



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I554503 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(21) 申請案號：099131803

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 17 日

(51) Int. Cl. : C07D251/52 (2006.01)

C07D251/70 (2006.01)

D21H21/30 (2006.01)

(30) 優先權：2009/09/17

歐洲專利局

09170579.8

(71) 申請人：布蘭寇福股份有限公司 (德國) BLANKOPHOR GMBH & CO. KG (DE)

德國

(72) 發明人：杭克 柏哈德 HUNKE, BERNHARD (DE)；克拉梅 麥可 KRAEMER, MICHAEL

(DE)；陶柏 安德烈 TAUBER, ANDREI (FI)；克勞格 岡特 KLUG, GUNTER

(DE)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

CN 101048551A

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：4 共 33 頁

(54) 名稱

供塗覆應用之雙磺基型螢光增白劑

DISULFO-TYPE FLUORESCENT WHITENING AGENTS IN COATING APPLICATIONS

(57) 摘要

本發明係有關於特定的雙磺基型螢光增白劑用於光學增亮含有一種合成黏結劑與一種不同的合成輔助黏結劑之塗覆漿液之用途。此外，本發明係有關於一種塗覆漿液及其用於製備塗佈紙之用途。

The present invention- relates to the use of specific disulfo-type fluorescent whitening agents for optically brightening coating slips containing a synthetic binder and a different synthetic co-binder. Further, the invention relates to a coating slip and its use for preparing coated papers.

發 明 公 告 專 利 說 明 書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99131803

※ 申請日：99.9.17

※IPC 分類：

C07D 251/52 (2006.01)

D251/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

D21H 21/30 (2006.01)

供塗覆應用之雙磺基型螢光增白劑

DISULFO-TYPE FLUORESCENT WHITENING AGENTS IN COATING APPLICATIONS

二、中文發明摘要：

本發明係有關於特定的雙磺基型螢光增白劑用於光學增亮含有一種合成黏結劑與一種不同的合成輔助黏結劑之塗覆漿液之用途。此外，本發明係有關於一種塗覆漿液及其用於製備塗佈紙之用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to the use of specific disulfo-type fluorescent whitening agents for optically brightening coating slips containing a synthetic binder and a different synthetic co-binder. Further, the invention relates to a coating slip and its use for preparing coated papers.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於特定的雙磺基型螢光增白劑用於光學增亮或製備塗覆漿液之用途、塗覆漿液本身及其等用於製造增亮紙之用途。

【先前技術】

眾所周知可藉由添加螢光增白劑而增進紙與紙板的白度。紙與紙板產業中所用之最重要的螢光增白劑係4,4'-二胺基芪-2,2'-雙磺酸(黃酮酸)之經苯胺基取代的雙三吡基衍生物。已知來自該等螢光增白劑之雙磺基、四磺基及六磺基類型。在苯胺環不具有磺酸基之雙磺基型螢光增白劑在水中的溶解度低及對於纖維素纖維的親和力高。其等特別適用於製紙製程之濕端。在各苯胺環具有二個磺酸基之六磺基型螢光增白劑在水中的溶解度高及對於纖維素纖維的親和力低。當需要非常高的白度時，其等係較特殊的產品。在各苯胺環具有一個磺酸基之四磺基型螢光增白劑展現介於雙磺基型與六磺基型螢光增白劑之間之性質，及最常用於紙或紙板之增白作用。

可藉由在紙漿及/或表面應用中使用螢光增白劑而達成未塗佈紙或未經處理的塗層紙之增亮作用，用於該目的的螢光增白劑通常以溶解形式存在。在製造塗佈紙時，習慣在塗覆漿液中添加螢光增白劑，藉此在製成的塗佈紙中，該螢光增白劑亦存在於施用至該紙的色料層中。塗佈紙係特別適用於生產高品質印刷品。目前朝向高白度塗佈

紙之趨勢漸增，及因此對於儘可能作為塗覆漿液的有效組分之螢光增白劑之需求亦漸增。

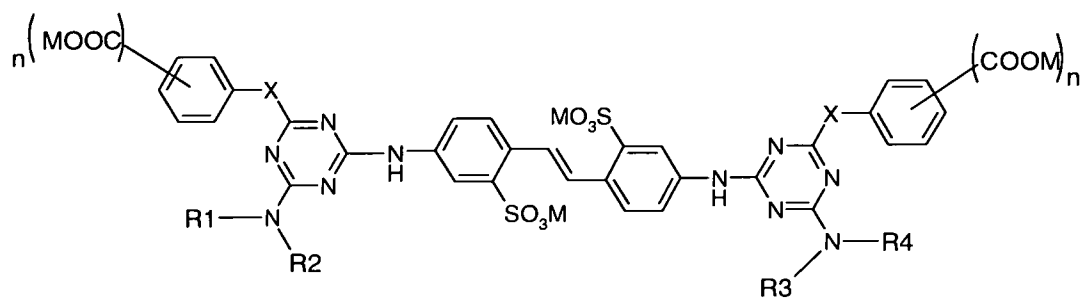
常見之在苯胺環不具有磺酸基的雙磺基型螢光增白劑在水中的溶解度低，其造成濃縮液體配方之如形成沉澱物的問題，及因而需要增溶助劑諸如尿素、三乙醇胺或二乙二醇，然而其在再製漿塗層破碎之後污染造紙廠的廢水，及因而並非所欲的。

EP-A-1 355 004述及用於增亮塗覆漿液之四磺基型螢光增白劑。WO 2006/045714 A1揭露用於塗覆、施膠壓製或薄膜壓製應用之含有螢光增白劑、自一種烯屬不飽和單體或單體摻合物所形成的一種聚合物及選擇性地聚乙二醇之組成物。EP-A-1 752 453教導含有磺酸基的特定相對離子之雙磺基型螢光增白劑的儲存安定性溶液，該等相對離子係衍生自特定的胺基烷醇。WO 02/055646 A1揭露含有由二種特定的雙磺基型螢光增白劑所組成之混合物的濃縮水溶液。此外，自EP-A-0 884 312得知雙磺基型螢光增白劑於水中的漿體或分散液。

已意外地發現，可藉由在塗覆漿液中使用在苯胺環具有羧酸基之特定的雙磺基型螢光增白劑，而克服習知技術中之問題。該等雙磺基型螢光增白劑在水中的溶解度係高於常用之在苯胺環不具有磺酸基的雙磺基型螢光增白劑。另外，發現該等特定的雙磺基型螢光增白劑在塗覆漿液中具有顯著較佳的增白性能。

【發明內容】

因此，本發明係有關於至少一種具化學式(I)的螢光增白劑：



(I)

其中

X係彼此獨立地代表氧或NR'，其中R'為氫或C₁-C₃烷基；

n為1或2；

R₁、R₂、R₃及R₄係彼此獨立地代表氫、氫基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄氫基烷基、C₂-C₄羥基烷基或C₁-C₄烷氧基烷基，其中烷基係直鏈或支鏈；或R₁與R₂或R₃與R₄係彼此獨立地與氮原子一起形成咪啉、哌啶或吡咯啶環；或-(CH₂)_l-SO₃M，其中l為1、2或3；或-(CH₂)_i-COOR、-(CH₂)_i-CONHR、-(CH₂)_i-OR，其中i為自1至4之一整數，R係C₁-C₃烷基或具有與M相同之意涵；

M係代表氫或一當量的一種陽離子，特別是鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、銨或經C₁-C₄烷基或C₂-C₄羥基烷基單取代、二取代、三取代或四取代的銨；

用於增白(增亮)含有至少一種合成黏結劑及與該合成黏結劑不同的至少一種合成輔助黏結劑之塗覆漿液之用

途。

本發明亦有關於含有至少一種具化學式(I)的螢光增白劑之塗覆漿液及其等用於製備塗佈紙之用途，及有關於藉由該製程所製得之紙。此外，本發明係有關於含有至少一種具化學式(I)的螢光增白劑與聚乙二醇之一製品。本發明的較佳實施例係述於後述的說明部分、圖式與申請專利範圍中。

