

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4638034号
(P4638034)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 101/08	(2006.01) C08L 101/08
C08K 5/00	(2006.01) C08K 5/00
D06B 5/16	(2006.01) D06B 5/16
D06M 13/35	(2006.01) D06M 13/35
D06M 15/263	(2006.01) D06M 15/263

請求項の数 14 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2000-566502 (P2000-566502)
(86) (22) 出願日	平成11年8月24日 (1999.8.24)
(65) 公表番号	特表2002-523562 (P2002-523562A)
(43) 公表日	平成14年7月30日 (2002.7.30)
(86) 国際出願番号	PCT/IB1999/001467
(87) 国際公開番号	W02000/011257
(87) 国際公開日	平成12年3月2日 (2000.3.2)
審査請求日	平成18年8月23日 (2006.8.23)
(31) 優先権主張番号	98810840.3
(32) 優先日	平成10年8月25日 (1998.8.25)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号	99810474.9
(32) 優先日	平成11年6月1日 (1999.6.1.)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(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 イング
(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】 UV活性剤の水性組成物、その製造及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) UV光吸収性テキスタイル処理剤、
 (B₁)少なくとも1種の界面活性剤、並びに、(B₂₁)保護コロイドとして、N-ビニル
 ピロリドンとビニルアセテート若しくはプロピオネートとのコポリマー、平均分子量が3
 00~10,000であるポリエチレングリコール、若しくはカルボキシメチルセルロー
 ス、可溶化剤(B₂₃)として、モノ-、ジ-若しくはオリゴエチレングリコール、そのモノ-
 若しくはジ(C_{1~4}アルキル)エーテル若しくはグリセロール、及び/又は分散安定剤(B
 24)として、ポリサッカリド、ポリサッカリド誘導体、(コ)ポリ(メタ)アクリル酸、
 キサンタンガム、セルロースガム、グアーガム、デキストリン、アラビアゴム、カルボキ
 シメチルセルロース、アクリル変性ポリサッカリド、ポリビニルピロリドン、ポリビニル
 アルコール及び/若しくはポリエチレングリコールであって平均分子量が200~600
 0であるもの、並びに、

(C₁)マレイン酸又は無水マレイン酸、(C₂)少なくとも1種のモノエチレン系不飽和非
 イオン生成性コモノマー、及び、(C₃)架橋性コモノマー、のコポリマー、
 を含む、水性分散体(U)。

【請求項 2】

(D₁)脱泡剤をさらに含む、請求項1に記載の水性分散体(U)。

【請求項 3】

(D₂)殺生物剤をさらに含む、請求項1又は2に記載の水性分散体(U)。

【請求項 4】

(D₃) 染料をさらに含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の水性分散体 (U)。

【請求項 5】

前記(A)が、(A₁)UV 吸収剤、又は、(A₂)蛍光増白剤である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の水性分散体 (U)。

【請求項 6】

前記(B₁)が、アニオン性及び / 又は非イオン生成性分散剤及び / 又は乳化剤からなる、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水性分散体 (U)。

【請求項 7】

前記(C₁)マレイン酸又は無水マレイン酸、前記(C₂)少なくとも 1 種のモノエチレン系不飽和非イオン生成性コモノマー、及び、前記(C₃)架橋性コモノマー、の前記コポリマーを水性媒体中で分散体の他の成分と混合することを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の水性分散体 (U) の製造方法。 10

【請求項 8】

前記(C₁)マレイン酸又は無水マレイン酸、前記(C₂)少なくとも 1 種のモノエチレン系不飽和非イオン生成性コモノマー、及び、前記(C₃)架橋性コモノマー、の前記コポリマーの構造に対応するポリマーであるが、カルボキシル含有コモノマーが環式無水物の形態で存在するジカルボン酸であるポリマー(C')が用いられ、そしてこれが、成分である前記(B₁)少なくとも 1 種の界面活性剤、並びに、(B₂₁)保護コロイドとして、N-ビニルピロリドンとビニルアセテート若しくはプロピオネートとのコポリマー、平均分子量が 300
～10,000 であるポリエチレングリコール、若しくはカルボキシメチルセルロース、可溶化剤(B₂₃)として、モノ-、ジ-若しくはオリゴエチレングリコール、そのモノ-若しくはジ(C₁₋₄アルキル)エーテル若しくはグリセロール、及び / 又は分散安定剤(B₂₄)として、ポリサッカリド、ポリサッカリド誘導体、(コ)ポリ(メタ)アクリル酸、キサンタンガム、セルロースガム、グーガム、デキストリン、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、アクリル変性ポリサッカリド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及び / 若しくはポリエチレングリコールであって平均分子量が 200～6000 であるものの少なくとも一部の存在下でかつ塩基の存在下で加水分解され、塩の形態の前記(C₁)マレイン酸又は無水マレイン酸、前記(C₂)少なくとも 1 種のモノエチレン系不飽和非イオン生成性コモノマー、及び、前記(C₃)架橋性コモノマー、の前記コポリマーを生成し、その後、(A)及び、(U)の残りの成分が添加されることを特徴とする、請求項 7 記載の方法。 20
30

【請求項 9】

水性リカー中のテキスタイル材料を処理するための、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の水性分散体 (U) の使用。

【請求項 10】

前記(A)は前記 UV 吸収剤(A₁)であり、チーズの形態のヤーン材料の染色における請求項 9 記載の水性分散体 (U) の使用。

【請求項 11】

前記(A)は前記蛍光増白剤(A₂)であり、チーズの形態のヤーン材料の蛍光増白のための、請求項 9 記載の水性分散体 (U) の使用。 40

【請求項 12】

合成又は半合成テキスタイル材料を処理するための、請求項 9～11 のいずれか 1 項記載の水性分散体 (U) の使用。

【請求項 13】

前記 UV 吸収性テキスタイル処理剤(A)によるテキスタイル材料の仕上方法であり、前記 UV 吸収性テキスタイル処理剤 (A) は、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の水性分散体 (U) の形態で使用されることを特徴とする、方法。

【請求項 14】

チーズ上のヤーンの形態で合成又は半合成纖維材料を仕上げる、請求項 13 記載の方法 50

。

【発明の詳細な説明】

【0001】

紫外(UV)光がテキスタイル材料に作用する環境、特にUV光がガラスを透過する環境で使用されるテキスタイル材料、例えば、自動車の内装品(カーペット、トリム及びシートカバー)、店のウィンドー又はガラスで包囲されたベランダ(ウォールツーウォールカーペット)のためのテキスタイル材料は、有利には、UV吸収剤によって仕上げられ、それにより、繊維、特に合成繊維及びセルロース繊維、さらには、ある程度、染色物は、UV線の損傷作用から保護されることができる。透過されるUV光の環境下に使用されるテキスタイル材料のための好ましい手順は、基材、特にヤーンに、それぞれの染料とともにUV吸収剤を適用することを含む。技術的に好ましい手順によると、ヤーンは、パッケージ、特にチーズで染色されるので、そのようにすると同時に、同時にUV吸収剤も適用することが望ましい。しかしながら、分散染料によりパッケージを染色するときに、界面活性剤とともに配合されたUV吸収剤の存在下に、リカーは、チーズにおいて生じる高せん断力の作用下に、特に、染料がろ過されて取り除かれることにより、チーズの染色が不均一になる程度に変性され、それにより、ヤーンを、例えば編物又は織物へとさらに加工するときに、不均一な外観となり、及び/又は、分散体が高せん断力作用下に流動挙動が変わらば、チーズを通過するリカーは、徐々に厄介な圧力上昇を招き、特に、ヤーンの品質及び巻きのタイプにより、パッケージにおけるせん断力の変化が、対応して、より顕著になり、そしてパッケージを通過するリカーの流れが完全に静止してしまうことすらある、という問題がある。この状況は、分散された蛍光増白剤の使用においても同様である。
10
20

【0002】

EP-A-468921、474595及び490819はUV吸収剤及びアニオン性界面活性化合物又は非イオン生成性及びアニオン性界面活性化合物を含む特定の水性UV吸収剤分散体、及び、このような分散体に、安定剤及び/又は増粘剤としてポリサッカリド又はさらなる線状ポリマー化合物をさらに含むものを開示している。EP-A-328485は特定の染料、蛍光増白剤又はUV吸収剤の水性分散体で、分散剤以外に、アルキレンビスマミド脱泡剤を含み、そして幾つかの例では、線状ポリマー(ポリビニルアルコール又はプロピレンオキシド/エチレンオキシド3000ブロックコポリマー)又はポリサッカリドをも含むものを記載している。
30

【0003】

今回、我々は、以下に規定する(C)を含有する配合物を用いることにより、上記の問題が解決され又は解消され、それにより、結果として、厄介な圧力上昇、又は、染料もしくは蛍光増白剤のろ過による付着を恐れることなく、分散染料及びUV吸収剤リカー又は分散増白剤リカーによってチーズを処理することも可能になることを驚くべきことに発見した。
。

