

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480036959.5

[51] Int. Cl.

*C11D 3/37 (2006.01)*

*D06P 5/08 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年1月3日

[11] 公开号 CN 1890361A

[22] 申请日 2004.12.10

[21] 申请号 200480036959.5

[30] 优先权

[32] 2003.12.10 [33] DE [31] 10358097.2

[86] 国际申请 PCT/DE2004/002716 2004.12.10

[87] 国际公布 WO2005/056742 德 2005.6.23

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.12

[71] 申请人 萨索尔德国股份有限公司

地址 德国汉堡

[72] 发明人 赫伯特·科吉

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任  
公司

代理人 林 潮 樊卫民

权利要求书 5 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

通过使用聚酯防止或最小化染料再沉积的方法

[57] 摘要

本发明涉及在褪色工艺中，尤其是在石磨洗工艺中防止或尽量减少染料在织物上再沉积的方法。织物优选为靛蓝染色的棉织物或含棉织物。所用的染料再沉积抑制剂是聚酯，优选对苯二甲酸-聚酯-聚醚聚合物。

1. 一种防止染料在织物上再沉积或使染料在织物上的再沉积最小化的方法，其中使含棉纤维的所述染色织物在褪色工艺期间与染料再沉积抑制剂接触，其特征在于，所述的染料再沉积抑制剂是聚酯，其通过至少下列单体的反应而得到：

- (A) 一种或多种二羧酸化合物，
  - (B) 具有 2-6 个碳原子的一种或多种二醇化合物，以及
  - (C) 含有至少 6 个氧原子的具有 1 个或 2 个羟基的聚醚醇，
- 其中单体 (A)、(B) 和 (C) 的总量大于所用单体的 80 wt.%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，聚醚醇 (C) 的重均分子量为 500-10000 g/mol，优选 1000-8000 g/mol。

3. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，可进一步通过使用 (D) 制备所述聚酯：

(D) 含 3-12 个碳原子的具有至少 3 个 OH 基团的一种或多种多元醇化合物，优选甘油。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，聚酯通过至少下列单体的反应而得到：

- (A) 20 mol% 至 50 mol% 的一种或多种二羧酸化合物
- (B) 从大于 0 mol% 至 30 mol% 的一种或多种具有 2-6 个碳原子的二醇化合物，
- (C) 10.1 mol% 至 50 mol% 的一种或多种水溶性聚醚醇，其通过一种或多种 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 环氧烷与具有一个羟基的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 醇，优选 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 醇以摩尔比 4:1 至 100:1 进行加成反应来制备，
- (D) 10.1 mol% 至 29.9 mol% 的具有至少 3 个 OH 基团的一种或多种多元醇化合物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于引入 1 mol% 至 10 mol% 的二醇化合物 (B)。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的方法，其特征在于，聚酯的重均分子量小于 5000 g/mol，优选在 2000 g/mol 与 5000 g/mol 之间。

7. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，二羧酸化合物 (A) 包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、以及它们的衍生物，特别包括对苯二甲酸及其衍生物，优选地，对苯二甲酸及其衍生物占所引入的二羧酸化合物的大于 90 mol%。

8. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于独立地采用：

(a) 没有三羧酸化合物，

(b) 小于 10 wt.% 的间苯二甲酸或其衍生物，并且优选没有间苯二甲酸或其衍生物。

9. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，二醇化合物 (B) 是乙二醇和/或丙二醇。

10. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，聚酯通过引入阴离子单体而阴离子改性和/或以端基封端。

11. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，聚酯通过至少 (A)、(B) 和 (C) 的反应而得到：

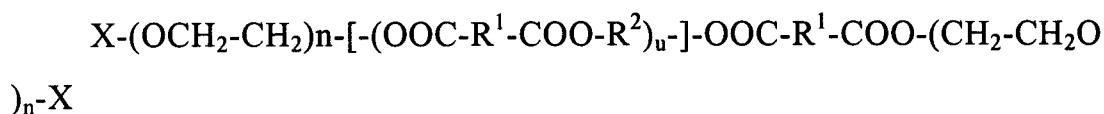
(A) 对苯二甲酸，其中大于 90 mol% 的所用二羧酸化合物是对苯二甲酸，

(B) 乙二醇，其中大于 90 mol% 的所用二醇化合物是乙二醇，  
以及

(C) 具有 2000-8000 g/mol 分子量的聚乙二醇，其中大于 90 wt.% 的所用聚醚醇是具有 2000-8000 g/mol 分子量的聚乙二醇。

12. 根据前面任一权利要求所述的方法, 其特征在于, 聚醚醇(C)是环氧烷加成产物, 即, 环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的混合物与脂肪族 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 醇, 优选 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 醇, 和/或水, 以及与水或甲醇的加成产物。

