

(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.⁷

C08G 63/78

C08G 63/16

C08K 5/00

C08L 67/02

F I

C08G 63/78

C08G 63/16

C08K 5/00

C08L 67/02

テーマコード (参考)

4J002

4J029

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
(86) (22) 出願日	平成14年3月16日 (2002.3.16)		クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月19日 (2003.9.19)		シユレンクテル・ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/002956		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
(87) 国際公開番号	W02002/077088		ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
(87) 国際公開日	平成14年10月3日 (2002.10.3)		ラーセ、50
(31) 優先権主張番号	101 14 696.5	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成13年3月23日 (2001.3.23)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100092244
(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		弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

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を実施することによって解決される。

【特許請求の範囲】

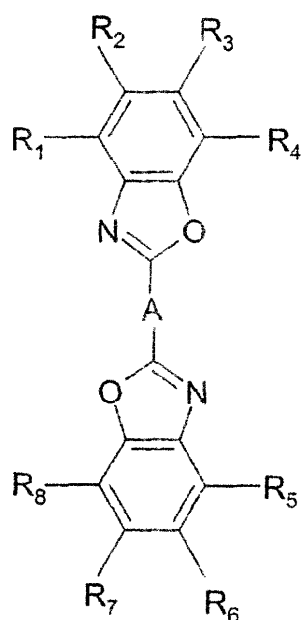
【請求項 1】

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を実施することを特徴とする、上記方法。

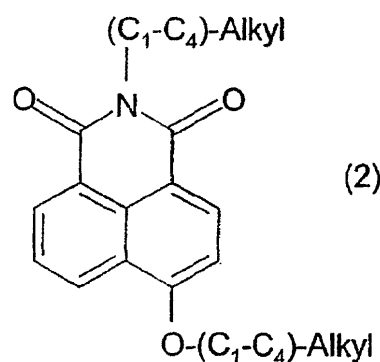
【請求項 2】

エステル化を式

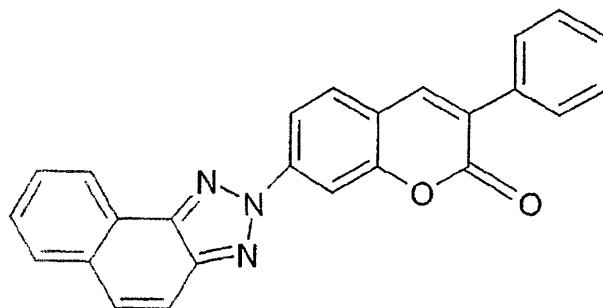
【化 1】



(1)

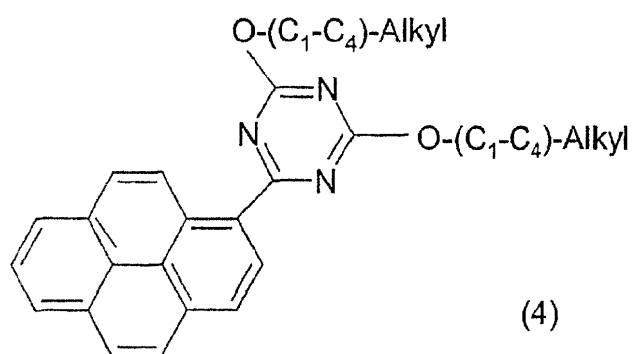


(2)



(3)

【化 2】



(4)

〔式中、 $R_1 \sim R_8$ は互いに無関係に水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ - 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 - SO_2R_{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を実施する、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し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、例えばビン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。熱安定性で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を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の製造する場合に使用されるよう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、ペンタエリスリトールとである。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。