第1圖係顯示塗覆漿液中之不同螢光增白劑的增白性能之一圖。

第2圖係顯示塗覆漿液中之不同螢光增白劑的增白性能之又一圖。

第3圖係顯示塗覆漿液中之不同螢光增白劑的增白性能之另一圖。

第4圖係顯示塗覆漿液中之具有或不具有聚乙二醇的不同螢光增白劑之增白性能之一圖。

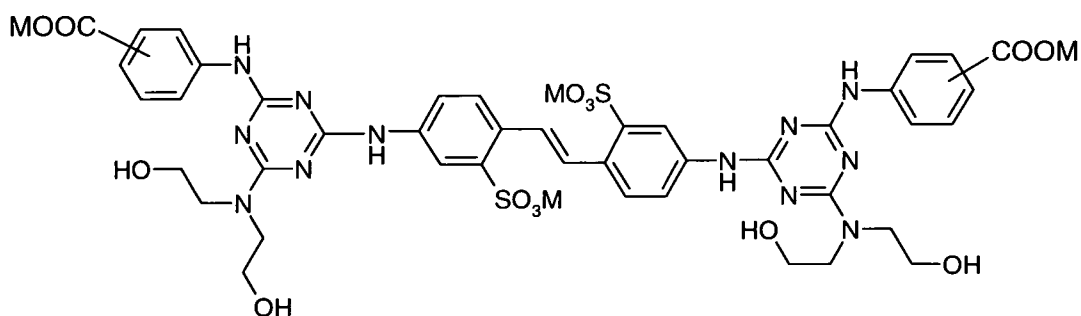
【實施方式】

使用如本發明之至少一種具上述定義的化學式(I)之螢光增白劑。在一個較佳實施例中，X係代表化學式(I)中的NR'。在另一個較佳實施例中，n為1。在本發明的上下文中，化學式(I)中的烷基可為直鏈或支鏈，及烷基的可能取代基即烷氧基、氰基及/或羥基可連接在該烷基鏈的任一位置。在本發明中，C₁-C₄烷氧基烷基係指經C₁-C₄烷氧基取代的C₁-C₄烷基。在一個較佳實施例中，R₁、R₂、R₃及R₄係彼此獨立地代表C₂-C₄羥基烷基、C₁-C₄烷氧基烷基或C₁-C₄烷

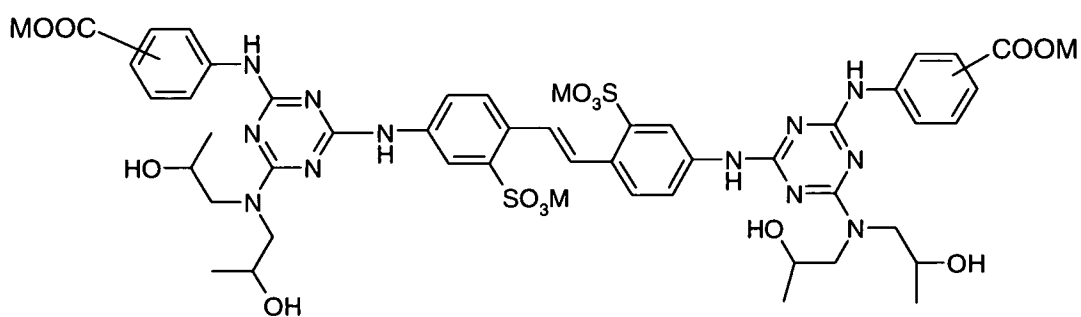
基，較佳為 C_2 - C_4 羥基烷基或 C_1 - C_4 烷氧基烷基，尤其羥基乙基或羥基異丙基。最佳地， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係代表羥基乙基或羥基異丙基。苯胺環的羧基可位於鄰位、間位或對位，其等較佳位於鄰位或對位，尤其位於對位。

M的較佳實施例為氫、鈉、鉀、鈣、鎂，尤其M為鈉、鉀或氫，最佳為鈉。

較佳的螢光增白劑係具下列化學式(Ia)與化學式(Ib)之螢光增白劑，其中羧酸殘基係彼此獨立地位於鄰位或對位，較佳位於對位：



(Ia)



(Ib)

可藉由已知程序製備具化學式(I)的螢光增白劑，及係以游離酸形式或以較佳為其鹼金屬鹽類的鹽類形式使用。一般而言，藉由將三聚氰化氫與4,4'-二氨基芪-2,2'-雙磺酸

或其一鹽類、一種適當的含羧酸基衍生物如2-或4-胺基苯甲酸及經取代的脂族胺類或雜環化合物反應，而製備該等化合物。PL專利61710揭露在各苯胺環的對位具有一個羧酸基之具上述定義的化學式(I)之一些特定螢光增白劑之製備作用。GDR(DDR)專利55668揭露用於製備在各苯胺環具有一或二個羧酸基之具上述定義的化學式(I)之一些特定螢光增白劑之另一製程。具化學式(I)的螢光增白劑之純化作用係比常用的雙磺基型螢光增白劑容易，及因為可免除分離步驟而因此更具成本效益。例如可藉由膜過濾作用進行純化。不同於PL專利61710中所揭露之水蒸發或鹽沉澱步驟，可藉由膜過濾作用達成具化學式(I)的螢光增白劑之純化作用，及所製得的產物即可使用。其係歸因於具化學式(I)的螢光增白劑之意外高的溶解度。

使用一或多種具化學式(I)的螢光增白劑，以製備或增亮該塗覆漿液。在一個較佳實施例中，使用具化學式(I)之一種螢光增白劑。在另一個較佳實施例中，使用二或三種具化學式(I)的螢光增白劑。亦可能另外使用其他已知的螢光增白劑。

在一個較佳實施例中，該等螢光增白劑係以含水製品的形式使用

可自粗製溶液、自濃縮與脫鹽溶液或自含水的壓濾餅製備含水製品。為增加特別良好的白度，有利地係在含水的螢光增白劑製品中納入所謂載劑物質。

含水的螢光增白劑製品較佳含有：

a) 自 10 至 40 重量% 的至少一種具化學式(I)之螢光增白劑，

b) 自 0 至 30 重量% 的標準化劑，

c) 自 0 至 2 重量% 的無機鹽類，及

d) 自 28 至 90 重量% 的水，

在各情況下係以 100% 的製品重量為基礎。

習用的標準化劑例如尿素、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、甘油、 ϵ -己內醯胺、乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺。在各情況下，較佳為不含標準化劑之製品。無機鹽類係來自製造製程之無機鹽類。

在另一個較佳實施例中，含水的螢光增白劑製品含有：

a) 自 5 至 40 重量% 的至少一種具化學式(I)之螢光增白劑，

b) 自 1 至 50 重量% 的至少一種載劑物質，

c) 自 0 至 2 重量% 的無機鹽類，及

d) 自 8 至 94 重量% 的水，

在各情況下係以 100% 的製品重量為基礎。

適宜的載劑物質一般係具有形成氫橋鍵的能力之親水性聚合物。較佳的載劑物質係聚乙烯醇類、羧基甲基纖維素、聚乙二醇類或該等物質的混合物，該等聚合物亦可能選擇性地改質。較佳的聚乙烯醇類係該等具有高於 85% 的水解程度者。較佳的羧基甲基纖維素係該等具有高於 0.5 的取代程度 DS 者。較佳的聚乙二醇係該等具有自 200 至 8,000 克/莫耳及較佳自 800 至 4,000 克/莫耳的數目平均分子量 Mn

