

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-526842

(P2004-526842A)

(43) 公表日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**C08G 63/78****C08G 63/16****C08K 5/00****C08L 67/02**

F 1

C08G 63/78

C08G 63/16

C08K 5/00

C08L 67/02

テーマコード(参考)

4 J 002

4 J 029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-576542 (P2002-576542)	(71) 出願人	597109656 クラリアント・ゲゼルシヤフト・ミト・ベ シユレンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929 フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50
(86) (22) 出願日	平成14年3月16日 (2002.3.16)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月19日 (2003.9.19)	(74) 代理人	100092244 弁理士 三原 恒男
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/002956	(74) 代理人	100093919 弁理士 奥村 義道
(87) 國際公開番号	W02002/077088	(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實
(87) 國際公開日	平成14年10月3日 (2002.10.3)		
(31) 優先権主張番号	101 14 696.5		
(32) 優先日	平成13年3月23日 (2001.3.23)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, TR, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光増白されたポリエステルを製造する方法

## (57) 【要約】

【課題】脂肪族および/または芳香族ポリカルボン酸とポリオールとをエステル化することによって蛍光増白ポリエステルを製造する新規の方法の提供。

【解決手段】この課題は、エステル化をその構造に1つまたは複数の鎖状エチレン性二重結合が存在しない蛍光増白剤の存在下に実施することによって解決される。

## 【特許請求の範囲】

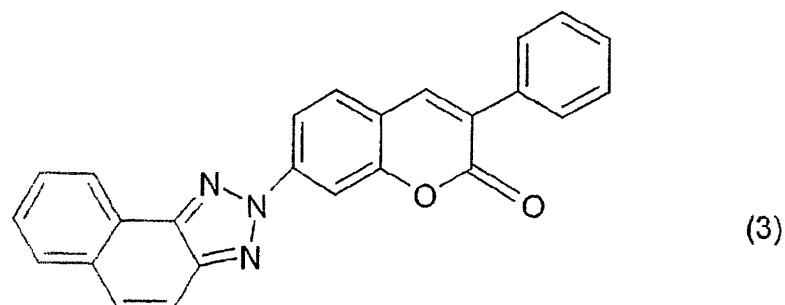
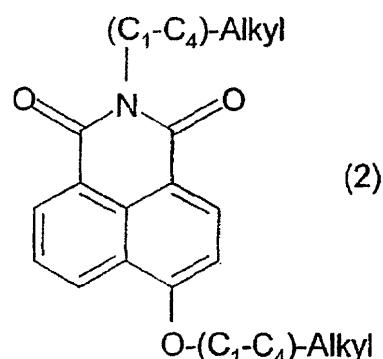
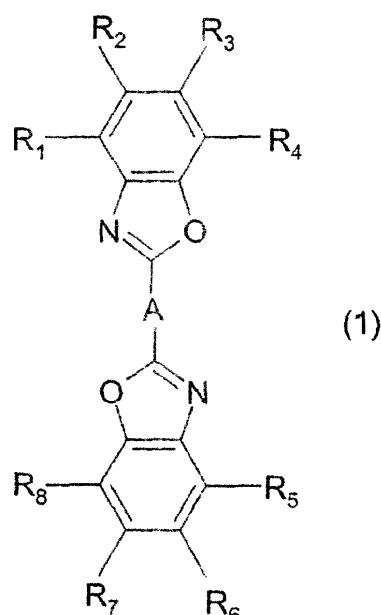
## 【請求項 1】

脂肪族および／または芳香族ポリカルボン酸とポリオールとをエステル化することによって蛍光増白ポリエステルを製造する方法において、エステル化をその構造に1つまたは複数の鎖状エチレン性二重結合が存在しない蛍光増白剤の存在下に実施することを特徴とする、上記方法。

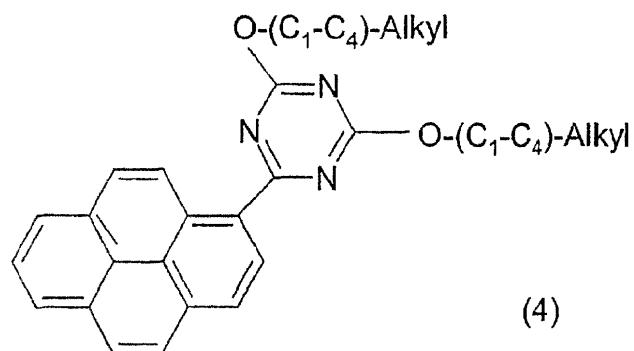
## 【請求項 2】

エステル化式

## 【化 1】



## 【化 2】



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は互いに無関係に水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルまたは式-COO

