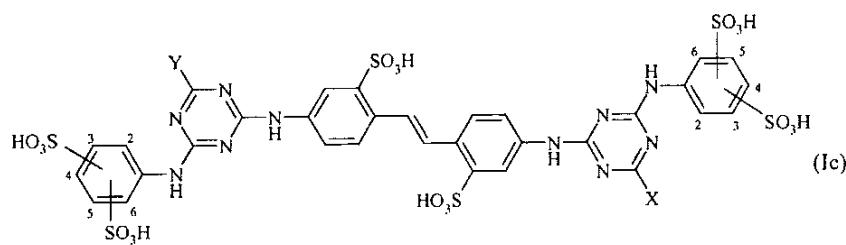
20

30

【0040】

表III / 例59~77

【表5】



10

Exp.	X	Y	-SO ₃ Hの位置
59	-Cl	-Cl	2,4
60	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2,4
61	-Cl	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	2,5
62	-Cl	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	2,5
63	-Cl	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH ₂	2,5
64	-Cl	-N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	2,5
65	-Cl		2,5
66	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2,5
67	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ NH ₂	2,5
68	-Cl	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	2,5
69	-Cl	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂	2,5
70	-Cl	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH)CH ₂ CH ₂ CN	2,5
71	-Cl	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₂	2,5
72	-Cl	-N(CH ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ CN	2,5
73	-Cl	-N(CH ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ CONH ₂	2,5
74	-Cl	-OC ₆ H ₅	2,5
75	-Cl	-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	2,5
76	-F	-F	2,5
77	-F	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2,5

20

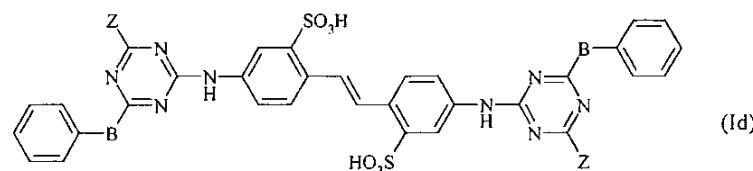
30

40

【0041】

表 I V / 例 7 8 ~ 9 7

【表6】



10

Exp.	B	Z
78	-NH-	-NHCH ₂ CH ₂ OH
79	-NH-	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H
80	-NH-	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH
81	-NH-	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H
82	-NH-	-NHCH ₂ CH(CH ₃)OH
83	-NH-	-N(CH ₂ CO ₂ H) ₂
84	-NH-	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H
85	-NH-	
86	-NH-	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CH ₂ CO ₂ H
87	-NH-	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂
88	-NH-	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH)CH ₂ CH ₂ CN
89	-NH-	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₂
90	-NH-	-NHC ₆ H ₅
91	-NH-	-OCH ₃
92	-NH-	-OCH ₂ CH ₂ OH
93	-NH-	-OCH ₂ CH(CH ₃)OH
94	-NH-	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH
95	-NH-	-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH
96	-O-	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
97	-O-	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂

20

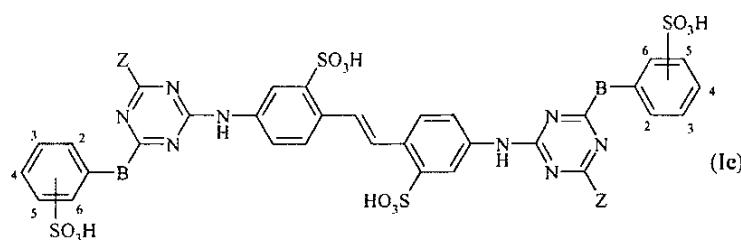
30

40

【0042】

表V / 例98 ~ 119

【表7】



10

Exp.	B	Z	-SO ₃ Hの位置
98	-NH-	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	3
99	-NH-	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	3
100	-NH-	-NHCH ₂ CH ₂ OH	4
101	-NH-	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	4
102	-NH-	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	4
103	-NH-	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	4
104	-NH-	-NHCH ₂ CH(CH ₃)OH	4
105	-NH-	-N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	4
106	-NH-	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	4
107	-NH-		4
108	-NH-	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	4
109	-NH-	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	4
110	-NH-	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CN	4
111	-NH-	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂	4
112	-NH-	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH)CH ₂ CH ₂ CN	4
113	-NH-	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₂	4
114	-NH-	-NHC ₆ H ₅	4
115	-NH-	-OCH ₃	4
116	-NH-	-OC ₆ H ₅	4
117	-NH-	-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	4
118	-O-	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	4
119	-O-	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	4

20

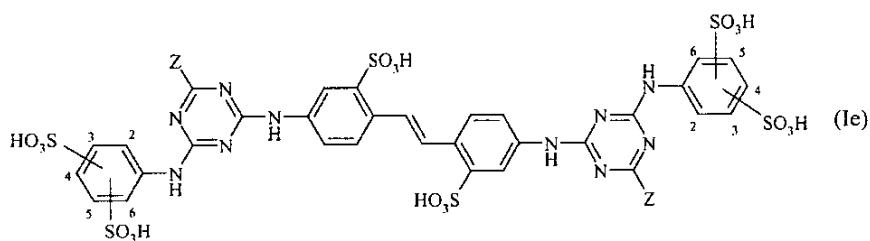
30

40

【0043】

表V I / 例120~135

【表8】



Exp.	Z	-SO ₃ Hの位置
120	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2,4
121	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	2,5
122	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	2,5
123	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH ₂	2,5
124	-N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	2,5
125		2,5
126	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2,5
127	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ NH ₂	2,5
128	-NHCH(CO ₂ H)CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	2,5
129	-N(CH ₂ CH ₂ OH)CH ₂ CH ₂ CONH ₂	2,5
130	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH)CH ₂ CH ₂ CN	2,5
131	-N(CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₂	2,5
132	-N(CH ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ CN	2,5
133	-N(CH ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ CONH ₂	2,5
134	-OC ₆ H ₅	2,5
135	-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	2,5

10

20

30

【0044】

40

適用例1

500部のチョーク(OMYAからHydrocarb(商標)90の商品名で市販)、500部のクレー(IMERYSからKaolin(商標)SPSの商品名で市販)、494部の水、6部の分散剤(BASFからPolysalz Sの商品名で市販のポリアクリル酸ナトリウム塩)、200部のラテックス(BASFからAcronal(商標)S320Dの商品名で市販のアクリルエステルコポリマー)及び、400部の、デンプンの水中20%溶液(AvebeからPerfectamyl(商標)A4692の商品名で市販)を含むコーティング組成物を調製する。固形分含有率を水の添加で66.7%に調節し、pHを水酸化ナトリウムで8~9に調節する。

【0045】

50

例 1 からの溶液 A を攪拌されているコーティング組成物に 1 . 5 % の濃度で添加する。増白剤入りのコーティング組成物を、その後、市販の 75 g m^{-2} ニュートラルサイズ処理 (neutral-sized) 白色紙ベースシートに、標準の速度設定及び標準のバーに対する荷重で自動ワイヤー巻きバーアプリケータを用いて適用する。コーティングされた紙を、その後、熱風流中で 5 分間乾燥する。乾燥した紙を、その後、状態調節し、検量された E L R E P H O (商標) (Datacolor の商標名) 分光器で CIE 白色度の測定を行なう。比較の目的で、コーティングされた紙を、式 (I I I c) の増白剤のみを含む水性溶液 B を用いて、ほぼ同レベルの CIE 白色度に調製する。