者。適宜的載劑進一步例如天然、衍生或降解澱粉、褐藻酸鹽、酪蛋白、蛋白質、聚丙烯醯胺、聚丙烯酸、羥基烷基纖維素及聚乙烯吡咯啉酮。最佳使用聚乙二醇作為載劑。

此外，無載劑型與含載劑型製品皆可含有少量及通常低於5重量%的量之其他輔助劑，諸如分散劑、增稠劑、防凍劑、防腐劑、複合劑等，或在操作期間並未完全移除之來自螢光增白劑合成作用的有機與無機副產物。

含載劑型製品可另外含有用於增加溶解度與儲架壽命之標準化劑。

一般可藉由一鹼將螢光增白劑溶液(粗製或經膜過濾)調整至中性至弱鹼性pH值，選擇性地添加與溶解一或多種標準化劑，及選擇性地以水稀釋至所欲的最終濃度，而製備無載劑型含水螢光增白劑製品。若螢光增白劑係以一種水-濕氣壓濾餅或乾燥粉末的形式使用，一特定量的壓濾餅或粉末係在添加鹼與在攪拌作用下及選擇性地在高溫完全地溶於水，及選擇性地藉由進一步添加水而調整至所欲的濃度。

用於該目的之較佳的鹼係鹼金屬氫氧化物，而稀釋作用較佳使用去礦物質水。所達到的pH值較佳係位於自7至11之範圍，較佳自8至10。溶解作用的習用溫度係自25至80°C。

含載劑型製品一般係以一類似方式製備，該載劑物質亦在製備製程期間的任一所欲時間添加。若該載劑物質係以固態形式添加，其一般在攪拌作用下及選擇性地在高溫完全地溶解，藉此獲得一種均質的液態製品形式。含載劑

型製品在室溫的黏度較佳低於3,000毫帕秒(mPas)。習用的溶解溫度係位於自25至100°C之範圍。

濃縮的含水螢光增白劑製品之特徵通常在於所謂的E1/1值。就該目的而言，該製品的高度稀釋溶液之消光係在一個1公分室中及在一特定波長，藉由嫻熟技藝者所知之習用的UV/VIS光譜學方法測定。該波長係對應個別的螢光增白劑分子之最大長波吸收。在黃酮酸鹽螢光增白劑之情況下，其約為350毫米。E1/1值則對應於就1%濃度的溶液所估算之虛消光值。

如本發明所用之螢光增白劑的E1/1值係較佳自50至180，特佳自70至140。

待如本發明增亮之塗覆漿液係含有至少一種合成黏結劑，尤其是乳膠黏結劑或聚丙烯酸酯，及含有與該合成黏結劑不同的至少一種合成輔助黏結劑。

適宜的合成黏結劑係例如以苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯酸酯或乙酸乙烯酯為基礎之乳膠。該等聚合物可選擇性地藉由其他單體改質，諸如丙烯腈；丙烯醯胺； α,β -不飽和羧酸諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、亞甲基丁二酸或順丁烯二酸；丙烯酸酯；乙烯酯；乙烯；氯乙烯；二氯亞乙烯等。一般而言，用於製備紙塗覆漿液之所有習用的合成黏結劑皆為適宜的，尤其是乳膠黏結劑與聚丙烯酸酯。較佳的乳膠黏結劑係該等以苯乙烯/丁二烯為基礎者。

與該合成黏結劑不同之適宜的合成輔助黏結劑係例如羧基甲基纖維素、羥基烷基纖維素、聚乙烯醇及/或丙烯酸

酯式合成增稠劑。其他適宜的輔助黏結劑係與上述載劑部分相同之該等化合物。較佳的合成輔助黏結劑係聚乙烯醇類，尤其該等具有高於85%的水解程度者及尤其具有2至80毫帕秒的布氏(Brookfield)黏度(在20°C及4%濃度的水溶液測量)者；羧基甲基纖維素，尤其該等具有高於0.5的取代程度者及尤其具有自5至5000毫帕秒的布氏(Brookfield)黏度(在25°C及2%濃度的水溶液測量)；及該二物質的混合物。最佳的輔助黏結劑係聚乙烯醇、羧基甲基纖維素或其等的混合物。

待如本發明增亮之塗覆漿液較佳地更含有白色色料。常用的白色色料係天然或沉澱形式的碳酸鈣、高嶺土、滑石、二氧化鈦、緞白、氫氧化鋁及硫酸鋇，通常亦為其等的混合物形式。

待如本發明增亮之塗覆漿液可含有分散劑作為選擇性的其他成分。就該目的而言，通常使用聚丙烯酸酯、聚磷酸鹽及檸檬酸鈉。此外，聚天冬胺酸亦為適宜的。其他選擇性添加劑係交聯劑。其等的實例為尿素/甲醛樹脂、三聚氰胺/甲醛樹脂、乙二醛及碳酸銨/鋅。此外，例如EP-A-825 181中所述之以聚醯胺基胺/表氯醇樹脂、乙二醛化聚丙烯醯胺或親水化聚異氰酸酯為基礎的濕強劑，亦適宜作為交聯劑。而且，可使用消泡劑、殺生物劑、複合劑、用於調整pH值之鹼、硬脂酸鈣、該等具化學式(I)者以外之光學增亮劑及修色染料作為其他的選擇性添加劑。有時亦添加表面膠料，以賦予該塗覆漿液撥水性。其等的實例係以苯乙

烯/丙烯酸、苯乙烯/順丁烯二酸酐或寡聚胺甲酸乙酯為基礎之聚合物溶液，及以丙烯腈/丙烯酸酯或苯乙烯/丙烯酸酯為基礎之聚合物分散液。後者例如述於WO-A-99/42490。

待如本發明增亮之塗覆漿液所含有之合成黏結劑的量係較佳自2至20重量%，尤其自3至15重量%，及合成輔助黏結劑的量係自0.1至3重量%，尤其自0.15至2重量%，在各情況下係以塗覆漿液中之100%的白色色料重量為基礎。

本發明另外有關於一種塗覆漿液，尤其一種含水的塗覆漿液或含水的色料製品，其包含：

至少一種白色色料，

至少一種合成黏結劑，

與該合成黏結劑不同的至少一種合成輔助黏結劑，及

至少一種具化學式(I)的螢光增白劑。

較佳地，合成黏結劑的量(以乾物質計算)係自2至20重量%，尤其自3至15重量%，及輔助黏結劑的量係獨立地較佳自0.1至3重量%，尤其自0.15至2重量%。具化學式(I)之螢光增白劑的量係較佳自0.025至1重量%，尤其自0.03至0.75重量%，在各情況下係以100%的白色色料重量之量為基礎。

白色色料、合成黏結劑、合成輔助黏結劑、螢光增白劑及其他添加劑之較佳實施例係與上述相同。

塗覆漿液較佳另外含有至少一種分散劑，尤其含量係自0.05至1重量%，以塗覆漿液中之100%的白色色料重量為基礎。適宜的分散劑較佳為聚丙烯酸與對應鹽類。塗覆漿液的含水量係較佳自20至50重量%，尤其自25至45重量%，

以塗覆漿液的總量為基礎。

本發明另外係有關於如本發明的塗覆漿液在製造塗佈紙之用途。

較佳可藉由適用於該目的之所有應用方法，將塗覆漿液施用至紙上一次或數次，諸如藉由在各種實施例中之刮刀塗佈、氣刷、刀片、滾筒式塗佈機、薄膜壓製、流佈方法等。通常起初藉由無觸點式熱氣及/或紅外線乾燥作用，一般接著藉由加熱滾筒的乾燥作用，而達成塗覆漿液的固定化與乾燥作用。然後通常進行用於壓實、平滑化或影響塗佈紙的光澤之壓光作用，例如藉由一種壓光機。