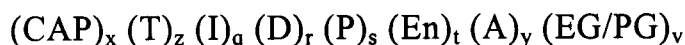
13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 聚酯是根据下式组成的



其中每个 R<sup>1</sup> 基团是 1,4-亚苯基残基, 非必须地由 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基单取代或二取代; R<sup>2</sup> 基团主要是亚乙基残基、1,2-亚丙基残基或其混合物; 每个 X 分别代表氢、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烃基残基特别是乙基或甲基; 每个 n 分别是 7-115 之间的数字, 并且 u 是 3-10 之间的数字。

14. 根据权利要求 5-13 中任一项所述的方法, 其特征在于, 聚酯或聚酯混合物在室温下是液体。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 聚酯以下面的经验式平均表示的聚酯:



其中,

(CAP)代表将聚合物封端的端基, 以及

a) 磺基芳酰基,

b) 式  $MO_3-S-(O)_u-(CH_2)_p-(RO)_w$  的基团, 其中 M 代表金属离子、铵离子或经取代的铵离子, 并且 R 代表亚乙基与亚丙基的混合物或亚乙基, u 是 0 或 1, p 是 0 或 1, 并且 w 是 1-100 之间的整数,

c) 聚环氧乙烷单烷基醚基团, 其中烷基含有 1-24 个碳原子, 并且聚环氧乙烷基含有 2-200 个氧亚乙基单元,

d) 含有 4-40 个碳原子的酰基和芳酰基,

- e) 含有 2-25 个碳原子的羟酰基和羟芳酰基，
- f) 聚环氧烷单烷基苯酚醚，其中烷基含有 6-18 个碳原子，并且聚环氧烷基含有 0-80 个氧亚烷基单元，
- g) 以及它们的混合物，并且 X 是 0-2 之间的数字，
- (T) 是亚芳二羰基，并且 z 是 1-50 之间的数字，
- (I) 是内部阴离子基团，并且 q 是 0-30 之间的数字，
- (D) 是乙缩醛基，并且 r 是从大于 0 至 80 之间的数字，
- (P) 是具有至少 3 个-OH 基团的多元醇基，并且 s 是 0-80 之间的数字，其中多元醇的量为单体单元总量的小于 30 mol%，
- (En) 是含有 2-100 个氧亚烷基的聚(氧亚烷基)氧基，其中 t 是 0-25 之间的数字，并且亚烷基具有 2-6 个碳原子，
- (A) 是含有 2-24 个碳原子的 1,n-亚烷基二羰基，并且 y 是 0-15 之间的数字，
- (EG/PG) 是氧亚乙基氧基或氧亚丙基氧基或它们的混合物，并且 v 是 0-80 之间的数字，以及
- 其中聚酯的分子量为 500-100,000 g/mol，优选 1,000-20,000 g/mol。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，(I) 代表 5-磺基间苯二甲酰基团的钠盐。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于，(CAP) 代表 5-磺基间苯二甲酰基团的钠盐。

18. 根据权利要求 15-17 中任一项所述的方法，其特征在于，乙缩醛基(D) 分别为：

- 甲醛酯与甘油的反应产物
- 二醛与 2 mol 甘油的反应产物，和/或
- 四烷氧基丙烷与 2 mol 甘油的反应产物。

19. 根据权利要求 15-18 中任一项所述的方法，其特征在于，q、x

和  $y$  是 0。

20. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，为进行褪色，使磨石和/或酶尤其是至少纤维素酶与织物接触以获得石磨洗效果。

21. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，既在石磨洗步骤中又在前面的脱浆步骤中使染料再沉积抑制剂与织物接触。

22. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，需要褪色的染料部分是靛蓝染料。

23. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，聚醚醇（C）含有 16-180 个  $C_2-C_4$  环氧烷单元。

24. 根据权利要求 1、2 和/或 5-23 中任一项所述的方法，其特征在于，聚酯不是使用具有至少 3 个 OH 基团的多元醇制备的。

25. 根据前面任一权利要求所述的方法，其特征在于，聚酯的分子量小于 5000 g/mol。

26. 权利要求 1-19、23、24 和/或 25 的聚酯在靛蓝染色棉织物的“石磨洗”和/或“生物石磨洗”工艺期间防止染料在织物上再沉积或使染料在织物上再沉积最小化中的用途。

27. 靛蓝染色棉织物，其中所述的靛蓝染色棉织物是在“石磨洗”和/或“生物石磨洗”工艺期间于聚酯的存在下制造的，从而防止染料再沉积，并且所述的聚酯是权利要求 1-19、23、24 和/或 25 的聚酯。