10

20

30

40

50

$R_9$ で表される基であり、その際に $R_9$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたはフェニルを意味するかまたは

$R_1 \sim R_8$ は式- $S O_2 R_{10}$ で表される基であり、その際に $R_{10}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_{10}$ -ヒドロキシアルキルを意味し、

Aはナフチレン、フェニレン、チオフェニレンまたはビフェニレンを意味する。]で表される蛍光増白剤の存在下に実施する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

蛍光増白されたポリエチレングリコールテレフタレートを製造する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

脂肪族および/または芳香族ポリカルボン酸がジカルボン酸である請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

ポリオールがジオールである、請求項1~4のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

ポリエステルを製造するために、沢山の方法、例えばジメチルテレフタレート(DMT)とエチレングリコールとから出発する合成法が公知である。この場合には最初に過剰のエチレングリコールでのエステル交換反応においてメタノールが留去され、次いで減圧下に過剰分のグリコールが低減されそして凝縮される。別の重要な方法では遊離のテレフタル酸(TPA)とエチレングリコールとの反応によってポリマーが製造される。この場合には最初に約260の加圧下にテレフタル酸を過剰のエチレングリコールでエステル化そして次にエチレングリコールの過剰分を減圧下に除きそして反応混合物が凝縮される。ポリエステル物質を製造するために循環法も公知である。ポリエステルの容量的に多い用途分野はポリエステル繊維の製造および食品用容器としての用途、例えば瓶の形状およびあらゆる種類のフィルムの形状での用途がある。

【0002】

蛍光増白剤はその化学的安定性次第で増白されたポリマーエステルを製造するために色々な時点でポリマーに添加される。それ故に繊維メーカーの大部分は蛍光増白剤を重縮合段階で有効物質としてまたはマスターバッチとしてポリエステル材料に添加される。エステル交換段階に蛍光増白剤を添加することも公知である。既にエステル化段階で分解することなく使用することができる蛍光増白剤を用いることは一般に公知ではない。これらの熱安定性および酸安定性のある蛍光増白剤は一方においては生成物の性質の再現性およびその設計性を高め、もう一方においては、有効物質を後で適用するために複雑なロック・システム(lock systems)は避けられるので、該蛍光増白剤は工業的に著しく容易に適用できる。熱安定性かつ酸安定性の蛍光増白剤の回収方法が特に有益である。

【0003】

ポリエステルのための工業的に重要な蛍光増白剤は、種々の置換基を有していてもよい基本構造2,2'-(1,2-エチレンジイル-4,1-フェニレン)-ビスベンゾキサゾールをベースとしている。この蛍光増白剤はグリコールに分散した分散物の状態でポリエステルの製造の際にDMTとグリコールとのエステル交換の段階で使用することが可能である。これに対して、TPAをグリコールで直接的にエステル化する場合には、この種の物質を使用することができない。何故ならば酸の存在下に化学分解するためにその有効性が著しく限定されるからである。従ってこの種の蛍光増白剤は殆ど完全にまたは完全にエステル化した後でしか使用できない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者は驚くべきことに、これらの問題が、その構造に1つまたは複数の鎖状エチレン

10

20

30

40

50

性二重結合が存在しない蛍光増白剤を使用することによって解決されることを見出した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の対象は、脂肪族および／または芳香族ポリカルボン酸、特にジカルボン酸とポリオール、特にジオールとをエステル化することによって蛍光増白されたポリエステルを製造する方法において、エステル化をその構造に1つまたは複数の鎖状エチレン性二重結合が存在しない蛍光増白剤の存在下に実施することを特徴とする上記方法である。

【0006】

ポリエステルを製造するためには、例えば一般にポリエステルを製造する場合に使用される様なあらゆるジカルボン酸と二価または多価アルコールとが適している。例えばテレフタル酸、イソフタル酸、5-スルホフタル酸、ナフタリンジカルボン酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール-1,2、ブチレングリコール-1,4、グリセリン、ペンタエリスリトロトとである。特に有利なポリエステルはポリエチレンテレフタレート(PET)である。