適宜的未塗佈原紙或未經處理的塗層紙、紙板及硬紙板，係自漂白或未漂白、含木或無木、含廢紙及脫墨的纖維所製造之紙、紙板及硬紙板。該等可另外含有礦物填料，諸如天然或沉澱白堊、高嶺土、滑石或硫酸鈣。未塗佈的紙、紙板及硬紙板可進行內部加膠及/或表面施膠，其結果尤其在於影響該塗覆漿液的滲透與黏著作用。常用的內部膠料係烷基烯酮二聚體(AKD)、烯基琥珀酸酐(ASA)及松香膠料與明礬之一組合物；而常用的表面膠料係上述以苯乙烯/丙烯酸、苯乙烯/順丁烯二酸酐或寡聚胺甲酸乙酯為基礎之聚合物溶液，及以丙烯腈/丙烯酸酯或苯乙烯/丙烯酸酯為基礎之聚合物分散液。為控制所產生的塗佈紙之所欲的白度性質，原紙可在紙漿中增亮及/或在表面增亮，就該目的而言係使用例如黃酮酸鹽增亮劑。

本發明進一步係有關於上述塗覆漿液用於紙的增白或

塗佈紙的製造之用途，及進一步有關於藉此所製得之紙。此外，本發明係有關於用於增亮一種塗覆漿液之一種方法，尤其一種含水的塗覆漿液及其包含至少一種合成黏結劑及與該合成黏結劑不同的至少一種合成輔助黏結劑，該方法包括以包含如上述之一種具化學式(I)的螢光增白劑之一種螢光增白劑組成物處理該塗覆漿液。同樣地，合成黏結劑、合成輔助黏結劑及其他選擇性添加劑係與上述相同。

在另一實施例中，本發明係有關於包含至少一種具化學式(I)的雙磺基型螢光增白劑與聚乙二醇之一製品。該螢光增白劑與聚乙二醇係與如上所界定者相同。該製品較佳係以液態形式存在。其可自螢光增白劑、水及聚乙二醇製備，及選擇性地進一步添加一量的鹼以調整pH值。該製品可用於添加至一種塗覆漿液中或用於製備一種塗覆漿液。

所製造之紙的白度，其特徵可在於CIE白度。當依據CIE白度測定時，不同的螢光增白劑可就飽和度性質而互相比較。換言之，若使用大量的螢光增白劑及發現白度未進一步增加時，即為飽和度性質，及當使用更高量時可能對於白度甚至有反效果。飽和度效應亦稱作綠變。可自例如 a^*-b^* 圖導出綠變限度，亦即所用的螢光增白劑遞增量實質上並未進一步增加白度之點，其中 a^* 與 b^* 係CIE- $L^*a^*b^*$ 系統中之色坐標。

下列實例係說明本發明及顯示較佳實施例，而不侷限保護之範圍。

實例

使用下列程序研究在塗覆漿液應用中之不同螢光增白劑的增白性能。

首先，如下製備螢光增白劑製品。將螢光增白劑的壓濾餅溶於80°C的去礦物質水連同pH 9的苛性鈉中，直至濃度為2.8%。如下製備含有聚乙二醇之螢光增白劑製品。將螢光增白劑的壓濾餅溶於80°C的去礦物質水連同pH 9的苛性鈉中。然後，添加聚乙二醇，即PEG 1550。所得的螢光增白劑之濃度為2.8%，及PEG 1550之濃度為4.5%。該製品的處理溫度係介於20至50°C之間。

自下列組分製備一種紙用塗覆漿液：

-100部分之白色色料(白堊/高嶺土混合物)，

-10部分之作為黏結劑的Litex P 7110(來自聚合物乳膠(Polymerlatex)公司之苯乙烯/丁二烯乳膠)，以乾物質計算，

-0.75部分之作為合成輔助黏結劑的Walocel CRT 10G(來自沃爾夫纖維素產品(Wolff Cellulosics)有限兩合公司之羧基甲基纖維素)，

-0.75部分之 Polyviol LL 603(來自瓦克化學(Wacker-Chemie)公司之聚乙烯醇)，

-0.25部分之作為以聚丙烯酸為基礎的分散劑之Polysalz S(巴斯夫(BASF AG)股份公司AG)，

-水，及

-10%濃度的氫氧化鈉溶液。

選擇水量與氫氧化鈉溶液量，以產生60%的固體物含

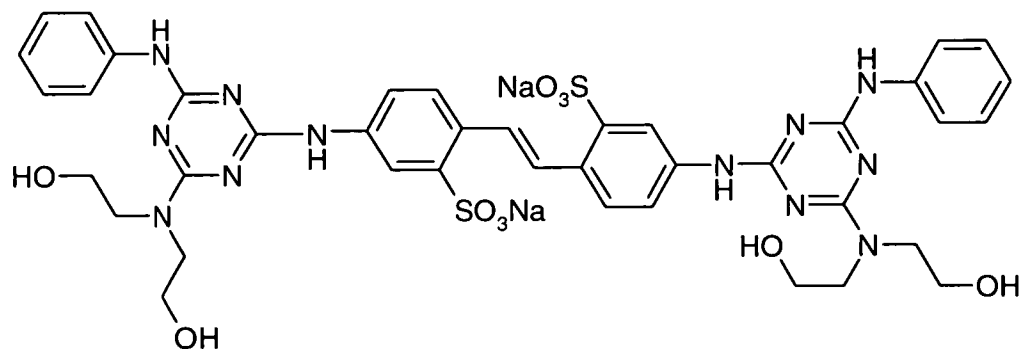
量及pH值為8.5。

將塗覆漿液分成數個部分，及在各部分中添加一量的螢光增白劑製品，而產生如下列表格中所示之0.15、0.22或0.3重量%的螢光增白劑，及然後攪拌10分鐘。所添加的量係以塗覆漿液的固體物含量為基礎。

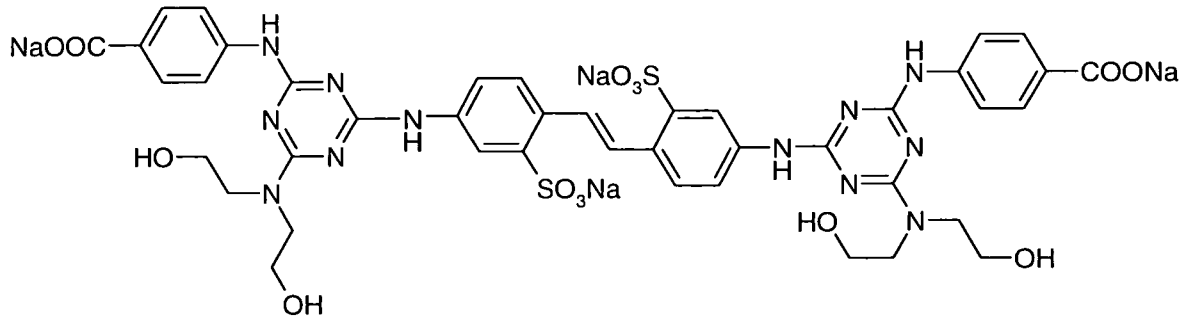
所得之增亮後的塗覆漿液係藉由一種實驗室刀式塗佈機(來自儀力信(Erichsen)公司之K-控制式塗佈機型號K202)施用至基礎重量約為80克/平方公尺的無木原紙上。塗佈紙係在乾燥滾筒上在95°C乾燥1分鐘，然後在23°C與50%相對濕度儲存3小時。然後使用一種白度計(德塔(Datacolor)公司之Elrepho SF 450)，進行參數L*、a*、b*之測量及CIE白度之測定，其中所用的光源係依據ISO2469標準。