## 通过使用聚酯防止或最小化染料再沉积的方法

本发明涉及在褪色工艺中，尤其是在石磨洗工艺中防止或尽量减少染料在织物上再沉积的方法。织物优选为靛蓝染色的棉织物或含棉织物。所用的染料再沉积抑制剂是聚酯，优选对苯二甲酸-聚酯-聚醚聚合物。

通过所谓的“石磨洗”的工艺处理牛仔织物可以得到靛蓝染色的粗斜纹织物的典型的“洗旧”或“穿旧”外表。

接近 70 年代末，浮石成为加速靛蓝染色部分的老化的优选方法。因为染料主要在纤维的外表面上，所以可产生石磨洗外表。这是靛蓝染色的特征，人们称之为“皮层染色（Mantelfärbung）”，其中染料没有渗入纱线内，而是包覆皮层，因此没有对纱线或纤维的内部进行染色。

当在洗衣机中外理靛蓝染色织物时，用浮石处理织物直至纱线的最外层部分地磨损而且露出未染色的内部纱线（参见 Verlag Textilveredlung AG, Zeitschrift: Textil Veredlung; 34 (11-12), 26-31 (1999); 35 (1-2), 23-27 (2000), 35 (3-4), 27-30 (2000); Titel: Jeans – das blaue Phänomen）。

通常，浮石的量约为织物的重量的 1-2 倍。至于在具体情况下用多少浮石对织物进行陈旧化处理（Alterungsprozess），则取决于所需的效果。

传统的石磨洗工艺有一些经济上和环境上的缺点。粗斜纹织物以及洗衣机本身在工艺期间均承受相当大的机械载荷。这对滚筒洗衣机

内层造成较大磨损。石头由于磨损产生细粒，需要通过反复洗涤将其从织物上除去，因而增加了废水的量。用浮石处理还产生与纤维残渣和靛蓝颜料有关的大量的渣。

自从八十年代，出现了基于特殊酶的新技术。现在通过酶代替浮石对纤维素进行表面磨蚀。常用的酶是纤维素酶，其通过结合基团（*der Anker*）与纤维素连接并使纤维素在其 1,4- $\beta$ -糖苷键断裂。因此，其上有靛蓝染料的棉纤维的表面部分脱落，使棉纤维内部未染色的白色部分露出。因此，使用纤维素酶与使用浮石产生相同的视觉效果。

酶石磨洗工艺中所用的纤维素酶可以分为两类，即酸性的和中性的纤维素酶。术语“酸性”和“中性”指对于酶活性最佳时的 pH 值。对于酸性纤维素酶，pH 范围应为 4-6，而中性纤维素酶在 pH 值 6-8 之间最有活性。酸性纤维素酶比中性纤维素酶更有磨蚀性，即，仅使用相当于中性纤维素酶的量的 10%-20% 就可达到相同效果，从而缩短了处理时间，并且由于其显著更低的价格而降低了成本。但是，缺点依然是“回染”（染料再沉积）。

术语“染料再沉积”指脱落的染料回染棉线或者未染色的织物的上色。染料可沉积在各种地方，例如口袋内衬、标签、线缝、拉链，但尤其沉积在粗斜纹织物的内表面和外表面。这种回染造成颜色的对比度差，是不利的。

由于在洗涤期间明显更高的染料浓度，染料再沉积的问题在石磨洗期间比在通常的家洗期间更为显著。

在技术文献中已有几种理论对该现象进行解释。一种理论认为，纤维素被酶分解为葡萄糖单元，其可以部分地还原在溶液中以及在纤维上的靛蓝染料。被还原的染料对纤维素纤维的亲附性较小，从而使染料在口袋内衬上的沉积增加。另一种理论认为，靛蓝染料对纤维素

酶的亲附性强，该纤维素酶通过所谓的 CBD（纤维素结合区）与纤维素纤维结合。

可以认为染料再沉积与所用的纤维素酶混合物、染料、所用的表面活性剂的类型及浓度、以及 pH 值有关。

关于染料再沉积的问题是本领域已知的，并且已提出了几种减少回染的方法。

WO 01/92453 公开了通过添加脂解酶，优选角质酶使染料再沉积减至最少的方法。WO 94/29426 提供了酸性纤维素酶，其与特殊的蛋白酶联用。DE 19606619 公开了酸性纤维素酶，其与脂肪醇聚乙二醇醚以及无机缓冲盐和/或有机缓冲盐联用。

另外，文献中已经描述了非离子脂肪醇乙氧基化物与阴离子烷基磺酸盐联合使用产生抗再沉积效果。但是，特别地，阴离子表面活性剂纤维素酶相互作用造成了磨损性降低的不利影响。