【0004】

本発明は規定した組成物、その製造及び使用に関する。

【0005】

本発明は、このように、第一に、
40

(A) UV光吸收性テキスタイル処理剤、

(B) 分散剤系、及び、

(C) カルボキシルを含有する架橋したコポリマー、

を含む水性分散体(U)を提供する。

【0006】

UV吸収性テキスタイル処理剤(A)はUV活性剤であり、すなわち、その基本的特性はUV光の吸収性にあり、蛍光増白剤の場合のように、UV光を可視波長に変換し、又は、典型的なUV吸収剤の場合のように、UV光を他のエネルギー形態又は他の波長に変換するかのいずれかである。このようなUV活性剤(A)は、特に、

(A₁) UV吸収剤、又は、
50

(A₂)蛍光増白剤である。

【0007】

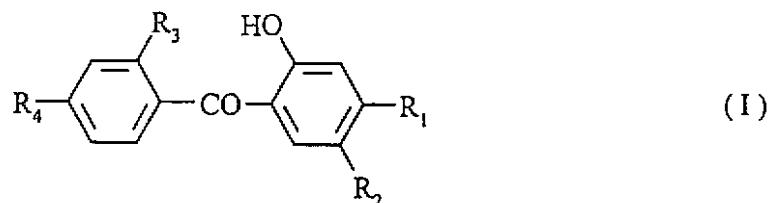
適切なUV吸収剤(A₁)は、水性分散体から合成及び半合成テキスタイル繊維のUV光吸収仕上のために通常に使用しているような一般に既知である物質を含み、主として、ベンゾフェノン、トリアジン又はベンゾトリアゾールのシリーズのものであり、特に、ヒドロキシル基に対するオルト位にトリアジン、ベンゾイル又はベンゾトリアゾールのシリーズの置換基を有しており、また、さらなる置換基、特に、非発色性かつ非水可溶化性である置換基を有してよいフェノールである。

【0008】

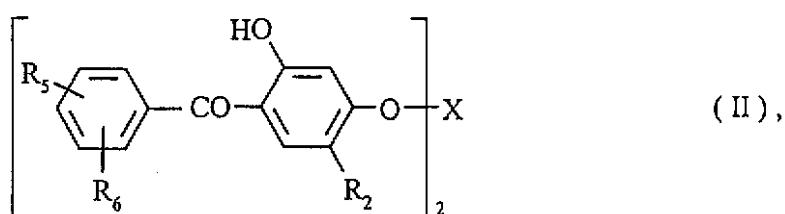
ベンゾフェノンのシリーズの適切なUV吸収剤は、一般に、2-ヒドロキシベンゾフェノンであって、2つのベンゼン環が、UV吸収剤に一般的な置換基、特に、非発色性かつ非水可溶化性である置換基によって置換されていてよいものを含み、このような置換基は、例えば、ヒドロキシル、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アラルコキシ又はハロゲンであり、アリール(アリール、アリールオキシ及びアラルコキシ中の)は、ナフチル又は好ましくはフェニルであり、アルキル又はアルコキシ基は、例えば1~4個の炭素原子を含み、アリールとしてのフェニルはアルキル、ハロゲン及び/又はアルコキシによってさらに置換されていてもよく、そしてハロゲンは好ましくは塩素であり、そしてアラルコキシ中のアルコキシ橋かけは、例えば1又は2個の炭素原子を含む。例としては下記式の2-ヒドロキシベンゾフェノンを挙げることができる。

【0009】

【化1】



及び



【0010】

(式中、R₁は水素、ヒドロキシル、フェノキシ、アラルコキシ又はC_{1~4}アルコキシであり、

R₂は水素、ハロゲン又はC_{1~4}アルキルであり、

R₃は水素又はヒドロキシルであり、

R₄は水素、ヒドロキシル、フェノキシ、アラルコキシ又はC_{1~4}アルコキシであり、

R₅は水素又はC_{1~4}アルキルであり、

R₆は水素又はC_{1~4}アルキルであり、そして

Xは2~12個の炭素原子を有する炭化水素の橋かけ要素又はヒドロキシアルキレンである)。

【0011】

式(I)の化合物において、R₂、R₃及びR₄は、各々好ましくは水素である。R₁は好まし

10

20

30

40

50

くは、水素、ヒドロキシル、フェノキシ又はC₁₋₁₄アルコキシである。

【0012】

式(II)において、2つの置換基R₅及びR₆は有利にはカルボニル基に対してオルト及びパラの位置にある。好ましくは、R₅、そしてR₆も水素である。Xがヒドロキシアルキレンであるときには、それは有利には少なくとも3個の炭素原子を含み、そしてヒドロキシル基は有利には橋かけの第一番目又は最後の炭素原子には結合していない。Xは、例えば、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレンもしくはC₂₋₄アルキレン、又は、2-ヒドロキシ-1,3-ブロピレンであつてよい。

【0013】

特に以下のものを挙げることができる。

10

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、

1,3-ビス(3'-ヒドロキシ-4'-ベンゾイルフェニル)-2-ヒドロキシプロパン。

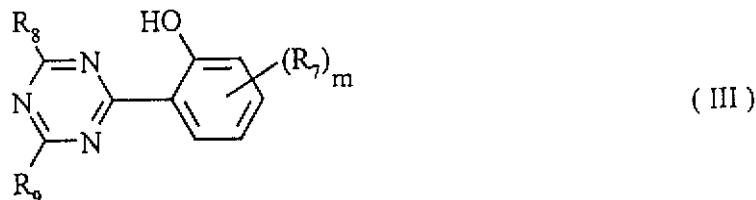
【0014】

トリアジンのシリーズの適切なUV吸収剤は、一般に、2-(2'-ヒドロキシフェニル)-s-トリアジンであつて、4-位及び6-位が炭化水素基によって置換されており、この炭化水素基がさらに置換されていてよく、この場合、置換基は発色性でも、水可溶化性でもないものを含む。4-位及び6-位の炭化水素基は、例えば、アリール、アルキル又はアラルキルであり、アリールは、例えばナフチル又は好ましくはフェニルであり、アラルキルは好ましくはベンジルであり、そしてアルキルは、例えば1~18個の炭素原子を含む。フェニル環上にある置換基は、例えばヒドロキシル、ハロゲン、低分子量アルキル、アルコキシ又はアルキルチオであり、そしてアルキル基上にある置換基は、例えばヒドロキシル、低分子量アルコキシ、アルキルチオ又はジアルキルアミノである。例えば、下記式の2-(2'-ヒドロキシフェニル)-s-トリアジンを挙げることができる。

20

【0015】

【化2】



30

【0016】

(式中、R₇はヒドロキシル、ハロゲン、C₁₋₄アルキル又はC₁₋₄アルコキシであり、R₈はC₁₋₁₈アルキルであり、それはヒドロキシル、ハロゲン、C₁₋₄アルコキシ、C₁₋₄アルキルチオ又はジ-(C₁₋₄アルキル)アミノによって置換されていてよく、又は、フェニルであり、それはヒドロキシル、ハロゲン、C₁₋₄アルキル又はC₁₋₄アルコキシによつて置換されていてよく、

40

R₉はC₁₋₁₈アルキルであり、それはヒドロキシル、ハロゲン、C₁₋₄アルコキシ、C₁₋₄アルキルチオ又はジ-(C₁₋₄アルキル)アミノによって置換されていてよく、又は、フェニルであり、それはヒドロキシル、ハロゲン、C₁₋₄アルキル又はC₁₋₄アルコキシによつて置換されていてよく、そして、

mは0、1又は2である)。

【0017】

存在するアルキル基は直鎖であつてよく、又は、それが3個以上の炭素原子を含むならば、枝分かれであつてもよく、又は、それが6個以上の炭素原子を含むならば、環式であつてもよい。

50

【0018】

R_7 は好ましくは塩素又は C_{1-4} アルキルである。 m が2であるときには、2つの R_7 置換基は同一であっても又は異なっていてもよい。後者の場合には、第二の R_7 はメチルであることが好ましい。

【0019】

m が1又は2であるときには、1つの R_7 は好ましくは、2-位にあるヒドロキシル基に対してパラ位にある。

【0020】

例として以下のものを挙げることができる。

2-(2'-ヒドロキシフェニル)-s-トリアジンであり、 R_8 及び R_9 が同一であり、各々プロピル又はt-ブチルであるもの。 10

4,6-ジメチル-2-(2'-ヒドロキシ-5'-クロロ-、-メチル-もしくは-t-ブチル-フェニル)-s-トリアジン、

4,6-ジメチル-2-(2'-ヒドロキシ-4',5'-もしくは-3',5'-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、

4,6-ジエチル-2-(2'-ヒドロキシ-4',5'-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、