在第1至4例中使用下列螢光增白劑及進行比較(比較用螢光增白劑)。

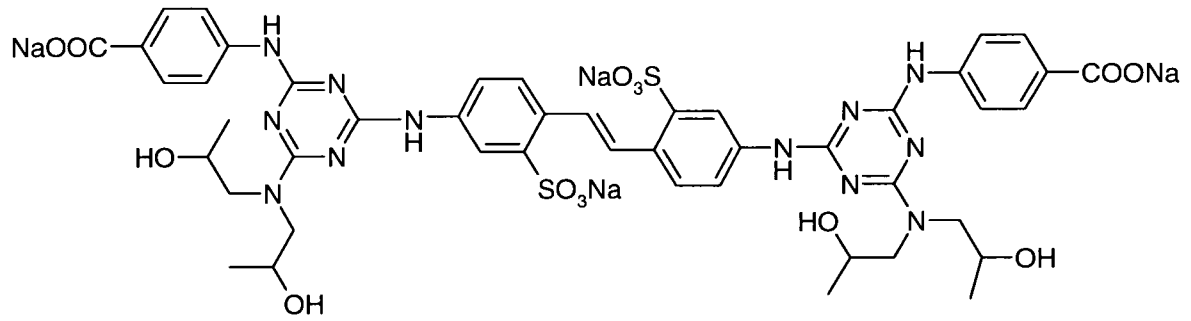
比較用螢光增白劑



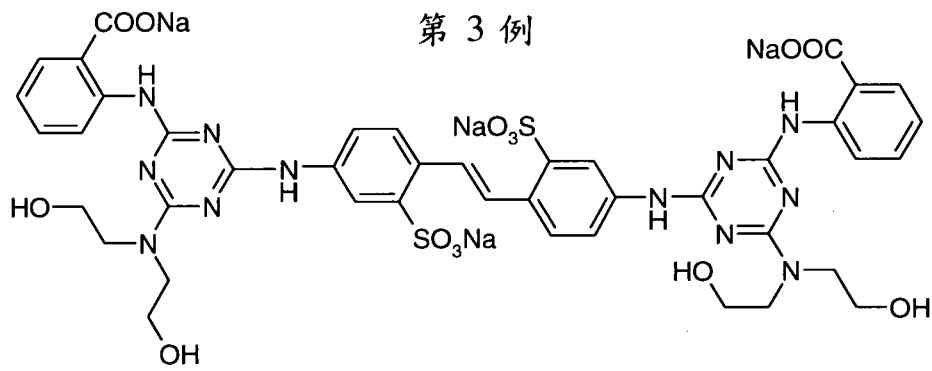
第 1 例



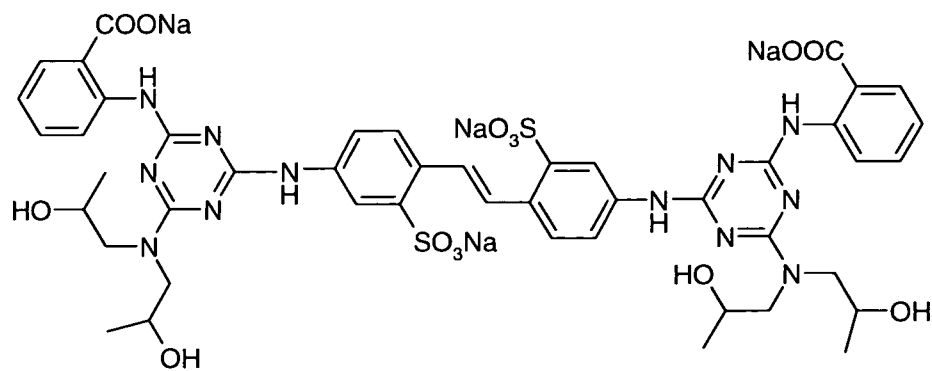
第 2 例



第 3 例



第 4 例



所得結果係歸納於第1至4表，及進一步示於對應的第1至4圖中。在所有的表格與圖式中，係使用相同的比較用螢光增白劑。

第1表

螢光增白劑	量(重量%) 螢光增白劑	CIE 白度	L*	a*	b*
第1例	0.15	115.83	95.04	1.38	-6.24
	0.22	118.97	95.16	1.37	-6.88
	0.30	120.62	95.25	1.30	-7.20
第2例	0.15	115.44	94.97	1.53	-6.18
	0.22	118.69	95.07	1.59	-6.86
	0.30	121.21	95.16	1.61	-7.38
比較用螢光增白劑	0.15	114.52	94.98	1.45	-5.97
	0.22	117.76	95.09	1.48	-6.64
	0.30	119.08	95.14	1.38	-6.91

第2表

螢光增白劑	量(重量%) 螢光增白劑	CIE 白度	L*	a*	b*
第3例	0.15	114.01	95.02	1.40	-5.84
	0.22	117.15	95.18	1.35	-6.46
	0.30	118.35	95.28	1.18	-6.68
比較用螢光增白劑	0.15	111.77	94.90	1.48	-5.40
	0.22	115.70	95.09	1.51	-6.18
	0.30	116.94	95.16	1.38	-6.43

第3表

螢光增白劑	量(重量%) 螢光增白劑	CIE 白度	L*	a*	b*
第4例	0.15	109.17	94.73	1.28	-4.90
	0.22	111.64	94.80	1.26	-5.42
	0.30	113.37	94.85	1.23	-5.77
比較用螢光增白劑	0.15	108.67	94.79	1.22	-4.76
	0.22	111.08	94.82	1.24	-5.28
	0.30	112.70	94.89	1.17	-5.61

第4表

螢光增白劑	量(重量%) 螢光增白劑	CIE 白度	L*	a*	b*
第 1 例	0.15	115.83	95.04	1.38	-6.24
	0.22	118.97	95.16	1.37	-6.88
	0.30	120.62	95.25	1.30	-7.20
比較用螢光增白劑	0.15	114.52	94.98	1.45	-5.97
	0.22	117.76	95.09	1.48	-6.64
	0.30	119.08	95.14	1.38	-6.91
第 1 例+PEG	0.15	116.15	95.04	1.46	-6.30
	0.22	120.05	95.13	1.56	-7.13
	0.30	122.34	95.17	1.60	-7.63
比較用螢光增白劑+PEG	0.15	114.49	94.91	1.52	-6.00
	0.22	117.54	95.01	1.64	-6.63
	0.30	119.51	95.07	1.72	-7.04

該等結果顯示相較於藉由使用一種常見的雙磺基型螢光增白劑(比較用螢光增白劑)所製備之塗覆漿液,藉由使用如本發明之特定的雙磺基型螢光增白劑所製備之塗覆漿液展現較高的增白性能。而且,添加聚乙二醇(PEG)進一步增加該塗覆漿液的增白性能。

【圖式簡單說明】

第1圖係顯示塗覆漿液中之不同螢光增白劑的增白性能之一圖。

第2圖係顯示塗覆漿液中之不同螢光增白劑的增白性能之又一圖。

第3圖係顯示塗覆漿液中之不同螢光增白劑的增白性能之另一圖。

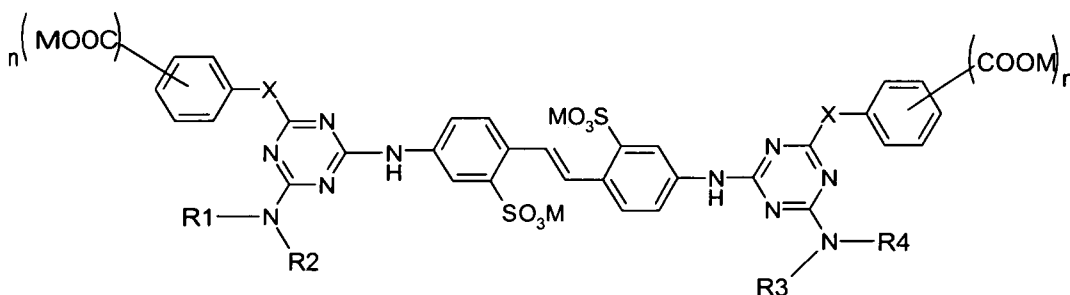
第4圖係顯示塗覆漿液中之具有或不具有聚乙二醇的不同螢光增白劑之增白性能之一圖。

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種具化學式(I)的螢光增白劑用於增亮塗覆漿液之用途，且該塗覆漿液含有至少一種合成黏結劑及與該合成黏結劑不同的至少一種合成輔助黏結劑，該化學式(I)為：