WO 01/57173 提供了一种双组分酶体系，用来以极少的回染在染色棉织物或含棉织物上产生石磨洗效果。所述双组分体系包含特殊的聚合物水分散体以及纤维素酶组分。固体颗粒苯乙烯（甲基）丙烯酸酯共聚物，其接枝到作为接枝基体的淀粉上。

WO 95/35363 公开了在染料再沉积抑制剂的存在下使用酸性纤维素酶产生石磨洗外表的方法，所述染料再沉积抑制剂选自天然的和合成的无机硅酸盐、聚环氧烷、丙烯酸类聚合物、以及天然的和（半）合成的多糖组成的组。

很多现有技术中的染料转移抑制剂，例如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡啶-N-氧化物等，可有效减少直接染料在棉织物上的再沉积。但是

它们不能防止尤其是靛蓝染料的回染，原因可能是这种染料的极强的疏水性。

根据 WO 99/67350，可以通过废聚对苯二甲酸酯、二元醇、以及具有至少 3 个羟基的氧烷基化的多元醇的反应而容易地制备聚酯，所述聚对苯二甲酸例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、或聚对苯二甲酸环乙烷二甲醇酯。在染色/褪色工艺中使用所述聚酯以防止回染。在所述专利中真正公开的聚酯是使用偏苯三酸和/或间苯二甲酸或它们的衍生物的制备的。

本发明的目的是提供一种制剂，其在褪色工艺中，尤其是在石磨洗工艺中有效地防止染料在织物上再沉积。

因此，该制剂对所释放的染料，尤其是对靛蓝或提供有染料的颗粒起到染料再沉积抑制剂的作用，它不仅可作用于粗斜纹全棉织物，而且还可作用于粗斜纹棉织物或牛仔裤的通常的附件，如口袋内衬、线缝、标签和拉链上，其通常不是由棉制成的。

根据本发明，通过防止或尽量减少染料向织物上再沉积的方法而实现该目的，其中在褪色工艺中使含棉纤维的染色织物与染料再沉积抑制剂接触，其特征在于染料再沉积抑制剂为聚酯，其可通过至少下列单体的反应，优选酯化反应而制得：

- (A) 一种或多种二羧酸化合物，
- (B) 一种或多种具有 2-6 个碳原子的二醇化合物，以及
- (C) 含有至少 6 个氧原子的具有一个或两个羟基的聚醚醇，

其中单体 (A)、(B) 和 (C) 的总量大于所用单体的 80 wt.%，优选大于 90 wt.%，更优选大于 95 wt.%。

优选的实施方案可从下面的权利要求或随后的描述中是显然得知。

使用本发明方法中所述的再沉积抑制剂得到很少的回染以及优良的石磨洗效果。

根据本发明，通过使用称作解决脏污聚合物（去污聚合物）的聚合物实现该目的。所述聚合物优选为两亲性的聚醚单体序列，更优选含非离子聚酯的聚醚单体序列。

使用聚醚醇制备聚醚单体序列。本发明的术语“聚醚醇”是带一个或两个羟基的化合物，其含有至少 6 个氧原子，优选至少 10 个氧原子，并且更优选多于 16 个氧原子。

本发明的术语“二醇”指具有 2 个羟基和最多 1 个醚基，优选没有醚基的化合物。

根据本发明的一个优选实施方案，优选使用聚酯，其在室温下可流动，因此尤其适合纳入液体石磨洗制剂中。所述聚酯可以通过下列物质的反应，优选缩聚反应而制备：

- (A) 20 mol% 至 50 mol% 的一种或多种二羧酸化合物，
- (B) 大于 0 mol% 至 30 mol% 的一种或多种含有 2-6 个碳原子的二醇化合物，以及
- (C) 10.1 mol% 至 29.9 mol% 的含有至少 6 个 -OH 基团的多元醇化合物，以及
- (D) 10.1 mol% 至 50 mol% 的一种或多种水溶性聚醚醇，其通过一种或多种 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 环氧烷与具有一个羟基的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 醇，优选 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 醇以摩尔比 4:1 至 100:1 进行加成反应来制备。

WO 02/18474-A1 公开了上述化合物及其优选的变体，其中关于所述化合物的定义，在此引入全文作为参考。

上面关于 mol% 的陈述应理解为是最终的有相互独立的，并且指成分 (A) 至 (D) 的总和。所述聚酯基本不使用其它成分来制备，即，小于 5 mol%，优选小于 1 mol% 的其它成分。术语“室温”指从 15 至 25°C，尤其是 20°C 的温度。