【 0 0 4 6 】

紙を直接的に太陽光に暴露することで加速老化試験を行なう。CIE 白色度測定を定期的な間隔で行なう。結果を下記の表 1 及びグラフ (図 1) の形で示す。

【 0 0 4 7 】

【 表 9 】

表 1

	時刻 (h)	CIE W ¹	Delta CIE W ²
増白剤なしのベースペーパー	0	94.0	-
	2	88.7	-
	6	88.3	-
	24	86.5	-
	48	83.2	-
	72	78.5	-
溶液 B で増白剤入りとした	0	104.0	10.0
	2	97.9	9.2
	6	97.4	9.1
	24	95.4	8.9
	48	91.1	7.9
	72	85.5	7.0

10

20

30

【表 10】

	時刻 (h)	CIE W ¹	Delta CIE W ²
溶液 A で増白剤入りとした	0	104.9	10.9
	2	100.9	12.2
	6	101.5	13.2
	24	101.7	15.2
	48	98.4	15.2
	72	93.6	15.1

¹ CIE W は CIE 白色度であり ; ² Delta CIE W は示された時刻での増白剤入りの紙と増白剤なしの紙の CIE 白色度の差である。

10

20

【0048】

適用例 2

適用例 1 に記載されるとおりにコーティング組成物を調製する。例 2 からの溶液 C を攪拌されているコーティング組成物に 2 . 0 % の濃度で添加する。増白剤入りのコーティング組成物を、その後、市販の 75 g m^{-2} ニュートラルサイズ処理(neutral-sized)白色紙ベースシートに、標準の速度設定及び標準のバーに対する荷重で自動ワイヤー巻きバー・アブリケータを用いて適用する。コーティングされた紙を、その後、熱風流中で 5 分間乾燥する。乾燥した紙を、その後、状態調節し、検量された E L R E P H O (商標) 分光計で C I E 白色度の測定を行なう。比較の目的で、コーティングされた紙を、式 (I I I c) の増白剤のみを含む水性溶液 B を用いて、ほぼ同レベルの C I E 白色度に調製する。

30

【0049】

紙を直接的に太陽光に暴露することで加速老化試験を行なう。C I E 白色度測定を定期的な間隔で行なう。結果を下記の表 2 及びグラフ(図 2)の形で示す。

【0050】

【表11】

表2

	時刻 (h)	CIE W ¹	Delta CIE W ²
増白剤なしのベースペーパー	0	94.1	-
	2	88.1	-
	5	86.9	-
	24	85.8	-
	48	84.2	-
	120	80.1	-
溶液Bで増白剤入りとした	0	103.3	9.2
	2	97.1	9.0
	5	95.7	8.8
	24	94.4	8.6
	48	92.4	8.2
	120	86.9	6.8
溶液Cで増白剤入りとした	0	102.7	8.6
	2	99.1	11.0
	5	99.7	12.8
	24	100.2	14.4
	48	99.9	15.7
	120	94.9	14.8

10

20

30

【0051】

適用例3

例3からの溶液Dを、20~30°Cの大きさまで破碎されたハードウッドパルプと、漂白されたソフトウッドパルプとの50:50混合物の、攪拌されている2.5%水性懸濁液に、1.2重量%乾燥纖維の濃度で添加する。5分間の攪拌の後、パルプ懸濁液を0.5%に希釈し、1リットルの分散懸濁液をワイヤーメッシュをとおして引くことで紙シートを製造する。プレス及び乾燥の後、検量されたELREPHO(商標)分光計で増白された紙のCIE白色度の測定を行なう。比較の目的で、紙を、式(Vc)の増白剤のみを含む水性溶液Eを用いて、ほぼ同レベルのCIE白色度に調製する。

40

【0052】

紙を直接的に太陽光に暴露することで加速老化試験を行なう。CIE白色度測定を定期的な間隔で行なう。結果を下記の表3及びグラフ(図3)の形で示す。

【0053】

【表 1 2】

	時刻 (h)	CIE W ¹	Delta CIE W ²
増白剤なしのベースペーパー	0	77.2	-
	2	79.8	-
	21	78.4	-
	44	76.3	-
溶液Eで増白剤入りとした	0	121.3	44.1
	2	127.8	48.0
	21	126.5	48.1
	44	111.9	35.6
溶液Dで増白剤入りとした	0	121.4	44.2
	2	125.7	45.9
	21	129.3	50.9
	44	128.4	52.1