其中

X係彼此獨立地代表氧或NR'，其中R'為氫或C₁-C₃烷基；

n為1或2；

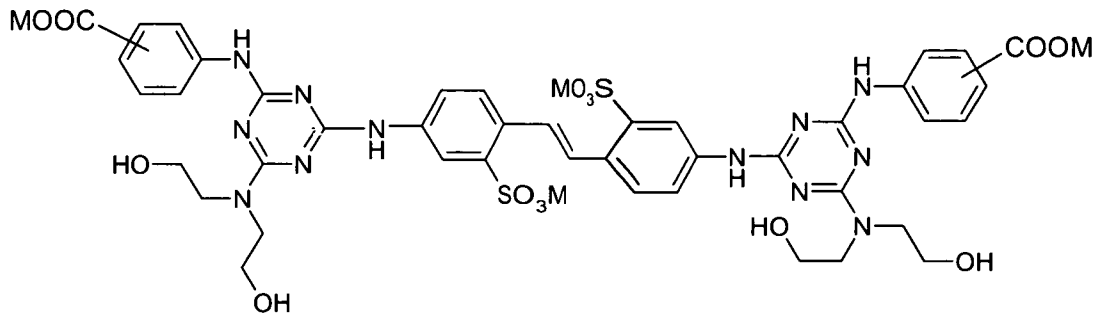
R₁、R₂、R₃及R₄係彼此獨立地代表氫、氟基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄氟基烷基、C₂-C₄羥基烷基或C₁-C₄烷氧基烷基，其中烷基係直鏈或支鏈；或R₂與R₁或R₃與R₄係彼此獨立地與氮原子一起形成咪啉、哌啶或吡咯啶環；或-(CH₂)₁-SO₃M，其中1為1、2或3；或-(CH₂)_i-COOR、-(CH₂)_i-CONHR、-(CH₂)_i-OR，其中i為自1至4之一整數，R係C₁-C₃烷基或具有與M相同之意涵；

M係代表氫或一當量的一種陽離子。

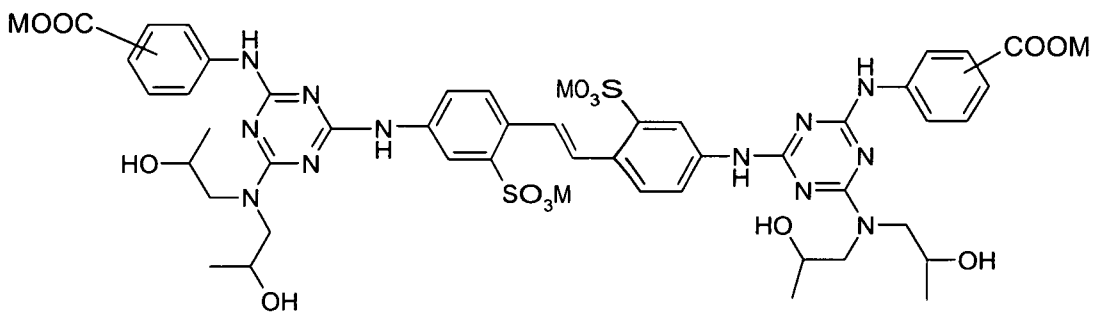
2. 如申請專利範圍第1項之用途，其中M代表鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、銨或經C₁-C₄烷基或C₂-C₄羥基烷基單取代、二

取代、三取代或四取代的銨。

3. 如申請專利範圍第1項之用途，其中該螢光增白劑係選自具化學式(Ia)與(Ib)之一化合物：



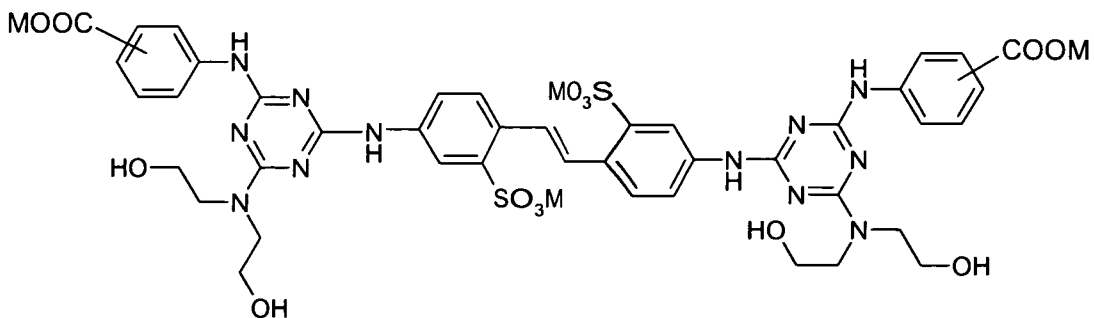
(Ia)



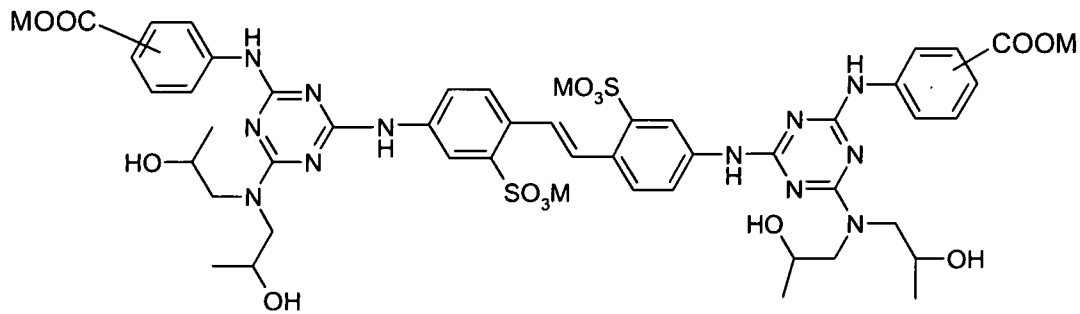
(Ib)

其中M具有如申請專利範圍第1項中所界定之意涵。

4. 如申請專利範圍第2項之用途，其中該螢光增白劑係選自具化學式(Ia)與(Ib)之一化合物：



(Ia)



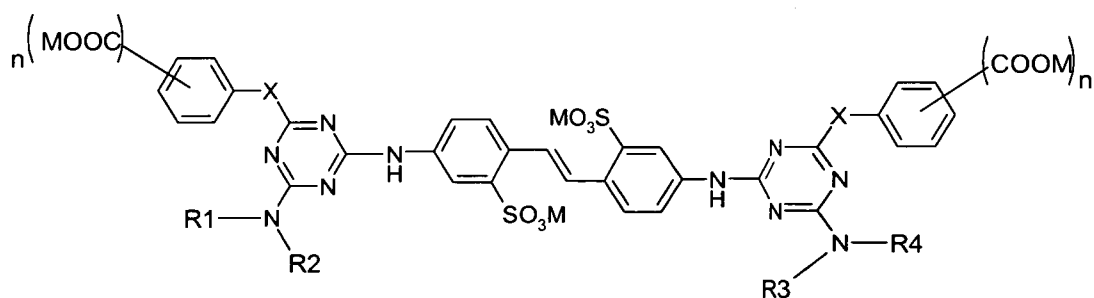
(Ib)