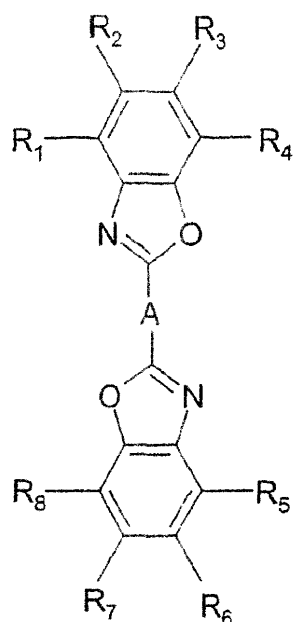
10

【0007】

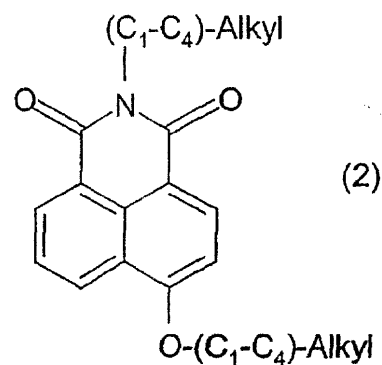
蛍光増白剤としては、その構造に1つまたは複数の鎖状エチレン性二重結合が存在しない化合物が適する。特に有利な蛍光増白剤は式1～4

【0008】

【化3】

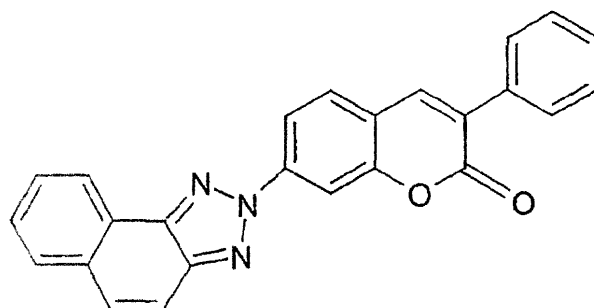


(1)



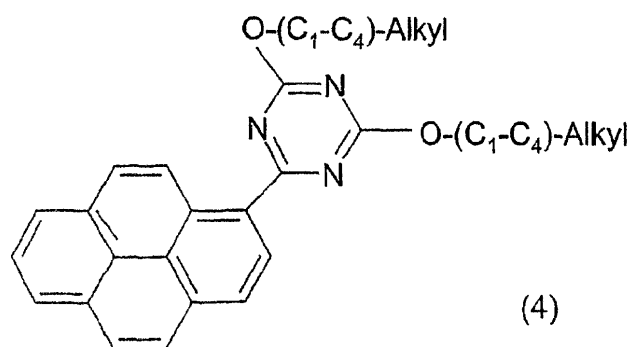
(2)

10



(3)

20



(4)

30

40

【 0 0 0 9 】

[式中、 $R_1 \sim R_8$ は互いに無関係に水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは式 - C O O 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 O₂ 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ピフェニレンを意味する。]

で表される化合物である。

【 0 0 1 0 】

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、ポ

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PET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中で1時間あるいは5時間、260℃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	ソール	温度	圧力	1 時間後の 破損率	5 時間後の 破損率	分析法
4-メトキシ-N-メチル-1, 8- ナフタル酸イミド	トリグリコール	260 ℃	ND	<10%	>25%	HPLC
1, 4-ビス(5- 第三ブチル -2-ベンゾキザゾリル)-チオフェン	トリグリコール	260 ℃	ND	>10%	約20%	HPLC
3-フェニル-7-(1, 2-2H- ナフトリアゾリル)クマリン	トリグリコール	260 ℃	ND	約30%	40%	HPLC
Hostalux KCB:1, 4-ビス -(2-ベンゾキザゾリル)ナフタリ ン	トリグリコール	260 ℃	ND	< 1%	< 1%	HPLC
4, 4'-ビスベンゾキザゾリル-1, 1-ビフェニル	トリグリコール	260 ℃	ND	< 1%	< 1%	HPLC
1, 4-ビス(5-カルボキシメチル) -2-ベンゾキザゾリル)-ナフタリン	トリグリコール	260 ℃	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-ベンゾ キザゾリル)-ナフタリン	エチレングリコー ル	260 ℃	4bar	< 1%	< 1%	UV/Vis
1, 4-ビス(5-カルボキシ)-2- ベンゾキザゾリル)-ナフタリン	エチレングリコー ル	260 ℃	4bar	< 1%	< 1%	UV/Vis

10

20

30

40

【 0 0 1 4 】

オレフィン性二重結合を有する蛍光増白剤の例:

【 0 0 1 5 】

【 表 2 】

蛍光増白剤	シオール	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-エテネジ 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-エテネジイ 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)-オキサジアゾリ ル-1, 2, 4)-4'-ベンゾキサザ 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ゝ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
WO 02/077088 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08K 5/00,
C08G 63/78

(DI): LERCH, Alexander [DE/DE]; Mittelstrasse 7,
63571 Gelnhausen (DE). ZIRKENBACH, Gerhard
[DE/DE]; Heimbürger Allee 3a, 65385 Rüdelsheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02956

(74) Anwalt: OTTO, Adalbert; Clariant Service GmbH, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DI).