10

20

【0054】

適用例 4

500部のチョーク (Hydrocarb (商標) 90)、500部のクレー (Kaolin (商標) S P S)、494部の水、6部の分散剤 (Polysalz (商標) S)、200部のラテックス (Acronal (商標) S 3 2 0 D) 及び、400部の、デンブンの水中 20% 溶液 (Perfect amy! (商標) A 4 6 9 2) を含む、コーティング組成物を調製する。固形分含有率を水の添加で 66.7% に調節し、pH を水酸化ナトリウムで 8 ~ 9 に調節する。

30

【0055】

例 4 からの溶液 F を攪拌されているコーティング組成物に 1.0% の濃度で添加する。増白剤入りのコーティング組成物を、その後、市販の 75 g m⁻² ニュートラルサイズ処理 (neutral-sized) 白色紙ベースシートに、標準の速度設定及び標準のバーに対する荷重で自動ワイヤー巻きバーアリケータを用いて適用する。コーティングされた紙を、その後、熱風流中で 5 分間乾燥する。乾燥した紙を、その後、状態調節し、検量された E L R E P H O (商標) 分光器で CIE 白色度の測定を行なう。比較の目的で、コーティングされた紙を、式 (I I I c) の増白剤のみを含む水性溶液 B を用いて、ほぼ同レベルの CIE 白色度に調製する。

30

【0056】

紙を直接的に太陽光に暴露することで加速老化試験を行なう。CIE 白色度測定を定期的な間隔で行なう。結果を下記の表 4 及びグラフ (図 4) の形で示す。

40

【0057】

【表13】

表4

	時刻 (h)	CIE W	Delta CIE W
増白剤なしのベースペーパー	0	94.0	-
	3	88.3	-
	7	87.4	-
	24	86.1	-
	48	85.1	-
	72	83.1	-
	96	82.1	-
溶液Bで増白剤入りとした	0	104.2	10.2
	3	98.0	9.7
	7	97.1	9.7
	24	95.7	9.6
	48	93.7	8.6
	72	91.2	8.1
	96	90.0	7.9
溶液Fで増白剤入りとした	0	104.0	10.0
	3	99.5	11.2
	7	99.3	11.9
	24	97.9	11.8
	48	96.5	11.4
	72	94.4	11.3
	96	93.4	11.3

【0058】

適用例5

例4からの溶液Fを、アニオン性酸化馬鈴薯デンプン(Perfectamyl(商標)A4692)の攪拌された水溶液に60で30g/lの濃度で添加する。溶液を水で希釈してデンプン濃度5%とし、そして冷却する。サイズ溶液を実験室用サイズプレスの移動ローラー間に注ぎ、市販の75gsmのニュートラルサイズ処理白色紙ベースシートに適用する。処理された紙をフラットベッドドライヤー中で70で5分間乾燥する。乾燥した紙を状態調節し、検量されたELREPHO(商標)分光器でCIE白色度の測定を行なう。比較の目的で、コーティングされた紙を、式(IICIc)の増白剤のみを含む水性溶液Bを用いて、ほぼ同レベルのCIE白色度に調製する。

【0059】

紙を直接的に太陽光に暴露することで加速老化試験を行なう。CIE白色度測定を定期的な間隔で行なう。結果を下記の表5及びグラフ(図5)の形で示す。

【0060】

10

20

30

40

【表14】

表5

	時刻 (h)	CIE W	Delta CIE W
増白剤なしのベースペーパー	0	98.2	-
	3	95.6	-
	7	94.7	-
	48	90.3	-
	72	87.7	-
	96	85.7	-
溶液Bで増白剤入りとした	0	115.7	17.5
	3	114.9	19.3
	7	113.8	19.1
	48	108.7	18.4
	72	105.8	18.1
	96	103.6	17.9

10

20

【表15】

	時刻 (h)	CIE W	Delta CIE W
溶液Fで増白剤入りとした	0	115.4	17.2
	3	117.7	22.1
	7	118.2	23.5
	48	115	24.7
	72	113.3	25.6
	96	111.5	25.8

30

【0061】

40

適用例6

500部のチョーク (Hydrocarb (商標) 90)、500部のクレー (Kaolin (商標) S P S)、494部の水、6部の分散剤 (Polysalz (商標) S)、200部のラテックス (Acronal (商標) S 3 2 0 D) 及び、400部の、デンプンの水中20%溶液 (Perfect amyl (商標) A 4 6 9 2) を含む、コーティング組成物を調製する。固体分含有率を水の添加で66.7%に調節し、pHを水酸化ナトリウムで8~9に調節する。

【0062】

例4からの溶液Fを攪拌されているコーティング組成物に1.5%の濃度で添加する。増白剤入りのコーティング組成物を、その後、市販の75g m⁻²ニュートラルサイズ処理 (neutral-sized)白色紙ベースシートに、標準の速度設定及び標準のバーに対する荷重で

50

自動ワイヤー巻きバーアプリケータを用いて適用する。コーティングされた紙を、その後、熱風流中で5分間乾燥する。乾燥した紙を、その後、状態調節し、検量されたE L R E P H O(商標)分光器でCIE白色度の測定を行なう。比較の目的で、コーティングされた紙を、式(I I I c)の増白剤のみを含む水性溶液Bを用いて、ほぼ同レベルのCIE白色度に調製する。

【0063】

MEGASOLキセノンアーク耐光堅牢度試験機中で紙を暴露することで加速老化試験を行なう。CIE白色度測定を定期的な間隔で行なう。結果を下記の表6及びグラフ(図6)の形で示す。

【0064】

【表16】

10

	時刻(h)	CIE W	Delta CIE W
増白剤なしのベースペーパー	0	82.3	-
	0.25	81.9	-
	0.5	81.4	-
	1.0	79.0	-
	2.0	76.2	-
	5.0	70.0	-
溶液Bで増白剤入りにした	0	100.9	18.6
	0.25	98.8	16.9
	0.5	96.1	14.7
	1.0	93.2	14.2
	2.0	88.0	11.8
	5.0	79.1	9.1
溶液Fで増白剤入りにした	0	100.2	17.9
	0.25	99.8	17.9
	0.5	99.6	18.2
	1.0	96.6	17.6
	2.0	93.9	17.7
	5.0	86.3	16.3

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0065】

(原文記載なし)

【図1】

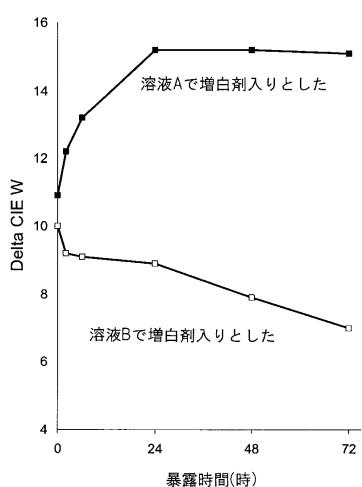


Fig 1

【図2】

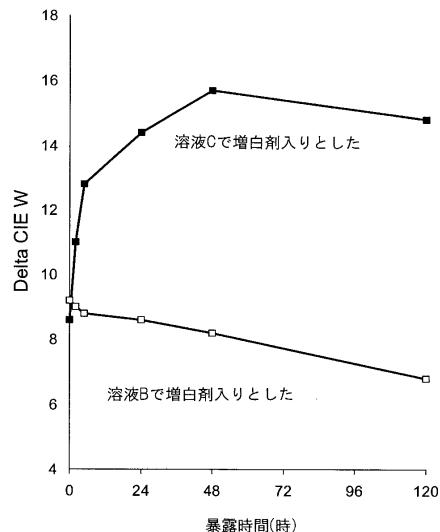


Fig 2

【図3】

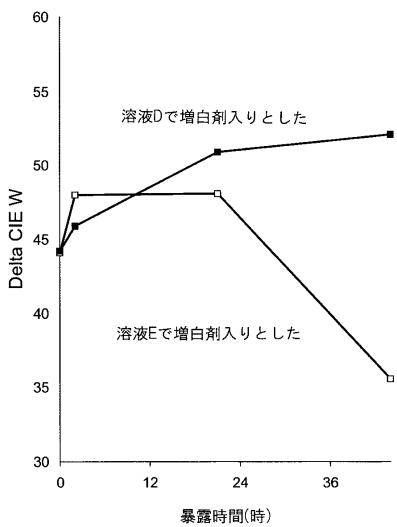


Fig 3

【図4】

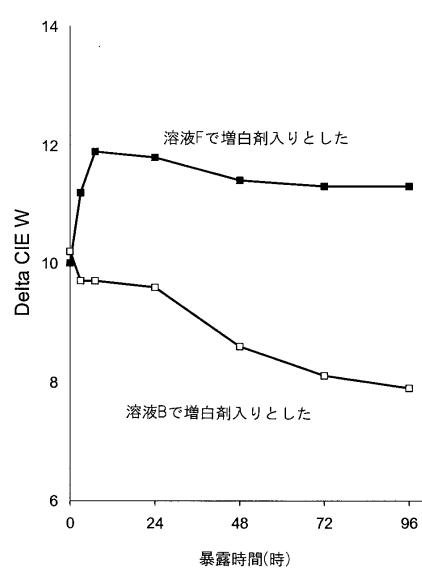


Fig 4

【図5】

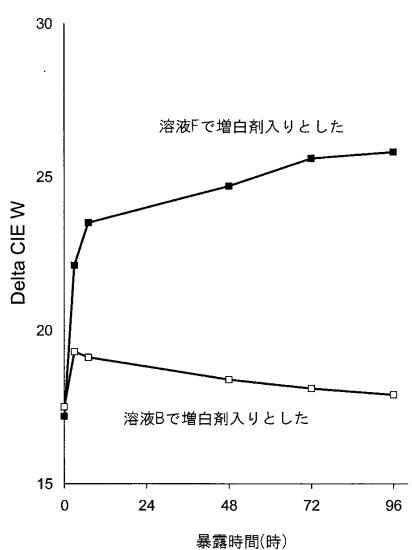


Fig 5

【図6】

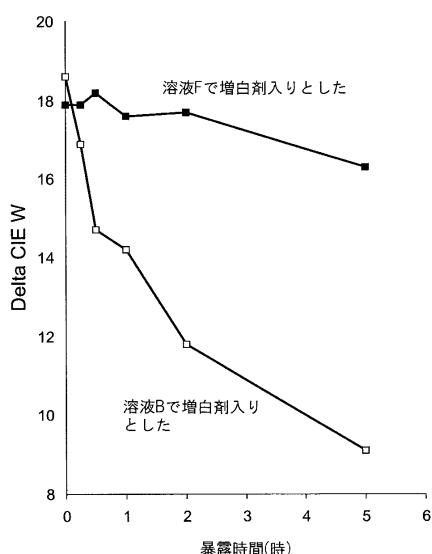


Fig 6

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ジャクソン , アンドリュー クライブ

イギリス国 , ハイランド エイチジー 3 1イージェイ , ハロゲイト , パナル , ワルトン パーク
25

審査官 菅原 洋平

(56)参考文献 特開昭49-134982 (JP, A)

特開平10-226680 (JP, A)

特表平10-503756 (JP, A)

国際公開第99/042454 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09B 67/22

C09B 67/42

C09B 67/44

C09B 67/46

C09B 57/00

C07D 251/68

D06L 3/12

D21H 21/30