其中M具有如申請專利範圍第1項中所界定之意涵。

5. 如申請專利範圍第1項之用途，其中X為NR'，R'係如申請專利範圍第1項中所界定，且R₁、R₂、R₃及R₄係代表C₂-C₄羥基烷基。
6. 如申請專利範圍第2項之用途，其中X為NR'，R'係如申請專利範圍第1項中所界定，且R₁、R₂、R₃及R₄係代表C₂-C₄羥基烷基。
7. 如申請專利範圍第1項之用途，其中使用以苯乙烯/丁二烯、以苯乙烯/丙烯酸酯或以乙酸乙烯酯為基礎之一種乳膠黏結劑作為合成黏結劑。
8. 如申請專利範圍第2至6項中任一項之用途，其中使用以苯乙烯/丁二烯、以苯乙烯/丙烯酸酯或以乙酸乙烯酯為基礎之一種乳膠黏結劑作為合成黏結劑。
9. 如申請專利範圍第1項之用途，其中使用聚乙二醇、聚乙醇醇、羧基甲基纖維素或其等的混合物作為合成輔助黏結劑。
10. 如申請專利範圍第2至7項中任一項之用途，其中使用聚乙二醇、聚乙醇醇、羧基甲基纖維素或其等的混合物作

為合成輔助黏結劑。

11. 如申請專利範圍第1項之用途，其中該塗覆漿液進一步含有至少一種白色色料。
12. 如申請專利範圍第2至7及9項中任一項之用途，其中該塗覆漿液進一步含有至少一種白色色料。
13. 如申請專利範圍第1項之用途，其中以該塗覆漿液之100%的白色色料重量為基礎計，該塗覆漿液所含有之合成黏結劑的量為3至20重量%，及輔助黏結劑的量為0.1至3重量%。
14. 如申請專利範圍第2至7、9及11項中任一項之用途，其中以該塗覆漿液之100%的白色色料重量為基礎計，該塗覆漿液所含有之合成黏結劑的量為3至20重量%，及輔助黏結劑的量為0.1至3重量%。
15. 一種製品，其含有至少一具化學式(I)的螢光增白劑：



其中

X係彼此獨立地代表氧或NR'，其中R'為氫或C₁-C₃烷基；

n為1或2；

R₁、R₂、R₃及R₄係彼此獨立地代表氫、氟基、C₁-C₄

烷基、 C_2-C_4 氰基烷基、 C_2-C_4 羥基烷基或 C_1-C_4 烷氧基烷基，其中烷基係直鏈或支鏈；或 R_2 與 R_1 或 R_3 與 R_4 係彼此獨立地與氮原子一起形成咪啉、哌啶或吡咯啶環；或 $-(CH_2)_i-SO_3M$ ，其中 i 為 1、2 或 3；或 $-(CH_2)_i-COOR$ 、 $-(CH_2)_i-CONHR$ 、 $-(CH_2)_i-OR$ ，其中 i 為自 1 至 4 之一整數， R 係 C_1-C_3 烷基或具有與 M 相同之意涵；

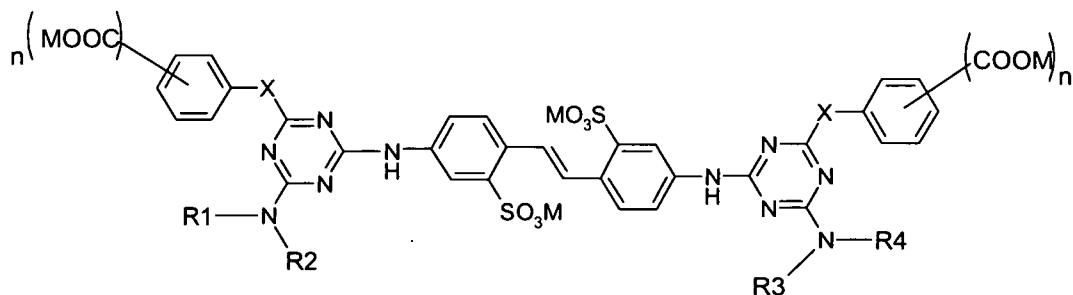
M 係代表氫或一當量的一種陽離子；

及聚乙二醇。

16. 如申請專利範圍第 15 項之製品，其中 M 代表鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、銨或經 C_1-C_4 烷基或 C_2-C_4 羥基烷基單取代、二取代、三取代或四取代的銨。

17. 一種塗覆漿液，其含有：

- 至少一種白色色料，
- 至少一種合成黏結劑，
- 與該合成黏結劑不同的至少一種合成輔助黏結劑，及
- 至少具化學式(I)的螢光增白劑



(I)

其中

X係彼此獨立地代表氧或NR'，其中R'為氫或C₁-C₃烷基；

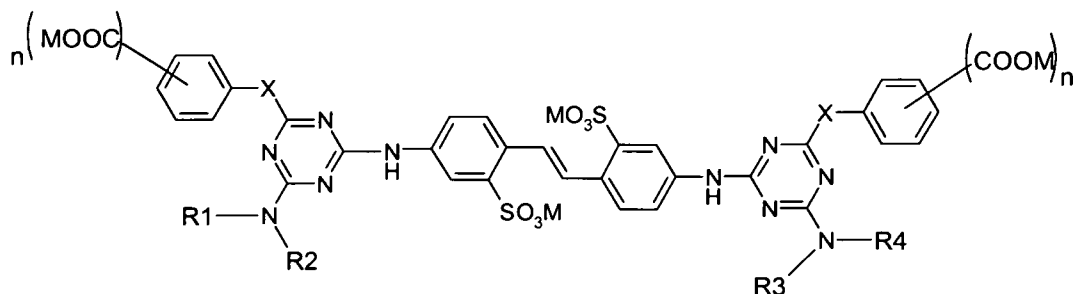
n為1或2；

R₁、R₂、R₃及R₄係彼此獨立地代表氫、氰基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄氰基烷基、C₂-C₄羥基烷基或C₁-C₄烷氧基烷基，其中烷基係直鏈或支鏈；或R₂與R₁或R₃與R₄係彼此獨立地與氮原子一起形成咪啉、吡啶或吡咯啶環；或-(CH₂)_l-SO₃M，其中l為1、2或3；或-(CH₂)_i-COOR、-(CH₂)_i-CONHR、-(CH₂)_i-OR，其中i為自1至4之一整數，R係C₁-C₃烷基或具有與M相同之意涵；

M係代表氫或一當量的一種陽離子。

18. 如申請專利範圍第17項之塗覆漿液，其中M代表鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、銨或經C₁-C₄烷基或C₂-C₄羥基烷基單取代、二取代、三取代或四取代的銨。
19. 如申請專利範圍第17或18項之塗覆漿液，在各情況下以該塗覆漿液之100%的白色色料重量為基礎計，該塗覆漿液含有0.025至1重量%的具化學式(I)之螢光增白劑，3至20重量%的合成黏結劑，及0.1至3重量%的合成輔助黏結劑。
20. 一種如申請專利範圍第17至19項中任一項之塗覆漿液用於製造塗佈紙之用途。
21. 一種可藉由一使用如申請專利範圍第17至19項中任一項之塗覆漿液的製程所製得之紙。
22. 一種用於增亮包含至少一種合成黏結劑及與該合成黏

結劑不同的至少一種合成輔助黏結劑之一塗覆漿液之方法，其包括以包含至少一種具化學式(I)的螢光增白劑之一種螢光增白劑組成物處理該塗覆漿液



(I)