根据本发明的权利要求，术语“化合物”是有机化合物，在反应后，即引入形成聚合物后，其除了碳、氢和氧外通常不含任何其它原子。这意味着，引入聚酯后，二羧酸化合物除了羧酸基团外可以含有羰基或羟基，但是没有例如磺酰基或卤素基团。

所述二羧酸化合物 (A) 为脂肪族和/或芳香族二羧酸及其衍生物，例如其单酯、双酯、酸酐或混合物。与二羧酸或二羧酸基团相关的二羧酸化合物优选具有 3-40 个碳原子。根据本发明，芳香族二羧酸化合物可以优选为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、它们与 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 醇形成的单烷基酯和双烷基酯，例如对苯二甲酸二甲酯，以及也可以为这些化合物的混合物。脂肪族二羧酸化合物的例子为下列酸的双烷基酯：丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、以及癸二酸。特别优选使用间苯二甲酸和邻苯二甲酸，尤其是对苯二甲酸以及它的二甲酯、二乙酯、二丙酯和二丁酯。

根据本发明的方法，优选使用对苯二甲酸作为二羧酸，以所用的二羧酸化合物或三羧酸化合物为基准，其用量大于 90 mol%，优选大于 95 mol%。另外还可使用其它二羧酸化合物。

芳香族二羧酸化合物除了对苯二甲酸外，可以特别为间苯二甲酸、邻苯二甲酸、它们的具有 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 醇的单烷基酯和双烷基酯，例如对苯二甲酸二甲酯，以及也可以为这些化合物的混合物。脂肪族二羧酸化合物的等价物为下列酸的双烷基酯：丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、以及癸二酸。

特别优选使用对苯二甲酸和邻苯二甲酸，以及它们的二甲酯、二乙酯、二丙酯和二丁酯。

原则上也可使用三羧酸化合物，其形成严重支化的聚合物结构。在此，例如偏苯三酸或其衍生物如酸酐及酯是适合的。但是，通常避免使用它们。

所述多元醇化合物(D)优选具有3-12个碳原子。具有至少3个-OH基团的多元醇化合物的例子为季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,3-己三醇、山梨醇、甘露醇、单甘油、双甘油或三甘油、1,2,3-丁三醇、1,2,4-丁三醇。优选使用甘油。

所述聚醚醇(C)的例子是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的混合物与水或C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>脂肪醇，优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>脂肪醇如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇的加成产物。优选环氧乙烷与甲醇或水的加成产物。

聚醚醇是所述聚合物的非常重要的组成部分，优选其总量占聚合物的多于30 wt.%。实例为聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇，以及环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的混合物与脂肪醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或长链脂肪醇的加成产物。优选重均分子量为500-10,000 g/mol的聚乙二醇，以及分子量为2,000-5,000 g/mol的聚乙二醇单甲醚。

根据本发明，所述二醇化合物(B)例如乙二醇、1,2-丙二醇或1,3-丙二醇、新戊二醇、1,2-丁二醇、3-甲氧基-1,2-丙二醇，以及它们的二聚物或三聚物。所述二醇化合物(B)优选具有2-6个碳原子。各种二醇的混合物基本上也是可以的。优选使用乙二醇和/或丙二醇。

原则上，聚合物也可以阴离子改性。这可以通过例如引入阴离子单体进行缩聚而实现，例如使用以盐的形式，尤其是碱金属盐或铵盐形式存在的磺基邻苯二甲酰基团、磺基间苯二甲酰基团和磺基对苯二

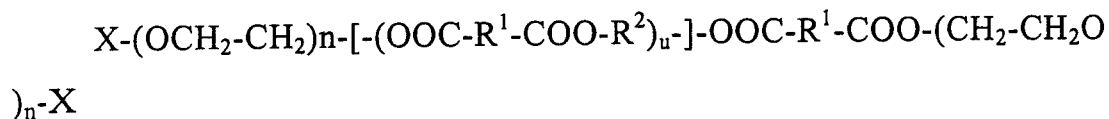
甲酰基团。通常也可使用由例如马来酸、己二酸、癸二酸等的脂肪族磺化二酯衍生的脂肪族阴离子单体。

根据本发明方法使用的聚酯也可以具有端基。适合的端基为

- a) 磺基芳酰基,
  - b) 式  $\text{MO}_3\text{-S-(O)}_u\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-(RO)}_w\text{-}$  的基团, 其中 M 代表金属原子, 并且 R 代表亚乙基与亚丙基的混合物或亚乙基, u 是 0 或 1, p 是 0 或 1, 并且 w 是 1-100 之间的数字,
  - c) 聚环氧乙烷单烷基醚基团, 其中烷基含有 1-24 个碳原子, 并且聚环氧乙烷基含有 2-200 个氧亚乙基单元,
  - d) 含有 4-40 个碳原子的酰基和芳酰基,
  - e) 含有 2-25 个碳原子的羟酰基和羟芳酰基,
  - f) 聚环氧乙烷单烷基苯酚醚, 其中烷基含有 6-18 个碳原子, 并且聚环氧乙烷基含有 0-80 个氧亚烷基单元,
- 以及它们的混合物。