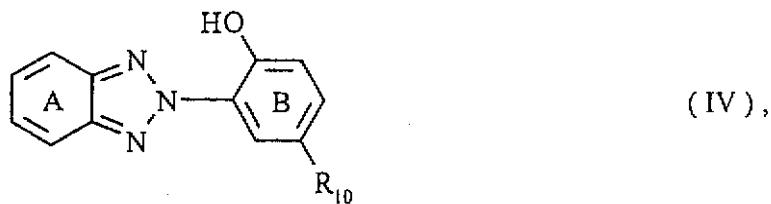
4,6-ジフェニル-2-(2'-ヒドロキシ-4'-メトキシ-、-エトキシ-もしくは-イソプロピル-フェニル)-s-トリアジン。

【0021】

ベンゾトリアゾールのシリーズの適切なUV吸収剤は、一般に、2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾールであって、2つのベンゼン環は置換されていてよく、特にUV吸収剤中に一般的な置換基、特に非発色性でかつ非水可溶化性の置換基によって置換されていてよいものを含み、このような置換基は、例えば、ヒドロキシル、アルキル、アルコキシ、アリール、アラルキル、アルキルアリール、アルコキシカルボニル又はハロゲンであり、アリールはナフチル又は好ましくはフェニルであり、アルキル基は、例えば、1~12個の炭素原子を含み、アルコキシ基は、例えば、1~4個の炭素原子を含み、アリールとしてのフェニルはハロゲン、 C_{1-4} アルキル及び/又は C_{1-4} アルコキシによってさらに置換されていてよく、そしてハロゲンは好ましくは塩素である。例えば、下記式の2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾールを挙げることができる。 20

【0022】

【化3】



【0023】

(式中、 R_{10} は C_{1-12} アルキル、 C_{1-5} アルコキシ、アリール、アラルキル、(C_{1-12} アルキル)アリール、(C_{1-5} アルコキシ)カルボニル又はハロゲンであり、そして環A及びBは、1個以上の置換基のヒドロキシル、 C_{1-5} アルキル、 C_{1-5} アルコキシ、 C_{1-5} アルコキシカルボニル又はハロゲンによって各々置換されていてよく、そしてBは、ヒドロキシル基に対してオルト位に C_{1-12} アルキル基を有してもよい)。 40

【0024】

存在するアルキル基は、直鎖であってよく、又は、それが3個以上の炭素原子を含むならば、枝分かれであってもよく、又は、それが6個以上の炭素原子を含むならば、環式であってもよい。アラルキルは好ましくはベンジルである。ハロゲンは好ましくは塩素である。環Bにおいて、6-位は好ましくは未置換であり、ベンゾトリアゾール環において、4-位

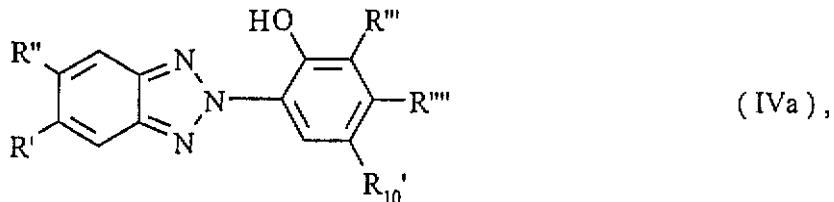
及び7-位は好ましくは未置換である。

【0025】

ベンゾトリアゾールのシリーズの好ましいUV吸収剤は、下記式に対応するものであり、

【0026】

【化4】



10

【0027】

(式中、R'は水素、C₁₋₅アルキル、C₁₋₅アルコキシ、(C₁₋₅アルコキシ)カルボニル又は塩素であり、

R''は水素又は塩素であり、

R'''は水素、C₁₋₁₂アルキル、フェニル、(C₁₋₅アルキル)フェニル、ベンジル又は塩素であり、

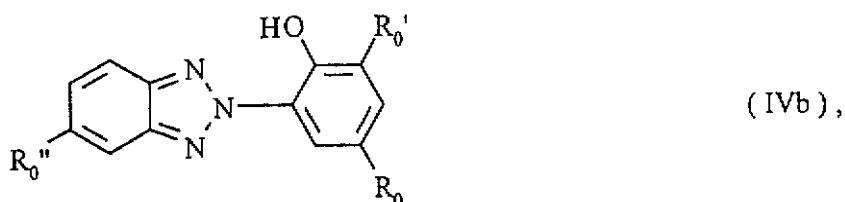
R''''は水素、ヒドロキシリ、C₁₋₅アルキル、C₁₋₅アルコキシ又は塩素であり、そして
R_{10'}はC₁₋₁₂アルキル、C₁₋₅アルコキシ、フェニル、(C₁₋₅アルキル)フェニル、ベ
ンジル、(C₁₋₅アルコキシ)カルボニル又は塩素である)、

【0028】

特に、下記式に対応するものである。

【0029】

【化5】



30

【0030】

(式中、R₀はC₁₋₅アルキル、C₁₋₅アルコキシ又は塩素であり、好ましくはC₁₋₅アルキ
ルであり、

R_{0'}は水素、塩素、C₁₋₅アルキル又はC₁₋₅アルコキシであり、好ましくは水素又はC₁₋₅アルキルであり、

R_{0''}は水素、塩素、C₁₋₅アルキル又はC₁₋₅アルコキシであり、好ましくは水素、塩素又
はメチルである)。

【0031】

例として以下のものを挙げることができる。

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジt-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジt-ブチルフェニル)-5-クロロトリアゾール、

2'-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジt-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール。

40

50

【0032】

有用な蛍光増白剤(A₂)は、一般に、水性分散体から合成及びセルローステキスタイル繊維の蛍光増白のために通常に使用されるタイプの既知の物質であり、特に、クマリン、ナフトルイミド、ベンズオキサゾール、スチルベン、ビスチリルベンゼン、チオフェン又はピレンのシリーズのものであり、蛍光増白剤に一般的な置換基、特に、非発色性かつ非水可溶化性の置換基を有してよい。

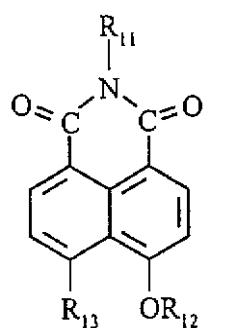
【0033】

適切な蛍光増白剤(A₂)は、例えば、下記の式(V)～(XI)のものである。

【0034】

【化6】

10



(V),

20

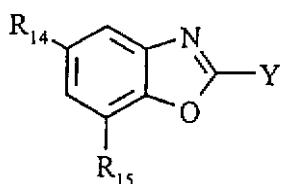
【0035】

(式中、R₁₁はC₁₋₄アルキルであり、
R₁₂はC₁₋₄アルキルであり、そして
R₁₃は水素又はC₁₋₄アルコキシである)

【0036】

【化7】

30



(VI),

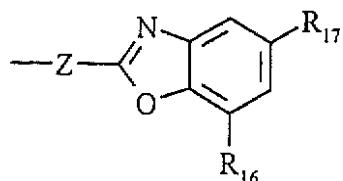
【0037】

(式中、R₁₄は水素、塩素又はC₁₋₄アルキルであり、
R₁₅は水素又はC₁₋₄アルキルであり、そして
Yは下記式の基)

【0038】

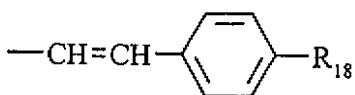
【化8】

40



(a)

又は



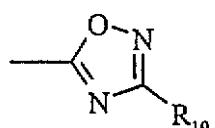
(b),

10

であり、式中、R₁₆は水素又はC_{1~4}アルキルであり、R₁₇は水素、塩素又はC_{1~4}アルキルであり、R₁₈は-CN、(C_{1~4}アルコキシ)カルボニル、フェニル又は下記式の基

【0039】

【化9】



(c),

20

【0040】

であり、式中、R₁₉はC_{1~4}アルキルであり、そして、

Zは-CH=CH-、3,4-チオフェニレン又は1,4-ナフチレンである)

【0041】

【化10】



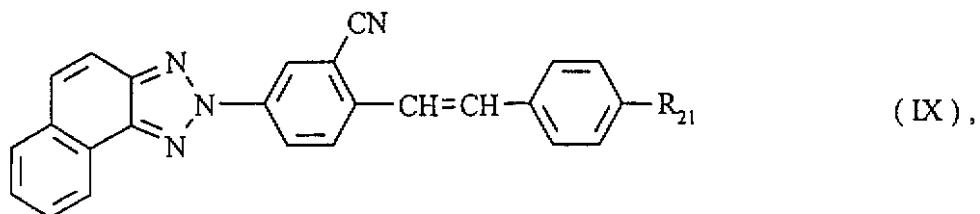
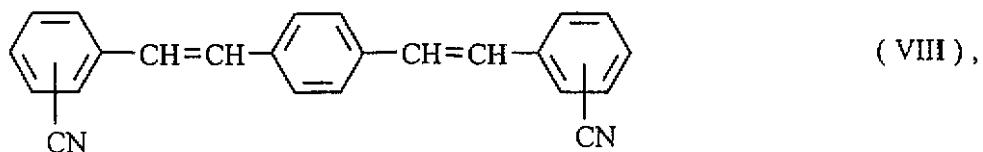
30

【0042】

(式中、R₂₀は-CN又は(C_{1~4}アルコキシ)カルボニルである)

【0043】

【化11】



【0044】

(式中、R₂₁は水素、塩素、-CN又はC₁₋₄アルキルである)

【0045】

【化12】

20



【0046】

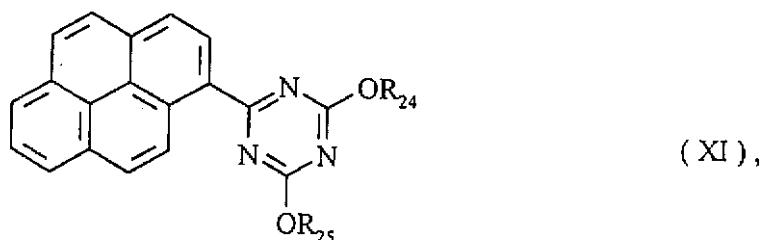
(式中、R₂₂は3-位又は4-位が塩素又はC₁₋₄アルキルによって置換された1-ピラゾリルであるか、又は、フェニルであり、そして

30

R₂₃はC₁₋₄アルキル及び/又はフェニルによって置換された2-トリアゾリル又は1-ピラゾリルであるか又は2-ナフトトリアゾリルである)、及び、

【0047】

【化13】



40

【0048】

(式中、R₂₄はC₁₋₄アルキルであり、そしてR₂₅はC₁₋₄アルキルである)。

【0049】

分散剤系(B)はUV活性テキスタイル処理剤(A)を水中に分散させるために使用され、そして、結果的に、適切で好適な界面活性剤と、所望により、適切な補助剤を含む。(B)はこ

50

のように、適切には、

(B₁)少なくとも1種の界面活性剤、及び、所望により、

(B₂)少なくとも1種の分散助剤

からなる。

【0050】

界面活性剤(B₁)は、(A)を水中に分散させるのに適切な界面活性剤であり、そして結果的に、分散特性を有し、それは、とりわけ、乳化剤としても当業界において知られているような界面活性剤を含む。有利には、(B₁)として、

(B₁₁)アニオン性分散剤、及び／又は、

(B₁₂)非イオン生成性分散剤、

が用いられる。

【0051】

(B₁₁)として、分散性及び乳化性を有するいずれかのアニオン活性界面活性剤、特に、少なくとも1個の親油性基、特に少なくとも1個の親油性炭化水素基と、少なくとも1個の明らかにアニオン性基(スルホ基、リン酸基又はカルボキシル基)とを含む明らかなアニオン性を有する化合物を用いることができ、親油性炭化水素基は少なくとも9個の炭素原子を含み、例えば9～30個の炭素原子を含む。以下のものを例として挙げができる。

ホルムアルデヒドと、スルホン化芳香族化合物(例えば、スルホン化されたナフタレン、モノ-もしくはジ(C₁₋₄アルキル)ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジトリルエーテル、フェノール、C₁₋₄アルキルフェノール及び／又は対応するスルホン)及び／又はリグニンスルホネートとの、所望により、ジヒドロキシジフェニルスルホンとの混合物中における縮合生成物、

リグニンスルホネート、

C₁₂₋₂₄アルキルスルホネート、

パラフィンのスルホン化生成物(例えば、スルホクロリネーション又はスルホオキシデーションにより調製される)、-オレフィンのスルホン化生成物、アルキルベンゼンのスルホン化生成物及び不飽和脂肪酸のスルホン化生成物、

C₁₂₋₂₄脂肪酸塩、

下記に記載される非イオン生成性界面活性剤、特に、脂肪族アルコール、アルキルフェノール又はジもしくはトリスチリルフェノールのオリゴエチレングリコールエーテルと、硫酸、リン酸又はアミノスルホン酸とのエステル化生成物、又は、記載される非イオン生成性界面活性剤と、クロロ酢酸もしくはクロロプロピオン酸とのアルキル化生成物で、それにより、生成される、対応するエステル又はカルボキシメチル化されもしくはカルボキシエチル化された生成物。

【0052】

アニオン性界面活性剤は有利には、少なくとも部分的に塩の形態で存在し、主として、アルカリ金属塩(好ましくはナトリウム塩又はカリウム塩)又はアンモニウム塩の形態で存在する。単一の化合物又は、特に、工業グレードの混合物を含む、化合物の混合物を使用することができる。

【0053】

非イオン生成性界面活性剤(B₁₂)として、乳化剤又は分散剤として直接的に作用するもの、又は、(B₁₁)に対する補助界面活性剤として使用されるものを用いることができる。一般に、既知の物質は適切であり、主に、親油性部分に9～30個の炭素原子、好ましくは12～24個の炭素原子を有するもの、又は、オリゴマーもしくはポリマー基本構造を有するものであり、そして親水性部分がエチレングリコール基、グリセロール基及び／又はソルビタン基を含むものである。例として以下のものを挙げることができる。

脂肪族アルコール、アルキルフェノール、ジ-もしくはトリスチリルフェノール、ノボラック又は脂肪酸N,N-ジエタノールアミドもしくはジイソプロパノールアミドへのエチレンオキシドのアダクト；ポリエチレングリコールの脂肪酸モノエステル。場合によって

10

20

30

40

50

は、分子内に親油性基としてポリプロピレングリコール鎖をも含んでよく、従って、使用される非イオン生成性界面活性剤は、プロピレンオキシ及びエチレンオキシ単位を含み、そして所望により、スチレンオキシ及び／又はブチレンオキシ単位を含むブロックコポリマーを含むことができる（例えば、Pluronicの品名で知られているもの）。非イオン生成性界面活性剤は、有利には、(A)に対する充分な分散作用を示すことができるよう選択される。非イオン性界面活性剤のHLB値は、有利には、10より大きく、好ましくは12～18の範囲であるが、HLB値が15より大きく、好ましくは16以上であるものも保護コロイドとして使用できる。

【0054】

分散剤として、例えば、(B₁₁)を単独で（すなわち、(B₁₂)を用いないで）、又は、(B₁₂)を単独で（すなわち、(B₁₁)を用いないで）、又は、(B₁₁)と(B₁₂)の混合物で用いることができる。好ましくは、少なくとも1種の非イオン生成性界面活性剤(B₁₂)は分散剤として使用されるか、又は、(B₁₁)を分散剤として用いるときには、(B₁₁)に対する補助界面活性剤として使用される。この場合に、(B₁₁) / (B₁₂)の重量比は、例えば30 / 70～95 / 5であり、好ましくは40 / 60～90 / 10である。水中に(A)を分散させるために、適切な量の(B₁)が有利には選択され、それは成分の種類及びその濃度によって変わるであろう。合計の分散剤(B₁) / (A)の重量比、すなわち、[(B₁₁) + (B₁₂) / (A)]の重量比は、有利には、5 / 100～150 / 100、好ましくは6 / 100～80 / 100、特に好ましくは10 / 100～70 / 100である。(B₁₂)を(B₁₁)に対する補助界面活性剤として用いるときには、(B₁₂) / (B₁₁)の重量比は、有利には1 / 100～40 / 100であり、好ましくは5 / 100～20 / 100である。

【0055】

好ましくは、(B₁)は少なくとも1種のポリマー界面活性剤、特に、ホルムアルデヒドとスルホン化芳香族化合物との上記の縮合生成物の少なくとも1種、又は、ポリプロピレンオキシ及びエチレンオキシ単位並びに所望によりスチレンオキシ及び／又はブチレンオキシ単位を含む上記のブロックコポリマーの少なくとも1種を含む。

【0056】

分散助剤(B₂)は、(B₁)の分散効果を支え、及び／又は、分散体の外観を改良するために用いられてよい。

【0057】

(B₂)として以下のものが挙げられる。

(B₂₁)保護コロイド、

(B₂₂)湿潤剤、

(B₂₃)可溶化剤、及び／又は

(B₂₄)分散安定剤。

【0058】

所望ならば、ポリマー保護コロイド(B₂₁)は用いられ、好ましくは(B₂₁)は少なくとも1種の非イオン生成性及び／又はアニオン性保護コロイドである。既知の物質はポリマー保護コロイド(B₂₁)として適切であり、それは(B₁₂)で上記に記載した高い親水性の界面活性保護コロイドとは対照的に、分散したコロイド粒子の周囲に保護シースを形成することができるポリマーの性質を有する。主として、それはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、N-ビニルピロリドンとビニルアセテートもしくはプロピオネートとのコポリマー、例えば平均分子量が300～10,000であるポリエチレングリコール又はカルボキシメチルセルロースである。

【0059】

保護コロイド(B₂₁)の中で、非イオン生成性のものが好ましい。有利には、保護コロイド(B₂₁)は使用される。(B₂₁) / (A)の重量比は、例えば1 / 100～200 / 100であり、好ましくは2 / 100～150 / 100である。