其中

X係彼此獨立地代表氧或NR'，其中R'為氫或C₁-C₃烷基；

n為1或2；

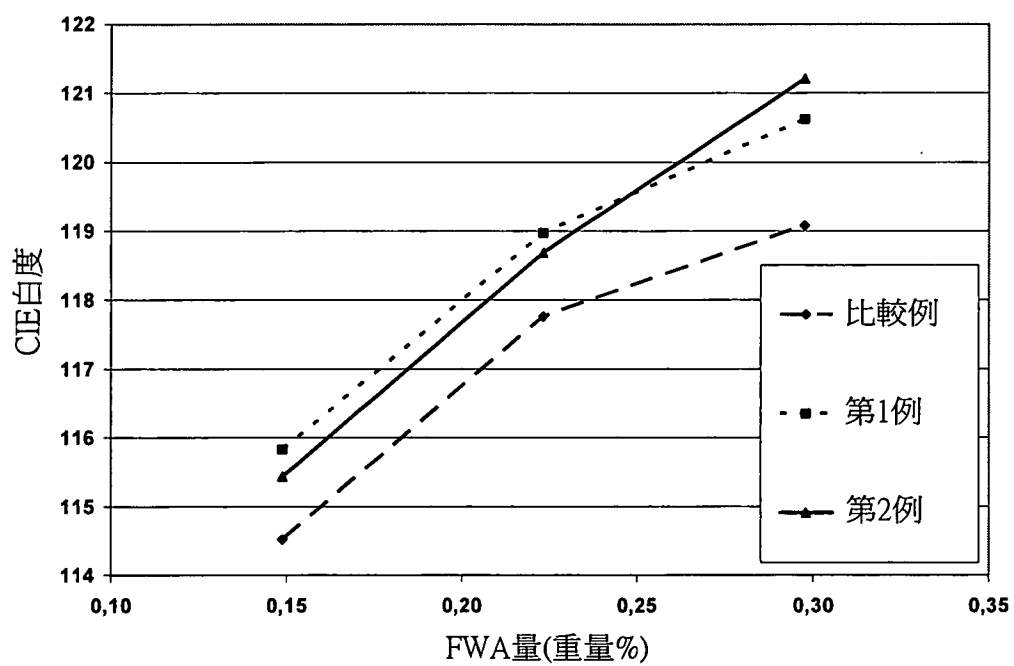
R₁、R₂、R₃及R₄係彼此獨立地代表氫、氟基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄氟基烷基、C₂-C₄羥基烷基或C₁-C₄烷氧基烷基，其中烷基係直鏈或支鏈；或R₂與R₁或R₃與R₄係彼此獨立地與氮原子一起形成咪啉、哌啶或吡咯啶環；或-(CH₂)_l-SO₃M，其中l為1、2或3；或-(CH₂)_i-COOR、-(CH₂)_i-CONHR、-(CH₂)_i-OR，其中i為自1至4之一整數，R係C₁-C₃烷基或具有與M相同之意涵；

M係代表氫或一當量的一種陽離子。

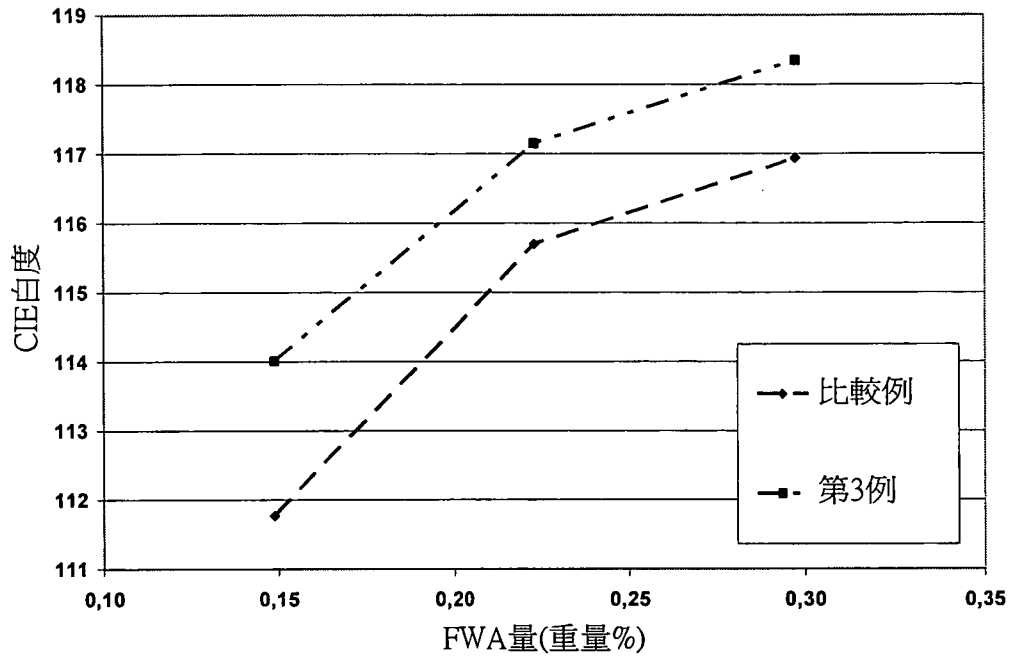
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中M代表鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、銨或經C₁-C₄烷基或C₂-C₄羥基烷基單取代、二取代、三取代或四取代的銨。

24. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該至少一種合成黏結劑係以苯乙烯/丁二烯、以苯乙烯/丙烯酸酯或以乙酸乙烯酯為基礎之一種乳膠黏結劑。
25. 如申請專利範圍第22至24項中任一項之方法，其中該至少一種合成輔助黏結劑係聚乙二醇、聚乙烯醇、羧基甲基纖維素或其等的混合物。

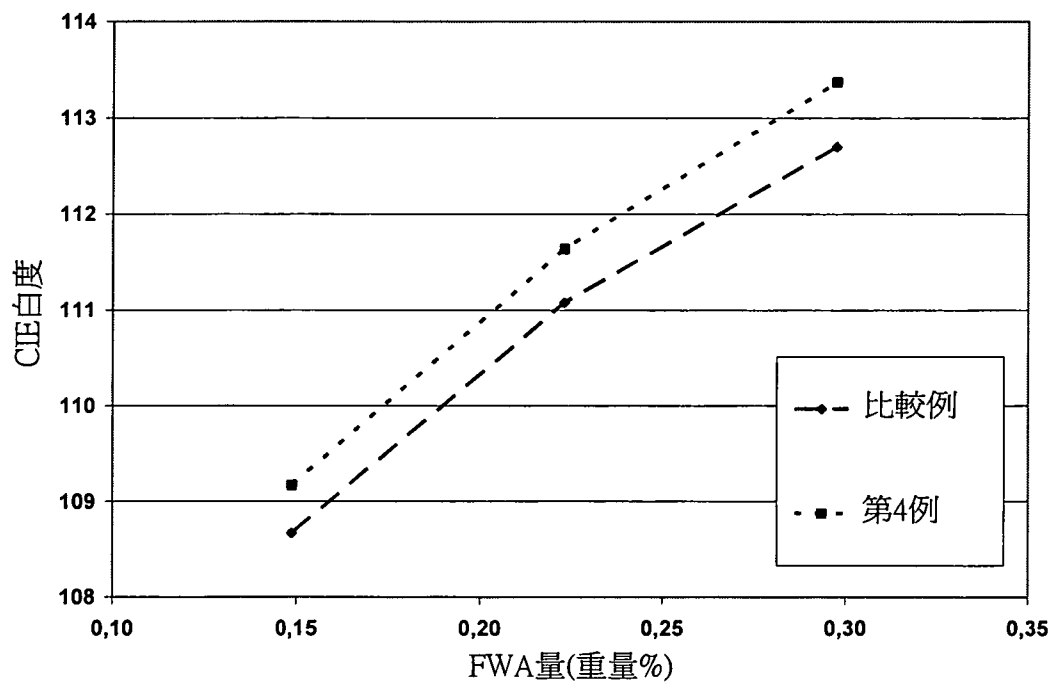
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖