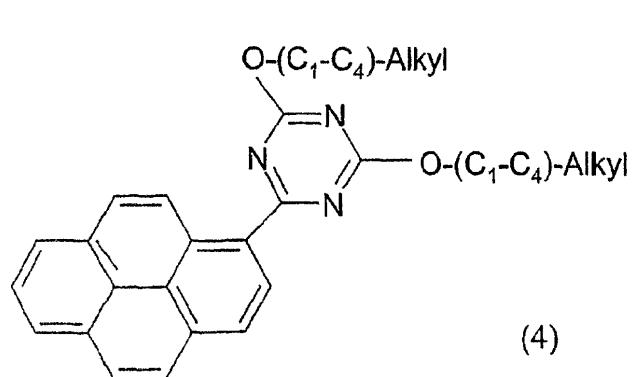
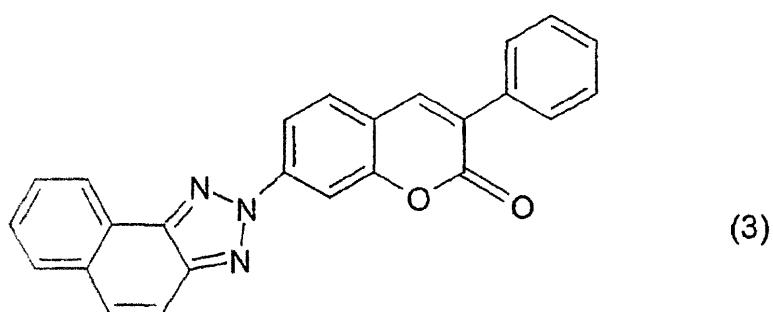
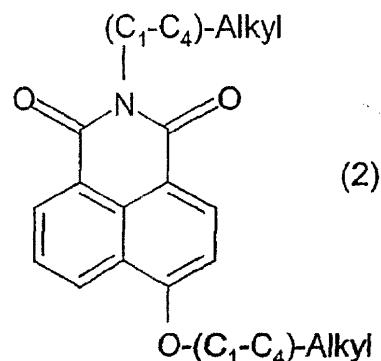
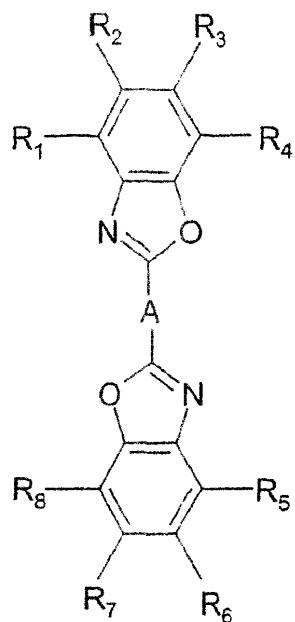
10

【0007】

蛍光増白剤としては、その構造に1つまたは複数の鎖状エチレン性二重結合が存在しない化合物が適する。特に有利な蛍光増白剤は式1～4

【0008】

【化3】



## 【0009】

[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は互いに無関係に水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルまたは式-COO-R<sub>9</sub>で表される基であり、その際にR<sub>9</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルまたはフェニルを意味するかまたは

R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は式-SO<sub>2</sub>R<sub>10</sub>で表される基であり、その際にR<sub>10</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキルまたはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-ヒドロキシアルキルを意味し、

Aはナフチレン、フェニレン、チオフェニレンまたはビフェニレンを意味する。]で表される化合物である。

## 【0010】

蛍光増白剤はエステル化の前に合成段階に供給する。次いでエステル化および縮合を、ボ

10

20

30

40

50

リエステルの製造の場合の通例の公知方法に従って縮合を行う。同様にこの蛍光増白剤はP E Tを再利用するために回収する際にも使用される。この場合、蛍光増白剤をグリコールに添加するのが特に有利である。

【実施例】

【0011】

450 g のグリコールおよび50 g のテレフタル酸中に、0.25 g (500 ppm) の蛍光増白剤を不活性ガス雰囲気で1時間あるいは5時間、260 °C に加熱しそしてこの温度を維持する。サンプルを採取した後にHPLC (添加物) およびUV (重縮合性増白剤) 測定によって構造の化学的破損を測定する。両方の方法を標準に対して補正する。