【0060】

(B₂₂)は本質的に既知の湿潤剤のいずれかであることができ、好ましくは少なくとも1種

10

20

30

40

50

の非イオン生成性もしくはアニオン性湿润剤である。非イオン生成性湿润剤としては、上記のカテゴリーであるが、対応して、より低いH L B 値を有し、又は、対応して、より低い数の付加されたエチレンオキシ単位を含むものが一般に考えられる。アニオン性湿润剤としては、例えば、スルホコハク酸のモノアルキル及びジアルキルエステルを挙げることができる。(B₁₁)についての上記と同様に、アニオン性基は有利にはアルカリ金属塩又はアンモニウム塩として存在してよい。

【0061】

湿润剤(B₂₂)の使用は可能であるが、非常に有効な分散体は湿润剤なしでも製造することができる。もし湿润剤を使用するならば、(B₂₂) / (A)の重量比は例えば10 / 100以下であり、例えば0 / 100 ~ 5 / 100である。

10

【0062】

所望であるか又は必要であるならば、可溶化剤(B₂₃)、特に非イオン生成性可溶化剤、例えばモノ-、ジ-もしくはオリゴエチレングリコール又はそのモノ-もしくはジ(C₁₋₄アルキル)エーテル或いはグリセロールは用いられてよい。

【0063】

所望ならば、可溶化剤(B₂₃)は用いられてよい。しかしながら、非常に良好な分散体は可溶化剤なしでも製造することができる。もし可溶化剤を使用するならば、(B₂₃) / (A)の重量比は有利には10 / 100以下であり、例えば1 / 100 ~ 8 / 100である。

【0064】

所望ならば、分散安定剤(B₂₄)を添加してもよい。分散安定剤(B₂₄)の添加により、(U)の貯蔵及び輸送安定性は、場合によっては影響を受けることがある。分散安定剤(B₂₄)として、例えば、ポリサッカリド、ポリサッカリド誘導体、(コ)ポリ(メタ)アクリル酸を用いることができ、そしてまた、保護コロイドとしても有用であるような増粘性の物質、例えば、キサンタンガム、セルロースガム、グーガム、デキストリン、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、アクリル変性ポリサッカリドを用いることができ、また、上記のポリビニルピロリドン及び/又はポリビニルアルコールもしくはポリエチレングリコールであって平均分子量が200 ~ 6000であるものを用いることができる。有利には、酸基、カルボン酸基は少なくとも部分的に塩の形態で存在し(それぞれの製品が水溶性となるように)、例えば、アルカリ金属塩(主としてナトリウム塩)の形態で存在する。増粘剤を使用するときには、それは有利には、水性濃厚分散体の粘度が1000 mPa · s未満であり、特に、300 mPa · s以下の値であり、好ましくは50 ~ 200 mPa · sであるような量で使用される。

20

30

【0065】

全体の分散剤系(B)の(A)に対する重量比((B)/(A))は、例えば、5 / 100 ~ 250 / 100であり、有利には、10 / 100 ~ 150 / 100であり、好ましくは、50 / 100 ~ 150 / 100である。

【0066】

分散剤系(B)は(A)を分散させるように作用し、そして上記の成分(B₁)及び所望により(B₂)から本質的になり、すなわち、分散特性を有する少なくとも1種の界面活性剤(B₁₁)又は(B₁₂)((B₁₂)は場合により(B₁₁)に対する補助界面活性剤として作用することがある)、及び、所望により、さらに分散補助物質(B₂₁)、(B₂₂)、(B₂₃)及び/又は(B₂₄)から本質的になる。

40

【0067】

コポリマー(C)はカルボキシルを含有しあつ架橋されている。それは本質的に従来の方法において、少なくとも一部がカルボキシル含有モノマーでありかつ少なくとも一部が架橋性コモノマーである、エチレン系二重結合を含む対応するモノマーの共重合により調製できる。非イオン生成性コモノマーも、所望ならば、ポリマー中に取り込まれてよい。カルボキシル含有モノマーは、有利には、少なくとも2個のカルボキシル基及び4 ~ 6個の炭素原子を含むモノマーであり、そして好ましくは無水物、特に環状のジカルボン酸無水物として用いられ、例えば、イタコン酸又は特にマレイン酸、或いは、それぞれの酸無水物

50

である。(C)の調製に好適なモノマー又はコモノマーは、特に、
 (C₁)マレイン酸もしくは無水マレイン酸、
 (C₂)少なくとも1種のモノエチレン系不飽和非イオン生成性コモノマー、及び、(C₃)架橋性コモノマー、
 である。

【0068】

低分子量コモノマーはコモノマー(C₂)として特に適切であり、特に、アルキル基が有利には1～4個の炭素原子を含みそして好ましくはメチル又はエチルであるアルキルメタクリレート、アルキルが有利には1～4個の炭素原子を含みそして好ましくはメチルであるアルキルビニルエーテル、低分子量脂肪族カルボン酸、特に2～4個の炭素原子を有するもののビニルエステル、主として、酢酸ビニル及び/又はビニルピロリドンは適切である。 10

【0069】

少なくとも2個の相互に非共役性であるエチレン系二重結合を含み、有利には少なくとも2個の末端二重結合を含む非イオン生成性化合物は架橋性コモノマー(C)として特に好適であり、例えば、N,N'-メチレンジアクリルアミド、5～12個の炭素原子を有する,-アルカンジエン、又は、アルカン部分に例えば2～12個の炭素原子を有する,-アルカンジオールの、もしくはポリエチレングリコールのジビニルエーテル、又は、さらに、ジビニルベンゼンである。上記の架橋性コモノマーの中で、,-アルカンジエンは好ましい。

【0070】

モル比(C₁)/(C₂)/(C₃)は、有利には、1/(0.2～3)/(0.001～0.1)であり、好ましくは1/(0.5～1.8)/(0.004～0.04)である。 20

【0071】

コポリマー(C)は知られており、又は、既知の方法と同様に調製でき、適切には、ラジカル重合の適切な開始剤(例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、アセチルベンゾイルペルオキシド、ジt-ブチルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビレート、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、例えば、0.001～1%の濃度)の存在下に、そして有利には、適切な非プロトン性溶剤、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、塩化メチレン、シクロヘキサン及び/又は酢酸エチルの存在下に調製でき、シクロヘキサンと酢酸エチルとの混合物を用いることが特に有利である。重合は、有利には、50～100の温度、好ましくは60～80の温度で行われる。ポリマーの製造は、有利には、架橋が少なくとも部分的に分子内で起こり、特に、モノマーの線状配列が共重合した架橋性コモノマー(C₃)のために重合の間にループを形成するよう行われる。カルボキシル含有モノマー、特に(C₁)は、有利には、無水物、特に無水マレイン酸の形態で使用され、それにより製造されるポリマー(C')は依然として無水物基を含む。このポリマー(C')は、所望ならば、重合の完了及び溶剤の除去の後に、塩の形態のカルボキシル含有ポリマー(C)へと加水分解されてよい。好ましい手順において、この加水分解は少なくとも一部の界面活性剤(B₁)の存在下に行われる。 30

【0072】

ポリマー(C')及び(C)は、例えば、米国特許第5,024,779号明細書に記載される方法により製造でき、この米国特許の内容を参照により本明細書中に取り入れる。 40

【0073】

本発明の分散体(U)は、水性媒体中で(C)と他の成分を混合し、そして好ましくはグラインディングすることにより製造できる。水と、成分(B₁)の少なくとも一部とを予備装填し、それに他の成分を添加することが有利である。成分(C)はグラインディングの前か、又は、後に添加されてよく、そして場合により行う水による希釈及び/又は場合により行うさらなる成分の添加の後に添加されてもよい。好ましくは、成分(C)は成分(A)の前に添加される。好ましい手順において、(C')は(A)の前に添加され、そして塩基(例えば、アルカリ金属水酸化物)の存在下に加水分解され、それにより、(C)が対応する塩の形態で生成され、そして、その後、残りの成分(A)及び場合によってさらに(B)及び場合によっ 50

て配合添加剤(D)が混合される。

【0074】

(C)/(A)の重量比は、例えば、0.1/100~15/100、有利には0.1/100~5/100であり、好ましくは0.2/100~2/100である。

【0075】

使用される水の量は原則的には自由に選択できる。有利には、分散体が攪拌することが可能でかつ注ぐことが可能であり又はポンプ送り可能になるために充分な水は添加される。グラインディングの間に、分散体中に存在する水の量は、有利には、(U)中の(A)の濃度が、例えば2~50重量%、好ましくは5~45重量%となるような量である。より希釈された分散体は、例えば、塗布リカー及び原料分散体であり、塗布用添加剤をさらに含んでもよい。濃厚分散体から希釈分散体はこのように製造でき、例えば、0.01~50重量%の(A)含有分を有する分散体が製造できる。塗布リカーでは、(A)の濃度は、例えば0.01~20重量%であり、好ましくは0.05~1重量%であり、原料分散体では、例えば0.1~20重量%であり、好ましくは0.5~10重量%であり、濃厚分散体では、例えば2~50重量%であり、好ましくは5~40重量%である。濃厚分散体(U)は本発明の特定の態様である。10