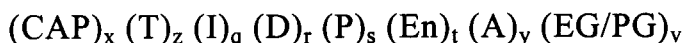
特别优选非离子聚酯 PET-(聚对苯二甲酸乙二酯)-POET-(聚对苯二甲酸氧亚乙基酯)。所述聚酯可以通过对苯二甲酸或对苯二甲酸酯与单乙二醇或聚乙二醇的缩聚反应制备。优选使用分子量为 2000-10000 g/mol 的聚乙二醇。优选所得 PET-POET 共聚物在室温下为固态并且具有 5000-40000 g/mol 的重均分子量。

另外, 优选在室温下为液态的下式所示的聚酯-聚醚共聚物:



其中每个  $\text{R}^1$  基团是 1,4-亚苯基残基, 非必须地由  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基或单取代或二取代;  $\text{R}^2$  基团主要是亚乙基残基、1,2-亚丙基残基或其混合物; 每个 X 分别代表氢,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  烃基残基, 尤其是乙基或甲基; 每个 n 分别是 7-115 之间的数字, 并且 u 是 3-10 之间的数字。

根据另一实施方案，使用以下面的经验式平均表示的聚酯：



其中，

(CAP)代表将聚合物封端的端基，以及

- a) 磺基芳酰基，
  - b) 式  $MO_3-S-(O)_u-(CH_2)_p-(RO)_w-$  的基团，其中 M 代表金属离子、铵离子或经取代的铵离子，并且 R 代表亚乙基与亚丙基的混合物或亚丙基，u 是 0 或 1，p 是 0 或 1，并且 w 是 1-100 之间的整数，
  - c) 聚环氧乙烷单烷基醚基团，其中烷基含有 1-24 个碳原子，并且聚环氧乙烷基含有 2-200 个氧亚乙基单元，
  - d) 含有 4-40 个碳原子的酰基和芳酰基，
  - e) 含有 2-25 个碳原子的羟酰基和羟芳酰基，
  - f) 聚环氧烷单烷基苯酚醚，其中烷基含有 6-18 个碳原子，并且聚环氧烷基含有 0-80 个氧亚烷基单元，
  - g) 以及它们的混合物，并且 X 是 0-2 之间的数字，
- (T) 是亚芳二羰基，并且 z 是 1-50 之间的数字，
- (I) 是内部阴离子基团，并且 q 是 0-30 之间的数字，
- (D) 是乙缩醛基，并且 r 是从大于 0 至 80 之间的数字，
- (P) 是具有至少 3 个 -OH 基团的多元醇基，并且 s 是 0-80 之间的数字，其中多元醇的量为单体单元总量的小于 30 mol%，
- (En) 是含有 2-100 个氧亚烷基的聚(氧亚烷基)氧基，其中 t 是 0-25 之间，优选从大于 0 至 25 之间的数字，并且亚烷基具有 2-6 个碳原子，
- (A) 是含有 2-24 个碳原子的 1,n-亚烷基二羰基，并且 y 是 0-15 之间的数字，
- (EG/PG) 是氧亚乙基氧基或氧亚丙基氧基或它们的混合物，并且 v 是 0-80 之间的数字，以及
- 其中聚酯的分子量为 500-100,000 g/mol，优选 1,000-20,000 g/mol。

此处称作“两亲性聚合物”的对上述聚酯更广义的定义见 WO

99/09125, 在此引入作为全文参考。

可以使所有的单体单元在一个步骤中直接反应来合成本发明所用的聚合物, 从而得到无规聚合物。根据另一制备方法, 合成也可通过几步进行, 例如, 进行各种单体成分的预缩聚。

通常, 温度为 80-350°C 并且压力为从正常压力至小于 1 mbar。优选在 150-280°C 的温度下在用于缩聚和酯交换的常规催化剂的存在下进行缩聚。可以根据需要调节所得聚合物的分子量, 优选为 1,000-40,000 g/mol。

由技术文献中可以得知适宜的催化剂。当使用游离羧酸或酸酐作为成分时, 催化剂优选为对甲苯磺酸。当使用二羧酸二烷基酯时, 可使用常规的酯交换催化剂, 例如, 乙酸钙与氧化铈的混合物、有机和无机的锡化合物及锌化合物(例如, 锡烷、乙酸锌、或 Degussa 的 TEGO™ 催化剂)、或钛酸四烷氧基酯如钛酸四异丁酯或钛酸四异丙酯。