(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,
BL, CH, CY, DK, ES, FI, 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

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchenbericht
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]; Brühningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DI).

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-Höschbach



WO 02/077088 A1

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

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OPTISCH AUFGEHIELTEM 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.

WO 02/077088

PCT/EP02/02956

1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von optisch aufgehelltem Polyester

5

Zur Herstellung von Polyester sind mehrere Verfahren bekannt, wie z.B. die Synthese ausgehend von Dimethylterephthalat (DMT) und Ethylenglykol. Hierbei wird zunächst in einer Umesterungsreaktion mit einem Überschuss an Ethylenglykol 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 Ethylenglykol herstellen. Hierbei wird zunächst unter Druck bei ca. 260°C die Terephthalsäure mit einem Überschuss an Ethylenglykol verestert und dieser Überschuss anschließend im Vakuum entfernt und die Reaktionsmasse
- 15 kondensiert. Auch sind Recyclatverfahren zur Herstellung von Polyester material bekannt. Volumenmäßig große Anwendungsgebiete für Polyester sind die Herstellung von Polyesterfasern und die Anwendung als Nahrungsmittelbehälter, 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 aufgehelltem Polyester dem Polymer zugesetzt. Der überwiegende Teil der Faserhersteller setzt daher den Optischen Aufheller als Wirksubstanz in die Polykondensationsstufe oder als Masterbatch zur Polyesterform 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 Veresterungsphase 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.

WO 02/077088

PCT/EP02/02956

2

Technisch bedeutsame Optische Aufheller für Polyester basieren auf der Grundstruktur 2,2'-(1,2-Ethylendiyl-4,4'-phenyl)-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 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 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.

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.

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, Propylenglykol, Butylenglykol-1,2, Butylenglykol-1,4, Glycerin, Pentaerythrit. Bevorzugter Polyester ist Polyethylenterephthalat (PET).

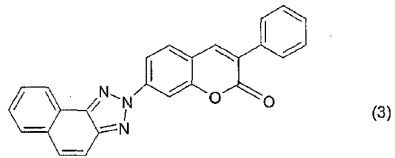
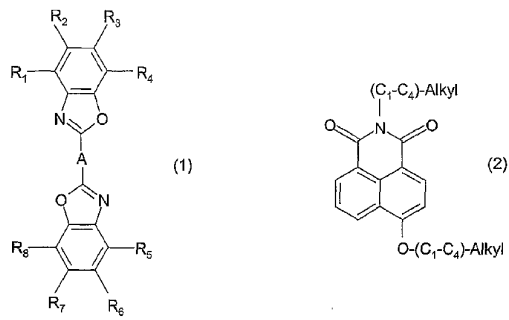
Als optische Aufheller kommen solche Produkte in Frage, deren Struktur frei ist von einer oder mehreren offenkettigen ethylenischen Doppelbindungen.

Bevorzugte Optische Aufheller sind Verbindungen der Formeln 1 bis 4

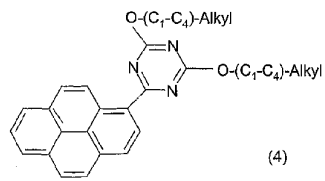
WO 02/077088

PCT/EP02/02956

3



5



worin

R₁ bis R₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder Gruppen der
 10 Formel -COOR₉ stehen, wobei R₉ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder Phenyl bedeutet,
 oder

WO 02/077088

PCT/EP02/02956

4

R_1 bis R_8 für eine Gruppe der Formel $-SO_2R_{10}$ stehen, wobei R_{10} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_1 - C_{10} -Hydroxyalkyl bedeutet, und

A Naphthylen, Phenylen, Thiophenylen oder Biphenylen 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-naphtholtriazolyl)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 (Biester)

WO 02/077088

5

PCT/EP02/02956

Aufheller	Diol	Temperatur	Druck	Abbau nach 1 h	Abbau nach 5 h	Analysen- methode
Hostlux 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	Analysen- methode
OB 1: 2,2'-(1,2-ethenediyl)-4,1-phenylen)-bisbenzoxazol	Triglykol	260°C	ND	> 80 %	> 90 %	HPLC
4,4'-Bis(5-Bis(carboxymethyl)-2-benzoxazolyl)-stilben	Triglykol	260°C	ND	> 30 %	> 85 %	UV/VIS
Bis-3,3'-(1,2-ethenediyl)-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-Cyanostyr-beta-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.