【0076】

それぞれの成分の相対量及び使用される水の量は、有利には、濃厚分散体(U)、特に(A)+(B)+(C)の含有量が有利には10~70重量%、好ましくは20~60重量%である分散体であっても流動性である(Fluent)であるように選択される。20

【0077】

適切な塩基(例えば、塩形成に関して上記に記載されたようなアルカリ金属水酸化物もしくは炭酸塩及び/又はアミン)及び/又は酸(例えば、鉛酸、例えは塩酸、硫酸及びリン酸、又は、例えば1~4個の炭素原子を有する低分子量脂肪族カルボン酸)を、所望により、バッファー塩、特にリン酸モノ及び/又はジナトリウム塩及び/又はカリウム塩とともに添加することにより、分散体のpHは、例えば3.5~8.5、有利には3.5~7、好ましくは4~6に設定できる。

【0078】

さらなる配合添加剤(D)は所望ならば用いられてよく、それにより、分散体の特性が、輸送、貯蔵及び/又は使用に関する特定の要求又は要望にあうようにさらに調節される。このような添加剤は特に少なくとも1種の以下のものである。(D₁)脱泡剤、(D₂)微生物による損傷作用に対する保護のための薬剤、及び/又は、(D₃)染料。

【0079】

(D₁)として、いずれの脱泡剤も適切であり、例えば、分散された形のパラフィン又は鉛油、シリコーン脱泡剤、シリカ、エチレンビスステアミド及び/又はそれらの2種以上の混合物である。市販の製品は特に使用されてよい。本発明の組成物中に使用できる脱泡剤の量は、本質的に従来の範囲であり、そして、一般に、界面活性剤の種類及びその量によって決まる。一般に、非常に少量の脱泡剤は充分であり、例えば、全水性組成物(U)を基準として1重量%以下である。40

【0080】

成分(D₂)としては、一般に既知の物質、本質的に、市販されているような菌類もしくはバクテリア発育抑制物質及び/又は殺生物剤は好適であり、使用される濃度は各々に推奨される量に一致してよく、例えば全水性分散体(U)を基準として1重量%以下である。

【0081】

もし(A)として、(A₂)、すなわち、蛍光増白剤が用いられるときに、成分(D₃)も用いられてよい。(D₃)は、有利には、分散増白剤をシェーディングするために一般に使用することができるタイプの分散染料である。分散染料は一般に知られているカテゴリーの染料であり、そして当業界に知られており、広く技術文献、例えばカラーインデックスに記載されている。適切な成分(D₃)は蛍光増白剤をシェーディングするために適切な色を有するい50

ずれかの分散染料を含み、例えば青、紫、赤色分散染料である。それは有利には、低い濃度、(A₂)を基準に0.1重量%以下で添加され、例えば、基材の黄色がかった、緑がかった又は褐色がかったシェードを部分的に補正するか、及び／又は、例えば、特定の使用濃度で明らかになることがある蛍光増白剤の緑がかった自己色を打ち消し、それにより、蛍光増白剤により生じる視覚的印象を改良するために一般に充分な濃度で添加される。

【0082】

濃厚水性分散体(U)の(A)の含有分は、例えば、2～50重量%、有利には5～45重量%、好ましくは10～40重量%である。本発明の水性濃厚分散体(U)の水の含有分は、有利には90～30重量%、好ましくは70～33重量%である。

【0083】

本発明の分散体(U)は、上記のように、特にグラインディングを伴って製造でき、この場合には、適切なミル、例えば、ボールミル又はビースミル(ガラスもしくは磁器ビーズ)の助けによって、分散した粒子を望ましい微細度の粒径にグラインディングされることができる。所望ならば、成分の一部、特に水溶性もしくは水希釈性成分、特に、例えば、保護コロイド(B₁)、可溶化剤(B₂₃)、成分(D₂)及び／又は(D₃)はグラインディングの後まで混合されなくてもよい。本発明の分散体(U)中に分散した粒子の平均粒径は、有利には0.05～10μm、好ましくは0.2～6μm、特に好ましくは0.4～4μmである。好ましくは、分散体は適切なシーブ又は適切なフィルターでろ過され、分散した粒子が20μmを超えず、好ましくは10μmを超えず、特に好ましくは6μmを超えないようにする。

10

【0084】

このように製造された水性分散体(U)は、濃厚分散体であっても、驚くほど安定でかつ流動性である。濃厚分散体は、特に、1000mPa.s未満の粘度を有し、好ましくは、それは20～300、好ましくは50～200mPa.sの粘度を有する。それは取り扱われ、貯蔵され、及び／又はそれは製造されたままで計量添加のために直接的に使用されてもよい。それは驚くほど良好な貯蔵及び輸送安定性が顕著である。

20

【0085】

本発明の分散体(U)は、テキスタイル材料、特に、分散染料により染色でき又は分散増白剤により蛍光増白できるテキスタイル材料のUV活性仕上げのために使用される。適切なテキスタイル材料は、特に、合成及び半合成材料、主として、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン及びセルロースアセテートから形成されるテキスタイル材料を含み、また、このような合成又は半合成材料を含む纖維ブレンド(例えば、ポリエステル／綿、ポリエステル／ビスコース、ポリエステル／綿／エラスタン)から形成されるテキスタイル材料を含む。テキスタイル材料は、特定の用途に好適な所望の加工された状態のいずれかであってよく、例えば、緩い纖維、フィラメント、ヤーン、ハンク、織物、編物、カーペット、既製及び半既製品であってよい。パッケージ、特にチーズの形態で巻かれたヤーンのHT染色、又は、HTもしくはサーモゾル法による蛍光増白において、本発明の分散体(U)を用いることが好ましい。

30

【0086】

本発明の分散体(U)は分散染料(F)と非常に相溶性であり、そして(A)がUV吸収剤(A₁)であるときに、有利には、適切な分散染料(F)と配合され、分散染料(F)及びUV吸収剤(A₁)の両方を含む水性リカーが形成される。分散染料(F)は、合成又は半合成テキスタイル材料を染色するために使用されるような、どのような所望の分散染料又は分散染料混合物であってもよい。分散染料は、一般に知られており、そして広く技術文献、例えば、「分散染料」の項目でカラーインデックスに記載されている。分散染料は一般に適切な分散剤と配合され、それにより、染色リカー中に分散されることができる。この目的で使用される分散剤は、通常、アニオン性及び所望により非イオン生成性分散剤であり、例えば(B₁)について記載されるものである。このように配合される分散染料は、一般に、場合により存在する微量の副製品を除いて、30～60重量%の染料及び70～40重量%の分散剤を含む。

40

50

【0087】

(A)が蛍光増白剤(A₂)であるときに、一般に、染料が全く用いられないか、又は、シェーディングについて(D₃)で記載されるように染料が用いられるであろう。

【0088】

それぞれのリカー中の染料(F)の濃度は、広い範囲で変化し、基材、染色法の選択及びシェードの濃さの選択によって決まる。リカー中の(U)の濃度は、一般に、(A)の種類及びその含有量、並びに、所望されるUV活性効果によって決まる。例えば、基材を基準として(A₁)の濃度が0.1～4重量%、好ましくは0.2～2重量%となるような濃度は使用される。基材を基準とした(A₂)の濃度は、有利には、良好な白色効果が得られるよう10に選択され、そして、基材、塗布法及び(A₂)の構成によって変化し、例えば、0.01～4重量%、有利には0.05～3重量%、好ましくは0.1～2重量%である。リカーのpHは、明らかな酸性からほぼ中性の範囲であり、例えば、4～6.5、好ましくは5～6のpH範囲である。

【0089】

リカーは従来の方法によりテキスタイル材料に塗布されてよく、例えば、エグゾースト法(exhaust process)又は含浸法(imregnation process)により、適切なリカー長(liquor lengths)及び温度条件で塗布される。含浸法では、リカーは、通常の方法、例えば、パディング、ディッピング又はスプレーイングにより基材に塗布され、そして含浸された基材は、場合によっては中間乾燥の後に、昇温、例えば150～220の温度で熱定着され、この場合に、適切な定着温度は材料によって選択できる(ポリエステルでは、例えば160～220、他の合成纖維又は半合成纖維では、例えば150～180)。エグゾースト法では、ショートリカー又はロングリカーは用いられてよく、例えば、リカー/製品比は2:1～100:1であり、通常、3:1～60:1である。HT法及び特に好適なチーズの処理では、4:1～40:1、特に5:1～20:1のリカー/製品比は好ましく、温度もそれとの適切な範囲、例えば95～180で望むように変更することができ、HT条件は、例えば105～180、好ましくは125以上、例えば125～135が好ましい。

【0090】

好ましい手順によりチーズを染色し又は蛍光増白するために、パッケージをリカー中に浸漬し、又は、パッケージにリカーを注ぎ、その後、全染色時間の間、チーズを通してリカーを送る(インからアウト又はその逆、或いは、交互に)。リカーをパッケージに送るときに、所望の染色温度(HT条件)に達するまで、温度をゆっくりと、例えば、0.5～5/分で上げ、好ましくは1～4/分で上げ、その温度で、例えば20～60分間染色し、その後、温度をゆっくりと、例えば1～10/分、好ましくは2～6/分の速度で低下させる。パッケージの上流での過圧は、例えば、0.02～0.5バール、好ましくは0.5～0.2バールであることができるが、本発明の分散体(U)、特に好ましい分散体を使用すると、事実上、全染色もしくは増白操作の間に圧力上昇は起こらない。

【0091】

以下の実施例において、部は重量部であり、パーセントは重量%であり、温度は摂氏温度で報告され、実施例で使用される分散染料及び蛍光増白剤は、約50%の純粋な染料もしくは純粋な増白剤と、約50%の分散剤を含む市販の製品であり、例1～5の製品を除いては、他の添加剤は市販品である。実施例に用いる製品(C₃₁)は米国特許第5,024,779号明細書の例1と同様に製造した、モル比が1:1:0.0125の無水マレイン酸、メチルビニルエーテル及び1,9-デカジエンのコポリマーであり、pH7.0で0.5%水性懸濁液として、75μm未満の平均粒径を有し、そして45000～70000mPa.sの回転粘度(スピンドルナンバー7、20rpm)を有する。

【0092】

例1

脱イオン水、219.4部に、

ジトリルエーテルスルホネットとホルムアルデヒドとの縮合生成物の29.9%水溶液で

10

20

30

40

50

あって、乾燥物質 143.2 部と水 335.6 部からなる水溶液、478.8 部、エチレンオキシド 8 モルとトリデシルアルコール 1 モルの付加生成物、13.1 部、製品(C₃₁)、2.2 部、及び、
 30% 水酸化ナトリウム水溶液、3.3 部を添加し、そして攪拌する。60 分後に、リン酸二水素ナトリウム、2.2 部、85% リン酸水溶液、1.0 部、エチレンオキシド 40 モルと C₁₄₋₁₈ 脂肪族アルコールとのアダクト、14.9 部、エチレンオキシド / プロピレンオキシドブロックコポリマー（エチレンオキシドとプロピレンオキシドのポリプロピレングリコールへのアダクトで 50% のエチレンオキシド単位を有し、ポリプロピレンオキシ画分は画分ベースの分子量で 1700 ~ 2400 である）、12 部、及び、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル)-5-クロロベンゾトリアゾール、250 部を攪拌添加する。この懸濁液をガラスピーブを含むボールミルでミリングし、その間、85% リン酸水溶液、0.7 部の小分け添加により pH を 5.5 ~ 6.0 に維持する。粒径が 2.2 μm 未満のときにビーズミリングを止める。ガラスピーブを分離した後に、市販の殺菌剤(GivGard DXN)、2.4 部を添加しそして混合する。得られる分散体は 90 mPa.s (Brookfield DV-1) の粘度を有し、貯蔵において安定である。

【0093】

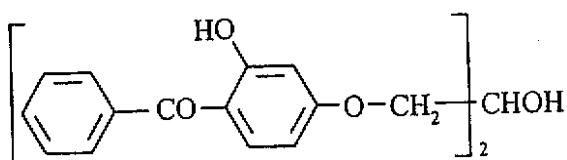
例 2

20

UV 吸収剤組成物を例 1 に記載されるのと同様に製造するが、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル)-5-クロロベンゾトリアゾール、250 部の代わりに、下記式の UV 吸収剤、250 部を用いる。

【0094】

【化 14】



30

【0095】

安定な分散体が得られる。

【0096】

例 3

40

増白剤組成物を例 1 に記載されるのと同様に製造するが、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル)-5-クロロベンゾトリアゾール、250 部の代わりに、蛍光増白剤C.I.Fluorescent Brightener 330、100 部を用いる。安定な分散体が得られる。

【0097】

例 4

40

以下の組成の増白剤配合物を例 1 に記載されるのと同様に製造する。

C.I.Fluorescent Brightener 135、20 部、

HLB が 14 であるノボラックポリエチレングリコールエーテル、3 部、

C₁₃₋₁₆ アルカンスルホネート、3 部、

製品(C₃₁)、0.2 部、

市販の脱泡剤、0.4 部、

殺菌剤(GivGard DXN)、0.2 部、及び、

水、63.1 部を、微細かつ均一な懸濁液が形成されるまでビーズミリングし、その後

50

、

C.I. Disperse Blue 73、0.1部、及び、
分子量が600のポリエチレングリコール、10部、
と、均一な分散体が形成されるまで攪拌により混合する。

【0098】

例5

以下の組成の増白剤配合物を例4に記載されるのと同様にして製造する。

C.I. Fluorescent Brightener 199、24部、
ノニルフェノールデカエチレングリコールエーテル、6部、
分子量が600であるポリエチレングリコール、6部、
ポリビニルピロリドン、4部、
10

製品(C_{31})、0.2部、

市販の脱泡剤、0.4部、

殺菌剤(GivGard DXN)、0.2部、及び、

水、59.2部を、微細でかつ均一な懸濁液が形成されるまでビーズミリングする。

【0099】

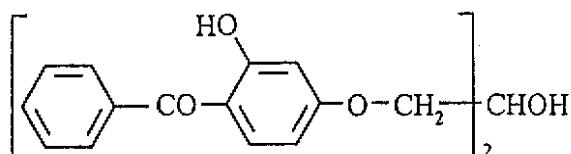
本発明のさらなる水性分散体のパーセント組成を以下の表に示し、それらは例4と同様に製造できる。各成分について報告する数値はそれぞれの水性分散体中のパーセントである。下記の例6～33で使用される製品は以下の通りである。

【0100】

A_{1A} 下記式

【0101】

【化15】



20

30

【0102】

のUV吸収剤、

A_{1B} UV吸収剤：2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリシアゾール、

A_{2A} C.I. Fluorescent Brightener 135

A_{2B} C.I. Fluorescent Brightener 179

A_{2C} C.I. Fluorescent Brightener 330

A_{2D} C.I. Fluorescent Brightener 199

B_{12B} メチル化された、フェノールノボラック-ポリエチレングリコールエーテルで、H
LBが14であるもの、

40

C₃₁ 上記の通り、

B_{24A} コポリビニルピロリドン／ビニルプロピオネート(平均分子量Mwが750000)
)、

B_{24B} ポリビニルピロリドン(平均分子量Mwが30000)、

B_{24C} 残存アセチル含有分が10.7%であるポリビニルアルコール(DIN 53015により
、20での4%水溶液の粘度が4cP)

B_{24D} 残存アセチル含有分が10.7%であるポリビニルアルコール(DIN 53015により
、20での4%水溶液の粘度が8cP)

B_{11A} C₁₃₋₁₈アルカンスルホネート(ナトリウム塩)

50

- B_{12A} エチレンオキシド 8 モルとイソウンデカノール 1 モルのアダクト生成物、
B_{11B} ジアルキルナフタレンスルホネートホルムアルデヒド縮合生成物(ナトリウム塩
)
B_{21A} ポリエチレングリコール 600
B_{21B} ポリエチレングリコール 400
B_{23A} ジエチレングリコール、
B_{23B} グリセロール、
D_{1A} 脱泡剤エマルジョン(Antifoam Emulsion B)、
D_{2A} 殺生物剤(GivGard DXN)、
E_A 30% 塩化水素酸、
E_B リン酸(85%)、
* 例 18において、蛍光増白剤は0.5%のC.I. Disperse Blue 73によりシェーディングされた。
【0103】
【表1】

10

表

例番号	B _{12B}	B _{11A}	B _{11B}	B _{12A}	C ₃₁	B _{24A}	B _{23A}	B _{21B}	B _{23B}	D _{2A}	D _{1A}	B _{24C}	B _{24D}	B _{24B}	E _A	E _B	A _{2A}	A _{2B}	A _{2C}	A _{2D}	A _{1A}	A _{1B}		
6	3.00	1.00		0.20	0.20	1.00	13.0		2.00	0.20	0.40	4.0			0.2		20.0							
7	3.00	1.00		0.20	0.20	1.00	15.0		0.20	0.40	4.0				0.2		20.0							
8	4.00	1.30		0.30	0.12	13.0			0.20	0.40		2.0			0.2		20.0							
9	3.00	2.00			0.20		10.0		0.20	0.40	6.0				0.2		20.0							
10	3.00	1.00		0.30	0.20	1.00	13.0		2.00	0.20	0.40	4.0			0.2		20.0							
11	3.00	0.70			0.20			15.0		0.20	0.40		4.0			0.2		17.0	3.0					
12	5.00	1.00	1.7	0.30	0.08	1.50	15.0		0.20	0.40					0.2		17.0	3.0						
13	5.00	1.50		0.30	0.12	1.00		15.0		0.20	0.40		3.0		0.2		24.0							
14	5.00	0.70			0.08		10.0			0.20	0.40	2.0			3.0		0.2		24.0					
15	4.00	1.00	4.0	0.20	0.08	1.50		15.0		0.20	0.40				2.0		0.2		24.0					
16	1.70	0.40	1.3	0.20	0.03	1.50		5.0		0.20	0.40				2.0	0.1			8.0					
17	1.70	0.60		0.10	0.05		10.0			0.20	0.40		5.0		0.1				8.0					
18*	1.00	0.30	1.3	0.05	0.03	0.60		5.0		0.20	0.40				2.0	0.1			8.0					
19	3.00	1.00	1.7	0.20	0.20	1.00		10.0		0.20	0.40				0.2				22.0					
20	3.00	1.00			0.12	1.00		10.0		0.20	0.40	2.0			0.2				22.0					
21	3.00	1.00		0.30	0.12	1.00		10.0		0.20	0.40				0.2				22.0					

【0104】

【表2】

例番号	B _{12B}	B _{11A}	B _{11B}	B _{12A}	C _{3t}	B _{23A}	B _{23A}	B _{21B}	B _{21B}	D _{1A}	B _{24C}	B _{24D}	B _{24B}	E _A	E _B	A _{2A}	A _{2B}	A _{2C}	A _{2D}	A _{1A}	A _{1B}	
22	3.00	1.00		0.20	0.08	0.50		14.0		1.00	0.20	0.40				0.2					20.0	
23	5.00	1.70		0.40	0.08	1.60		14.0		1.00	0.20	0.40				0.2					20.0	
24	3.00	1.00		0.20	0.20	1.30	10.0			0.20	0.40					0.2					20.0	
25	4.00	1.30		0.20	0.20			10.0		0.20	0.40					0.2					20.0	
26	3.00	1.30		0.30	0.12				12.0		0.20	0.40	5.0			3.0	0.2				20.0	
27	5.00	1.00		0.20	0.12	15.0				0.20	0.40					0.2					20.0	
28	5.00	1.00		0.20	0.15	1.00	10.0			0.20	0.40					7.0	0.2				20.0	
29	4.00	1.00			0.15	1.30	15.0			0.20	0.40					7.0	0.2				20.0	
30	3.00	1.00		0.20	0.12	0.50		15.0		0.20	0.40					0.2					20.0	
31	4.00	1.30		0.30	0.12	1.00	15.0			0.20	0.40					3.0	0.2				24.0	
32	5.00	1.00		0.20	0.08	1.70	10.0			0.20	0.40					0.1					24.0	
33	4.00	1.00			0.15				17.0		0.20	0.40				2.0	0.2				24.0	

【0105】

適用例 A

赤色分散染料であるC.I. Disperse Red 74を0.75%、及び、例1による分散体を3%含み、10:1の比の硫酸アンモニウム及びギ酸の添加によりpHを5.0に調節した染色リカーカー、1000部(基材を基準)を、HT(高温)染色機において60に加熱し、そしてポリエステル布帛、100部をこのリカーカーに導入する。染色オートクレーブをシールし、そして循環しているリカーカーを135に加熱する。染色を135で20分間続け、その後、リカーカーを80に冷却し、そして染色された材料を取り出す。それを、その後、洗

10

20

30

40

50

淨し、透明になるまで希釈し (reduction cleared)、再び洗浄し、最終的に乾燥する。満足できる均一で耐光堅牢な染色物が得られる。

【 0 1 0 6 】

適用例 B

40 g で密度が 0 . 41 g / cm³ (= 染色機に入れたときのパッケージの密度) の小さいチーズをポリエステルヤーン (dtex 167 f) 及びプレシジョンワインダーを用いて巻く。このチーズを下記の染料によってリカー循環器中 (例えば Zeltex AG, Switzerland の Colorstar) で染色する。リカー / ヤーン比は 10 : 1 であり、水の硬度は 11 °dH (ドイツ硬度) である。使用する染料は、

0 . 19 % の C.I. Disperse Yellow 86	10
0 . 185 % の C.I. Disperse Yellow 42	
0 . 122 % の C.I. Disperse Red 91	
0 . 05 % の C.I. Disperse Blue 56	
0 . 44 % の C.I. Disperse Blue 77	

である。例 1 の分散体、3 . 5 % を添加する。pH は 5 . 5 である (ギ酸 / 硫酸アンモニウムで設定)。40 のリカーをパッケージに注ぎ、リカー循環ポンプを開始し、そして 2 バールの圧力で循環しているリカーを 40 から 70 に 3 / 分の速度で加熱し、その後、70 から 130 に 1 / 分の速度で加熱する。染色を 130 30 分間続け、その後、バッチを 130 から 70 に 5 / 分の速度で冷却する。その後、洗浄し、透明になるまで希釈し、もう一度洗浄し、そして最終的に乾燥する。全体の染色時間の間に、圧力の上昇はない。得られた染色物は均一であり、染色されたパッケージ又はそれらから製造された編物上に明らかな染料付着物はない。

【 0 1 0 7 】

適用例 C

例 3 の増白剤分散体を 0 . 2 % 、及び、エチレンオキシド 40 モルと C₁₄₋₁₈ 脂肪族アルコール 1 モルとのアダクトを 0 . 2 % 含み (基材を基準) 、酢酸の添加により pH を 5 . 5 に調節した増白剤リカー、1000 部を、HT (高温) 染色機において 60 に加熱し、そしてポリエステル布帛、100 部をこのリカーに導入する。オートクレーブをシールし、そして循環しているリカーを 130 に 35 分間かけて加熱する。増白処理を 130 で 30 分間続け、そのとき、リカーを 80 に冷却し、そして蛍光増白された材料を取り出す。それを、その後、洗浄しそして乾燥する。満足できる蛍光増白物が得られる。

【 0 1 0 8 】

適用例 D

例 3 による増白剤分散体を 0 . 08 ~ 0 . 6 % 、C.I. Optical Brightener 230 を 0 . 1 % 、及び、エチレンオキシド 40 モルと C₁₄₋₁₈ 脂肪族アルコール 1 モルとのアダクトを 0 . 2 % 含み (基材を基準) 、酢酸の添加により pH を 5 . 5 に調節した増白剤リカー、1000 部を、HT (高温) 染色機において 60 に加熱し、そしてポリエステル / ビスコスプレンド布帛、100 部をこのリカーに導入する。オートクレーブをシールし、そして循環しているリカーを 120 に 2 / 分の速度で加熱する。増白処理を 120 で 25 分間続け、そのとき、リカーを 60 に冷却し、そして蛍光増白された材料を取り出す。それを、その後、洗浄しそして最終的に乾燥する。満足できる蛍光増白物が得られる。

【 0 1 0 9 】

適用例 E

ポリエステル / 綿ブレンド布帛を、例 3 による分散体を 0 . 8 から 4 g / l 、及び、エチレンオキシド 6 モルとトリデシルアルコール 1 モルとのアダクトを 0 . 2 g / l 含む水性増白剤リカーで、pH 5 . 5 (酢酸により調節) で、パディングして、乾燥基材の重量を基準に 70 % の湿潤吸収率とし、その後、130 で 2 分間、予備乾燥し、180 で 30 分間サーモゾル処理する。これにより、ブレンド布帛のポリエステル部分は、満足いく蛍光増白が行われる。

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

綿部分は、その後、第二のプロセス工程で、アルカリ条件下に、本質的に従来の様式で、ビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸のシリーズの蛍光増白剤で同時に蛍光増白され、そして過酸化物漂白剤リカーア安定剤の存在下に過酸化水素により漂白ができる（湿潤吸収率70%、95%での90分間高温滞留、その後、高温及び低温リンス、及び最終的な乾燥）。

【0111】

満足いく蛍光増白物が得られる。

【0112】

同様に、例2又は22～33による組成物の各々は、例3の組成物の代わりに、適用例A及びBの各々において使用される。満足いく染色物が得られる。

10

【0113】

同様に、例4～21による組成物の各々は、例1の組成物の代わりに、適用例C、D及びEの各々において使用される。満足いく蛍光増白物が得られる。

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 ダウス , ライナー

ドイツ連邦共和国 , デー - 7 9 5 4 1 レーラッハ , アム ミュールライン 19

(72)発明者 グリム , ローラント

スイス国 , ツェーハー - 4 4 1 6 ブーベンドルフ , ミッテブリュールシュトラーセ 18

(72)発明者 ヘラー , ユルク

スイス国 , ツェーハー - 4 1 0 6 オーベルビル , ローゼンベーア 6

(72)発明者 ミュラ , ジャン - ルーク

フランス国 , エフ - 6 8 1 7 0 リクセム , リュ デ サングリエール 12ジェ

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開平05-239127(JP,A)

特表平06-506489(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 101/08

C08K 5/00

D06B 5/16

D06M 13/35

D06M 15/263