【0012】

オレフィン二重結合の無い蛍光増白剤の(本発明に従う)例

【0013】

【表1】

蛍光増白剤	オール	温度	圧力	1時間後の 破損率	5時間後の 破損率	分析法
4-メトキ-N-メチル-1,8-ナフタル酸エド	トリグリコール	260 °C	ND	<10%	>25%	HPLC
1,4-ビス(5-第三ガル)-2-ベンジキサザリル)-オフエン	トリグリコール	260 °C	ND	>10%	約20%	HPLC
3-フェニル-7-(1,2-2H-ナフトтриアザリル)クマリン	トリグリコール	260 °C	ND	約30%	40%	HPLC
Hostalux KCB:1,4-ビス-(2-ベンジキサザリル)ナフタリン	トリグリコール	260 °C	ND	<1%	<1%	HPLC
4,4'-ビスベンジキサザリル-1,1-ビフェニル	トリグリコール	260 °C	ND	<1%	<1%	HPLC
1,4-ビス(5-カルボキシメチル)-2-ベンジキサザリル)-ナフタリン	トリグリコール	260 °C	ND	<1%	<1%	UV/Vis (ピエステル)
Hostlux SE:1,4-ビス(5-カルボキシメチル)-2-ベンジキサザリル)-ナフタリン	エチレングリコール	260 °C	4bar	<1%	<1%	UV/Vis
1,4-ビス(5-カルボキシ)-2-ベンジキサザリル)-ナフタリン	エチレングリコール	260 °C	4bar	<1%	<1%	UV/Vis

10

20

30

40

【0014】

オレフィン性二重結合を有する蛍光増白剤の例:

【0015】

【表2】

蛍光増白剤	ジオール	温度	圧力	1時間後の 破損率	5時間後の 破損率	分析法
OB1:2, 2'-(1, 2-エチネジ イルジ-4, 1-フェニレン)-ビス- ベンゾキサゾール	トリグリコール	260 ℃	ND	>80%	>90%	HPLC
4, 4'-(5-ビスカルボキシメチル -2-ベンゾキサゾリル)-スチルベン	トリグリコール	260 ℃	ND	>30%	>85%	UV/VIS
ビス-3, 3'-(1, 2-エチネジイ ルジ-4, 1-フェニレン)-プロベン 酸ジエチルエステル	トリグリコール	260 ℃	ND	>80%	>95%	UV/VIS
4-((3-メチル)-オキシアゾリ ル-1, 2, 4)-4'-ベンゾキサゾ リル)スチルベン	トリグリコール	260 ℃	ND	>95%	-	HPLC
4, 4'-ビス(2-メトキシスチリル )-1, 1'-ビフェニル	トリグリコール	260 ℃	ND	>60%	>80%	HPLC
1, 4-ビス(2-シアノスチル-β -イル)-ベンゾール	トリグリコール	260 ℃	ND	>70%	>90%	HPLC

10

20

30

## 【 0 0 1 6 】

得られた値は、鎖状エチレン二重結合を持たない蛍光増白剤がかかる二重結合を持つ蛍光増白剤に比較して安定していることを示している。

## 【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro		
(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 3. Oktober 2002 (03.10.2002)	PCT	(10) Internationale Veröffentlichungsnummer <b>WO 02/077088 A1</b>
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>1</sup> : C08K 5/00, C08G 63/78	(73) Erfinder: LERCH, Alexander [DE/DE]; Mittelstrasse 7, 63571 Gelnhausen (DE). ZIRKENBACH, Gerhard [DE/DE]; Heimbürgler Allee 3a, 65385 Rüdesheim (DE).	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02956	(74) Anwalt: OTTO, Adalbert; Clariant Service GmbH, Am Unisys-Park 1, 65843 Salzbach (D).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 2002 (16.03.2002)	(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, TR, US.	
(25) Einreichungssprache: Deutsch	(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DL, DK, ES, FL, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).	
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch		
(30) Angaben zur Priorität: 101 14 696.5 23. März 2001 (23.03.2001) DE	(Veröffentlichung: mit internationalem Recherchebericht vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist. Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen)	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (D).	Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.	
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARTINI, Thomas [DE/DE]; Odenwaldstrasse 5, 65779 Kelkheim-Fischbach		

**WO 02/077088****A1**

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF OPTICALLY BRIGHTENED POLYESTER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OPTISCHER AUFGEHELLTEM POLYESTER

(57) Abstract: In the production of polyester from a polyol, preferably a di-alcohol and a polycarboxylic acid, preferably a di-carboxylic acid, an optical brightener is added to the esterification process, the structure of which contains no open-chain ethylenic double bonds and is thus chemically stable with relation to the free acids used.