可在抗氧化剂的存在下进行缩聚, 所述抗氧化剂例如取代苯酚, 如 2,5-二叔丁基苯酚、2-甲基环己基-4,6-二甲基苯酚、磷酸、或其它可用于该用途的常规抗氧化剂。这些化合物通过在缩聚期间氧化来防止聚酯的变色。

如果本发明聚酯的颜色仍不理想, 可以进行后处理, 如用过氧化氢漂白, 以得到明显较浅的颜色。

根据本发明方法所用的聚合物可以是固体、浆体或液体。原则上有各种方法将聚合物引入相应的制剂。对于粉末形式的即固体的石磨洗制剂, 添加剂优选也为固体。根据形态, 引入聚合物的方式例如可以是 100% 聚合物的形式例如研磨形式, 或者也可以是载体的形式, 即在本领域已知的造粒方法的帮助下将聚合物施加到固体载体上。

原则上，所述化合物也可以基体的形式使用。术语“基体”在此处指两亲性的聚酯-聚醚共聚物与例如非离子表面活性剂的混合物，所述非离子表面活性剂例如脂肪醇乙氧基化物、脂肪醇丙氧基化物、混合的脂肪醇烷氧基化物、烷基聚葡糖苷、葡萄糖酰胺、聚乙二醇、聚丙二醇、混合的聚烷撑二醇、溶剂如异丙醇、丙二醇、乙二醇醚、水、等等。

通过与其它产品混合或装填（Konfektionierung）可以得到例如较好流动性与较低粘度的产品。

也可以将所述聚酯-聚醚共聚物施加到载体上，例如沸石、磷酸盐、柠檬酸盐、硫酸钠、浮石、或浮石等同物如珍珠岩等，并因此转化为自由流动的粉末状化合物。这些化合物可以有利地引入粉末状石磨洗制剂中。

以石磨洗制剂（不包括磨损剂）为基准，根据本发明方法的再沉积抑制剂的用量优选为 0.1 wt% - 20 wt.%。

原则上，可以把染料再沉积抑制剂纳入制剂，但是也可以将其随后直接引入石磨洗液体中。

大多数制剂是基于机械处理和酶处理的结合（石磨洗和生物石磨洗）。由于珍珠岩的硬度而使其在工艺期间磨损较小，所以经常使用经烧结的珍珠岩来代替浮石。其它原因是珍珠岩比浮石小并且具有较大的表面，从而可以用洗液洗去。

产生石磨洗效果的酶制剂中的关键成分是一种或多种纤维素酶。通常使用两类纤维素酶，即：酸性和中性的纤维素酶。

除了本发明的再沉积抑制剂外，所述制剂还包括其它成分。

例如，缓冲剂体系，其保持 pH 值在一定限度内以确保酶系统的最佳性能。尤其是因为织物经常造成碱性，所以对纤维素酶浴的缓冲是非常关键的。

表面活性剂是所述制剂的另一主要成分。除了其它作用外，表面活性剂的一个作用是使纤维素纤维快速润湿，从而使纤维素酶能够尽快地与纤维反应。表面活性剂的另外的功能是除去多余的浆，使靛蓝染料悬浮，并乳化油脂成分。此外，它们还用作分散剂以及抗皱剂。

优选使用本领域所述的非离子表面活性剂，例如脂肪醇烷基氧化物、蓖麻油乙氧基化物、等等。优选使用非离子表面活性剂，因为它们可以很好地润湿纤维而且不会过多影响纤维素酶的活性。阴离子表面活性剂可以对酶产生不利影响，例如降低的活性或不相容性。制剂中的表面活性剂含量优选为 5 wt.% - 25 wt.%（不包括磨损剂）。

石磨洗制剂还可非必须地含有其它成分，例如：酶活化剂、增溶剂、溶剂、抗氧化剂、增效剂或螯合剂。

通常的溶剂的例子包括乙二醇、丙二醇、以及它们的低聚物/聚合物，萜、烃、等。酶活化剂的例子包括蛋白质、单糖的盐如甘露糖和木糖的盐。通常的增溶剂是短链醇、苯磺酸盐、丙二醇、苯甲酸盐、等。增效剂和螯合剂包括有机磷酸盐、膦酸盐、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、硼酸盐、柠檬酸盐、等。

粉末状与液体的制剂都是适用的。

粗斜纹棉织物或牛仔织物的生产工艺主要包括三个步骤：脱浆、磨损（石磨洗/生物石磨洗）、以及漂白。

脱浆（第一步）指除去浆，通常是淀粉。过去这通过在高温下碱洗而实现。现在优选采用特殊的淀粉酶或淀粉酶与脂肪酶相结合的酶方法，将淀粉聚合物分解为可洗去的短链水溶片断。因此可以产生软的粗斜纹表面，防止条痕，并使织物为下一步即磨损作好准备。除了酶外，在该步也使用表面活性剂。

在下一步处理前，可以进行一步或多步冲洗步骤。

磨损（第二步）是通过石磨洗或生物石磨洗或两者的结合而实现的。采用特殊的纤维素酶或纤维素酶混合物除去表面上的纤维素片断，从而得到典型的石磨洗外表。

达到所需程度的磨损后，需要使纤维素酶失活以停止对织物的进一步损害。这通过在高温和碱性 pH 条件下洗涤，从而使酶变性而实现。然后使用本领域所述的漂白剂如次氯酸盐在标准条件下将织物漂白（第三步）。

本发明方法的染料再沉积抑制剂的突出特点是，除了其它的之外，其对疏水性表面如聚酯、聚酰胺、以及它们与棉的混合物有亲附性。因为牛仔裤的附件，例如口袋内衬、拉链、标签、线缝等，通常是由这些材料制成的，所以推荐不仅在石磨洗工艺阶段，而且在此之前即在纤维脱浆时也使用本发明的添加剂。这些附件因此受到有效的表面浸渍，减少了在石磨洗工艺阶段释放的靛蓝染料在这些表面上的再沉积。

## 实施例

### 实施例 1

在惰性气体保护下向装配有玻璃搅拌器、热浴器、惰性气体入口、蒸馏头、填充柱、蒸馏桥、真空发生器、蒸馏瓶、冷凝槽、以及内部

温度计的 2.0 升多颈瓶中加入 640 g (1.45 mol) 重均分子量约为 440 g/mol 的聚乙二醇单甲基醚 (得自 Sasol Germany GmbH 的 MARLIPAL™ 1/12)、388 g (2.0 mol) 对苯二甲酸二甲酯、110.5 g (1.2 mol) 甘油、145.8 g (1.4 mol) 新戊二醇、1.0 g 的 2,6-二叔丁基对甲酚 (得自 Shell 的 Ionol™)、以及 1 ml 原钛酸四异丙酯。

将反应混合物缓慢加热至 150-220°C 的温度, 并收集由此产生的甲醇。当收集到大部分理论量的甲醇后, 将反应混合物冷却, 除去柱, 应用真空, 并将混合物再加热至最高 230°C。将未反应的二醇-多元醇混合物作为馏出物收集。

当聚酯达到约 90 mg KOH / g 物质的羟基数时, 将反应停止。所得产物是黄色的低粘度油。

### 实施例 2

使用 883 g (2.0 mol) 重均分子量约为 440 g/mol 的聚乙二醇单甲基醚 (得自 Sasol Germany GmbH 的 MARLIPAL™ 1/12)、534 g (2.75 mol) 对苯二甲酸二甲酯、277.9 g (2.5 mol) 甘油、68.3 g (1.1 mol) 单乙二醇、1.0 g 的 2,6-二叔丁基对甲酚 (得自 Shell 的 Ionol™)、以及 1 ml 原钛酸四异丙酯, 重复实施例 1 的反应。

当聚酯达到约 112 mg KOH / g 物质的羟基数时, 将反应停止。所得产物是黄色的低粘度油。

### 实施例 3

使用 4947 g (1.65 mol) 重均分子量约为 3000 g/mol 的聚乙二醇 (得自 Sasol Germany GmbH 的 Lipoxol™ 3000)、1056 g (5.44 mol) 对苯二甲酸二甲酯、580 g (9.3 mol) 单乙二醇、4.0 g 的 2,6-二叔丁基对甲酚 (得自 Shell 的 Ionol™)、以及 4 ml 原钛酸四异丙酯, 重复实施例 1 的反应。

当聚酯达到约 30 mg KOH / g 物质的羟基数时，将反应停止。所得产物是黄色固体树脂。

#### 实施例 4

使用 1106 g (1.47 mol) 重均分子量约为 750 g/mol 的聚乙二醇单甲基醚 (得自 Sasol Italy 的 NONIDAC™ M-750)、229 g (1.18 mol) 对苯二甲酸二甲酯、179 g (2.36 mol) 1,2-丙二醇、1.3 g 的 2,6-二叔丁基对甲酚 (得自 Shell 的 Ionol™)、以及 1.3 ml 原钛酸四异丙酯，重复实施例 1 的反应。

当聚酯达到约 15 mg KOH / g 物质的羟基数时，将反应停止。所得产物是黄色的低粘度油。