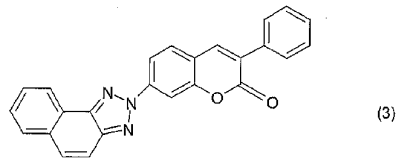
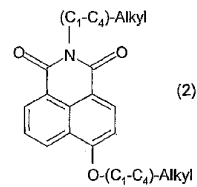
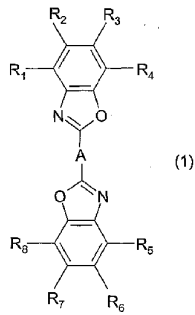
WO 02/077088

PCT/EP02/02956

6

Patentansprüche

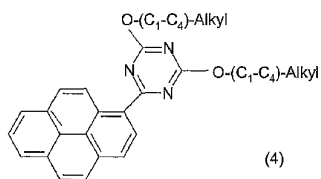
1. Verfahren zur Herstellung von optisch aufgehelltem Polyester durch Veresterung einer aliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäure und
 5 einem Polyol, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung in Gegenwart eines Optischen Aufhellers durchführt, dessen Struktur frei ist von einer oder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



WO 02/077088

PCT/EP02/02956

7



durchführt, worin

- 5 R_1 bis R_8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder Gruppen der Formel $-COOR_9$ stehen, wobei R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder Phenyl bedeutet, oder

- R_1 bis R_8 für eine Gruppe der Formel $-SO_2R_{10}$ stehen, wobei R_{10} Wasserstoff, C_1 -
10 C_{10} -Alkyl oder C_1 - C_{10} -Hydroxyalkyl bedeutet, und

A Naphthylen, Phenylen, Thiophenylen oder Biphenylen bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man
15 optisch aufgehelltes Polyethylenglykoterephthalat 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 Polyol 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 C08K5/00 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 NOUV ; 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 but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as 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 cannot 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 July 2002		24/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2201 MV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Decocker, L

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 19-05-1993
		AU 666878 B2 29-02-1996	
		AU 2742092 A 06-05-1993	
		CA 2081954 A1 05-05-1993	
		JP 3281656 B2 13-05-2002	
		JP 5320416 A 03-12-1993	
		KR 241873 B1 15-03-2000	
		US 5989453 A 23-11-1999	
		DE 69219074 D1 22-05-1997	
		DE 69219074 T2 30-10-1997	
		DK 542669 T3 20-10-1997	
		ES 2101826 T3 16-07-1997	
		KR 259026 B1 15-06-2000	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Abkürzungszeichen PCT/EP 02/02956
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K5/00 C08G63/78		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstufe (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstufe gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die Recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchwörter) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	EP 0 542 669 A (CHIMIE IND SA SOC NOUV ;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		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (evtl. ausgefüllt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Juli 2002		24/07/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3200, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Bewilligter Bediensteter Decocker, L

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (Juli 1999)

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT				Internationales Anmeldezeichen	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören				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	19-05-1993		
		AU 666878 B2	29-02-1996		
		AU 2742092 A	06-05-1993		
		CA 2081954 A1	05-05-1993		
		JP 3281656 B2	13-05-2002		
		JP 5320416 A	03-12-1993		
		KR 241873 B1	15-03-2000		
		US 5989453 A	23-11-1999		
		DE 69219074 D1	22-05-1997		
		DE 69219074 T2	30-10-1997		
		DK 542669 T3	20-10-1997		
		ES 2101826 T3	16-07-1997		
		KR 259026 B1	15-06-2000		

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、ゲルンハオゼン、ミッテルストラーセ 7
- (72)発明者 ツィルケンバッハ・ゲアハルト
ドイツ連邦共和国、リュースハイム、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