(57) Zusammenfassung: Bei der Herstellung von Polyester aus einem Polyol, bevorzugt Di-Alkohol, und einer Polycarbonsäure, bevorzugt Dicarbonsäure, wird im Veresterungsprozess ein Optischer Aufheller zugegeben, dessen Struktur frei ist von offenkettigen ethylenischen Doppelbindungen und dadurch chemisch stabil gegenüber der eingesetzten freien Säure ist.

**Beschreibung****Verfahren zur Herstellung von optisch aufgehelltitem Polyester**

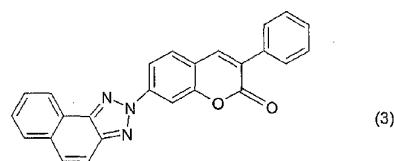
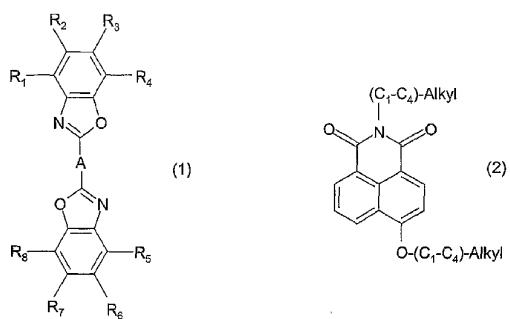
- 5 Zur Herstellung von Polyester sind mehrere Verfahren bekannt, wie z.B. die Synthese ausgehend von Dimethylterephthalat (DMT) und Ethylen glykol. Hierbei wird zunächst in einer Umesterungsreaktion mit einem Überschuss an Ethylen glykol Methanol abdestilliert und anschließend im Vakuum der
- 10 Glykolüberschuss reduziert und kondensiert. In einem weiteren, bedeutendem Verfahren lässt sich das Polymer durch Umsetzung aus freier Terephthalsäure (TPA) und Ethylen glykol herstellen. Hierbei wird zunächst unter Druck bei ca. 260°C die Terephthalsäure mit einem Überschuss an Ethylen glykol verestert und dieser Überschuss anschließend im Vakuum entfernt und die Reaktionsmasse
- 15 kondensiert. Auch sind Recyclatverfahren zur Herstellung von Polyestermaterial bekannt. Volumenmäßig große Anwendungsbiete für Polyester sind die Herstellung von Polyesterfasern und die Anwendung als Nahrungsmittelbehältnis, z.B. in Flaschenform und in Form von Folien aller Art.
- 20 Optische Aufheller werden je nach deren chemischer Beständigkeit zu unterschiedlichen Zeitpunkten zur Herstellung von aufgehelltitem Polyester dem Polymer zugesetzt. Der überwiegende Teil der Faserhersteller setzt daher den Optischen Aufheller als Wirksubstanz in die Polykondensationsstufe oder als Masterbatch zur Polyestermasse hinzu. Auch ist die Zugabe von Optischen
- 25 Aufhellern in die Umesterungsphase bekannt. Generell unbekannt ist die Verwendung von Optischen Aufhellern, die bereits in der Verestierungsphase ohne Zersetzung eingesetzt werden können. Diese thermisch- und säurestabilen Optischen Aufheller erhöhen einerseits die Reproduzierbarkeit und Planbarkeit der Produkteigenschaften und andererseits sind diese technisch erheblich einfacher
- 30 zu applizieren, da aufwendige Schleusensysteme zum nachträglichen Applizieren des Wirkstoffes entfallen. Insbesondere profitieren Recyclatverfahren von thermo- und säurestabilen Optischen Aufhellern.

- Technisch bedeutsame Optische Aufheller für Polyester basieren auf der Grundstruktur 2,2'-(1,2-Ethylenidyl-4,1-phenylen)-bisbenzoxazol, das unterschiedlich substituiert sein kann. So ist es möglich diese Optischen Aufheller in Form einer Dispersion in Glykol bei der Polyesterherstellung auf der Stufe der
- 5 Umesterung von DMT mit Glykol einzusetzen. Bei der direkten Veresterung von TPA mit Glykol dagegen ist es nicht möglich, diese Produktklasse zu verwenden, da in Gegenwart von Säuren infolge chemischer Zersetzung deren Wirkung erheblich eingeschränkt wird. Diese Aufhellerklasse kann damit nur nach nahezu vollendeter oder vollendeter Veresterung appliziert werden. Es wurde nun
- 10 überraschend gefunden, dass sich dieses Problem durch die Verwendung solcher Optischen Aufheller lösen lässt, deren Struktur frei ist von einer oder mehreren offenkettigen ethylenischen Doppelbindungen.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von optisch aufgehelltem Polyester durch Veresterung einer aliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäure, bevorzugt Dicarbonsäure, und einem Polyol, bevorzugt Diol, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung in Gegenwart eines Optischen Aufhellers durchführt, dessen Struktur frei ist von einer oder mehreren offenkettigen ethylenischen Doppelbindung.
- 20 Zur Herstellung des Polyesters eignen sich alle Dicarbonsäuren und zwei- oder mehrwertigen Alkohole, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Polyestern eingesetzt werden, wie zum Beispiel Terephthalsäure, Isophthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und Ethylenglykol,
- 25 Propylenglykol, Butylenglykol-1,2, Butylenglykol-1,4, Glycerin, Pentaerythrit. Bevorzugter Polyester ist Polyethylenterephthalat (PET).
- Als optische Aufheller kommen solche Produkte in Frage, deren Struktur frei ist von einer oder mehreren offenkettigen ethylenischen Doppelbindungen.
- 30 Bevorzugte Optische Aufheller sind Verbindungen der Formeln 1 bis 4

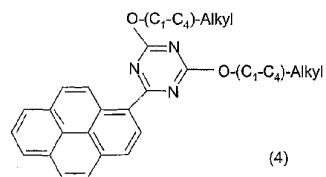
WO 02/077088

PCT/EP02/02956

3



5



worin

- R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Gruppen der  
10 Formel -COOR<sub>9</sub> stehen, wobei R<sub>9</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Phenyl bedeutet,  
oder

R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> für eine Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>R<sub>10</sub> stehen, wobei R<sub>10</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl bedeutet, und  
A. Naphthylen, Phenyle, Thiophenyle oder Biphenyle bedeutet.

- 5 Die Optischen Aufheller werden vor der Veresterung der Synthese zugeführt.  
Anschließend erfolgt die Veresterung und die Kondensation nach den bei der Herstellung von Polyester üblichen und bekannten Verfahren: In gleicher Weise lassen sich diese Optischen Aufheller auch bei Recyclatverfahren zur Wiederverwertung von PET einsetzen, wobei bevorzugt der Optische Aufheller
- 10 dem Glykol zugegeben wird.

#### Beispiele

- In 450 g Glykol und 50 g Terephthalsäure wurden 0,25 g (500 ppm) des Optischen
- 15 Aufhellers unter Inertgasatmosphäre 1 Stunde bzw. 5 Stunden auf 260°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach Probennahme wurde durch HPLC-(Additiv) und UV-(einkondensierbarer Aufheller) Messungen der chem. Abbau der Strukturen bestimmt. Beide Methoden sind gegen Standards geeicht.
- 20 Beispiele für optische Aufheller ohne olefinische Doppelbindungen  
(erfindungsgemäß)

Aufheller	Diol	Temperatur	Druck	Abbau nach 1 h	Abbau nach 5 h	Analysenmethode
4-Methoxy-N-methyl-1,8-naphthalsäureimid	Triglykol	260°C	ND	< 10 %	> 25 %	HPLC
1,4-Bis((5-tert. butyl)-2-benzoxazolyl)-thiophen	Triglykol	260°C	ND	> 10 %	ca. 20%	HPLC
3-Phenyl-7-(1,2-2H-naphthoflazoly)coumerin	Triglykol	260°C	ND	ca. 30%	40 %	HPLC
Hostalux KCB: 1,4-Bis-(2-benzoxazolyl)-naphthalin	Triglykol	260°C	ND	< 1 %	< 1 %	HPLC
4,4'-Bisbenzoxazolyl-1,1-biphenyl	Triglykol	260°C	ND	< 1 %	< 1 %	HPLC
1,4-Bis((5-carboxymethyl)-2-benzoxazolyl)-naphthalin	Triglykol	260°C	ND	< 1 %	< 1 %	UV/Vis (Blester)

Aufheller	Diol	Temperatur	Druck	Abbau nach 1 h	Abbau nach 5 h	Analysenmethode
Hostiflux SE: 1,4-Bis((5-carboxymethyl)-2-benzoxazolyl)-naphthalin	Ethylen-glykol	260°C	4 bar	< 1 %	< 1 %	UV/VIS
1,4-Bis((5-carboxy)-2-benzoxazolyl)-naphthalin	Ethylen-glykol	260°C	4 bar	< 1 %	< 1 %	UV/VIS

## Beispiele für olefinische Doppelbindungen enthaltende Optische Aufheller

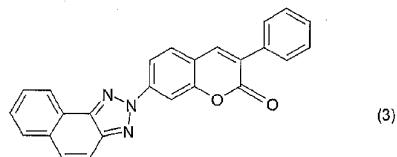
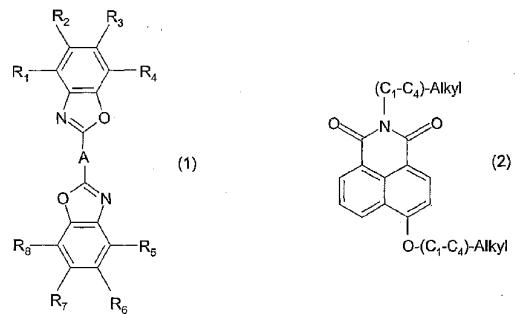
Aufheller	Diol	Temperatur	Druck	Abbau nach 1 h	Abbau nach 5 h	Analysenmethode
OB 1: 2,2'-(1,2-ethenediyli)-4,1-phenylen)-bisbenzoxazol	Triglykol	260°C	ND	> 80 %	> 90 %	HPLC
4,4'-Bis(5-Biscarboxymethyl-2-benzoxazolyl)-stilben	Triglykol	260°C	ND	> 30 %	> 85 %	UV/VIS
Bis-3,3'-(1,2-ethenediyli)-4,1-phenylen)-propen-säurediethylester	Triglykol	260°C	ND	> 80 %	> 95 %	UV/VIS
4-((3-methyl)-oxadiazolyl-1,2,4)-4'-(benzoxazolyl)-stilben	Triglykol	260°C	ND	> 95 %	-	HPLC
4,4'-Bis(2-methoxystyryl)-1,1'-biphenyl	Triglykol	260°C	ND	> 60 %	> 80 %	HPLC
1,4-Bis(-2-Cyanosty-β-yl)-benzol	Triglykol	260°C	ND	> 70 %	> 90 %	UV/VIS

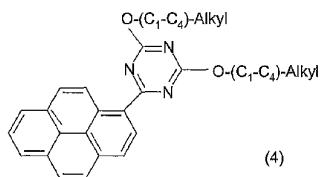
5

Die erhaltenen Werte zeigen deutlich, dass Optische Aufheller ohne offenkettige ethylenische Doppelbindung stabiler sind im Vergleich zu Optischen Aufhellern, die eine solche Doppelbindung enthalten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von optisch aufgehelltem Polyester durch  
Veresterung einer aliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäure und  
5 einem Polyol, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung in Gegenwart  
eines Optischen Aufhellers durchführt, dessen Struktur frei ist von einer oder  
mehreren offenkettigen ethylenischen Doppelbindungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die  
10 Veresterung in Gegenwart eines Optischen Aufhellers der Formeln





durchführt, worin

5 R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Gruppen der  
Formel -COOR<sub>9</sub> stehen, wobei R<sub>9</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Phenyl bedeutet,  
oder

10 R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> für eine Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>R<sub>10</sub> stehen, wobei R<sub>10</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-  
C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl bedeutet, und

A Naphthylen, Phenylen, Thiophenylen oder Biphenylen bedeutet.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man  
optisch aufgeheiltes Polyethylenglykolterephthalat herstellt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass es sich bei der aliphatischen und/oder aromatischen  
Polycarbonsäure um eine Dicarbonsäure handelt.

20 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polylol um ein Diol handelt.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/02956
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K/00 C08G63/78		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 542 669 A (CHIMIE IND SA SOC NOUVEAU); CIBA GEIGY AG (CH) 19 May 1993 (1993-05-19) page 4, line 18 - line 54; claims 1-13	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document not published on or after the international filing date		
*L* document which may prove useful for priority claim(s) or which purports to establish the publication date of another citation or other special reason has specified		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
*Y* document of particular relevance; the claimed invention can be considered novel and can be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
*8* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  9 July 2002	Date of mailing of the international search report  24/07/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Decocker, L	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 02/02956

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0542669	A 19-05-1993	EP 0542669 A1 AU 666878 B2 AU 2742092 A CA 2081954 A1 JP 3281656 B2 JP 5320416 A KR 241873 B1 US 5989453 A DE 69219074 D1 DE 69219074 T2 DK 542669 T3 ES 2101826 T3 KR 259026 B1	19-05-1993 29-02-1996 06-05-1993 05-05-1993 13-05-2002 03-12-1993 15-03-2000 23-11-1999 22-05-1997 30-10-1997 20-10-1997 16-07-1997 15-06-2000

Form PCTISA/02/0 (patent family annex) (July 1995)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		
		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/02956
<b>A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08K5/00 C08S63/78		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBAEDE</b> Rechenerichtete Mindestpräzision (Klassifizierungssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C08K C08G		
Rechenerichtete aber nicht zum Mindestpräzision gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchzüge)		
EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGEBEHENDE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 542 669 A (CHIMIE IND SA SOC NOUVEAUX PRODUITS); CIBA GEIGY AG (CH) 19. Mai 1993 (1993-05-19) Seite 4, Zeile 18 - Zeile 54; Ansprüche 1-13 -----	1-5
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* Veröffentlichung, die vor dem Internationalem Anmeldedatum veröffentlicht wurde, aber nicht nach dem Internationalem Anmeldedatum veröffentlicht werden soll</p> <p>*U* Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, z.B. durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen Veröffentlichung, die eine bessere Erfindung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (viele Ausführungen)</p> <p>*C* Veröffentlichung, die sich auf eine mögliche Offenbarung in einer Ausstellung, ohne Ausstellung oder anderen Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalem Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Abschlussdatum des Internationalen Recherchenberichts
9. Juli 2002		24/07/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Belgische Patentbehörde, P.B. 5818 Patentban 2 NL - 2820 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bewilligter Bediensteter  Decocker, L

Formblatt PCT/ISA2/10 (Batt 2) (Juli 1992)

**INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen:  
**PCT/EP 02/02956**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0542669	A 19-05-1993	EP 0542669 A1 AU 666878 B2 AU 2742092 A CA 2081954 A1 JP 3281656 B2 JP 5320416 A KR 241873 B1 US 5989453 A DE 69219074 D1 DE 69219074 T2 DK 542669 T3 ES 2101826 T3 KR 259026 B1	19-05-1993 29-02-1996 06-05-1993 05-05-1993 13-05-2002 03-12-1993 15-03-2000 23-11-1999 22-05-1997 30-10-1997 20-10-1997 16-07-1997 15-06-2000

Fernmeldeamt PCT/EP/2002 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

---

フロントページの続き

(72)発明者 マルティーニ・トーマス  
　　ドイツ連邦共和国、ケルクハイム - フィッシュバッハ、オーデンヴァルトストラーセ 5

(72)発明者 レルヒ・アレクサンダー  
　　ドイツ連邦共和国、ゲルンハウゼン、ミッテルストラーセ 7

(72)発明者 ツイルケンバッハ・ゲアハルト  
　　ドイツ連邦共和国、リューデスハイム、ハイムビュルガー・アレ 3 アー

F ターム(参考) 4J002 CF031 CF041 CF051 FD096 FD206  
　　4J029 AA03 AB04 AB07 AD10 AE02 BA03 CB06A HA01 HB01 JC223  
　　JC253 JC283 JD05 KB04 KB17 KE03