

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5678084号  
(P5678084)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 63/181 (2006. 01)  
C O 8 G 63/688 (2006. 01)  
C 1 1 D 3/37 (2006. 01)  
C 1 1 D 17/08 (2006. 01)

C O 8 G 63/181  
C O 8 G 63/688  
C 1 1 D 3/37  
C 1 1 D 17/08

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-540311 (P2012-540311)  
(86) (22) 出願日 平成22年11月24日 (2010. 11. 24)  
(65) 公表番号 特表2013-512287 (P2013-512287A)  
(43) 公表日 平成25年4月11日 (2013. 4. 11)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP2010/007124  
(87) 国際公開番号 W02011/063944  
(87) 国際公開日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)  
審査請求日 平成25年9月19日 (2013. 9. 19)  
(31) 優先権主張番号 102009056127. 7  
(32) 優先日 平成21年11月27日 (2009. 11. 27)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 398056207  
クラリアント・ファイナンス・（ビーブイ  
アイ）・リミテッド  
イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、  
ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、  
シトコ ビルディング（番地なし）  
(74) 代理人 100069556  
弁理士 江崎 光史  
(74) 代理人 100111486  
弁理士 鍛冶澤 實  
(74) 代理人 100139527  
弁理士 上西 克礼  
(74) 代理人 100164781  
弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

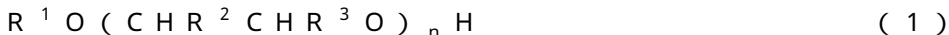
(54) 【発明の名称】 灰色化防止 (vergrauungsinhibierender) 効果および高い溶液安定性を有するソイルリリースポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の成分：

- a) 1 種またはそれ以上のスルホ基不含芳香族ジカルボン酸、および / またはそれらの塩、  
および / またはそれらの無水物、および / またはそれらのエステル、  
b) 場合により、1 種またはそれ以上のスルホ基含有ジカルボン酸、それらの塩、および / またはそれらの無水物、および / またはそれらのエステル、  
c) 1, 2 - プロピレングリコール、  
d) エチレングリコール、  
e) 式 ( 1 )



[ 式中、

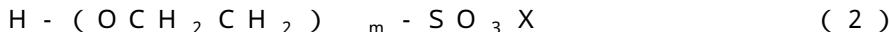
$R^1$  は、1 ~ 22 個の C 原子を有する直鎖状または分岐状の飽和または不飽和アルキル基であり、

$R^2$  および  $R^3$  は、互いに独立して、水素、または 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして

$n$  は 1 ~ 50 の数である ]

で表される 1 種またはそれ以上の化合物、

f) 場合により、式 ( 2 )



[ 式中、

m は 1 ~ 10 の数であり、そして

X は、水素またはアルカリ金属イオンである ]

で表される 1 種またはそれ以上の化合物、および

g ) 場合により、1 種またはそれ以上の架橋性多官能化合物、

の重合により得ることができ、ここで、成分 b ) または f ) の少なくとも 1 つが存在することを条件とし、そして、成分 c ) の 1 , 2 - プロピレングリコールと d ) エチレングリコールとのモル比が、2 . 0 ~ 8 . 0 であることを条件とする、ポリエステル。

【請求項 2】

1 , 2 - プロピレングリコール : エチレングリコールのモル比が、2 . 7 ~ 5 . 0 であることを特徴とする、請求項 1 記載のポリエステル。

10

【請求項 3】

1 モルの成分 a ) を基準として以下のモル比にある成分 a ) ~ g ) の重合により得ることができる、請求項 1 または 2 に記載のポリエステル :

0 ~ 4 モルの成分 b )、

合計で 0 . 1 ~ 4 モルの成分 c ) + d )、

0 . 1 ~ 4 モルの成分 e )、

0 ~ 4 モルの成分 f )、

0 ~ 0 . 2 モルの成分 g )。

【請求項 4】

20

1 モルの成分 a ) を基準として以下のモル比にある成分 a ) ~ g ) の重合により得ることができる、請求項 1 または 2 に記載のポリエステル :

0 . 1 ~ 2 モルの成分 b )、

合計で 0 . 5 ~ 4 モルの成分 c ) + d )、

0 . 1 ~ 4 モルの成分 e )、

0 モルの成分 f )、

0 モルの成分 g )。

【請求項 5】

成分 a ) が、テレフタル酸、テレフタル酸の C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキルエステル、イソフタル酸およびイソフタル酸の C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキルエステルの群からの化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のポリエステル。

30

【請求項 6】

成分 b ) が、5 - スルホイソフタル酸、5 - スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩、5 - スルホイソフタル酸ジ ( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> ) アルキルエステルおよび 5 - スルホイソフタル酸ジ ( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> ) アルキルエステルのアルカリ金属塩の群からの化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のポリエステル。

【請求項 7】

成分 e ) が、式 ( 1 a )



[ 式中、n = 2 ~ 10 である ]

40

で表されるポリエチレングリコールモノメチルエーテルであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載のポリエステル。

【請求項 8】

成分 a ) ~ g ) の縮重合により、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のポリエステルを製造する方法。

【請求項 9】

洗剤もしくは洗浄剤における、繊維柔軟剤における、または、繊維ケア剤もしくは繊維用仕上げ剤における、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のポリエステルの使用。

【請求項 10】

ソイルリリースポリマーとしての請求項 9 記載の使用。

50

**【請求項 1 1】**

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の 1 種またはそれ以上のポリエステルを含む、固体の洗剤または洗淨剤。

**【請求項 1 2】**

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の 1 種またはそれ以上のポリエステルを含む、液体の洗剤または洗淨剤。

**【請求項 1 3】**

洗剤または洗淨剤の全重量を基準として、0.1 ~ 10 重量%のポリエステルを含む、請求項 1 1 または 1 2 に記載の洗剤または洗淨剤。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、非常に良好な水溶性、高い加水分解安定性および優れた溶液安定性を特徴とする、固体形態にあるソイルリリースポリマー (= S R P ) に関する。

**【背景技術】****【0002】**

繊維製品からの汚れの乖離の改善のための、再汚染の減少のための、機械的負荷における繊維の保護のための、および織物に防しわ効果を施すための、洗剤におけるポリエステルの使用は公知である。多くのポリエステルタイプ、およびそれらの洗剤および洗淨剤における使用が特許文献に記載されている。

20

**【0003】**

特許文献 1 では、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、または高いエチレングリコール含量を有するそれらの混合物、少なくとも 10 個のグリコール単位を有し、短鎖アルキル基、特にメチル基で一方の末端がキャップされているポリエチレングリコール、ジカルボン酸または - エステル、および場合によりスルホン化芳香族ジカルボン酸のアルカリ金属塩からなるポリエステルが特許請求されている。

**【0004】**

特許文献 2 には、モノマーエチレングリコール、200 ~ 1000 g / mol の分子量を有するポリエチレングリコール、芳香族ジカルボン酸およびスルホン化芳香族ジカルボン酸のアルカリ金属塩から、および場合により少量の脂肪族ジカルボン酸、例えばグルタル酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸および 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸から製造される、2000 ~ 10000 g / mol の範囲の分子量を有するポリエステルが記載されており、ポリエステル織物またはポリエステル - 綿混合織物において、その防しわ効果およびソイルリリース作用がもたらされる。

30

**【0005】**

特許文献 3 には、テレフタレート単位およびスルホ基含有末端基、特にスルホエトキシ化末端基  $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  を有するポリエステルが開示されており、その洗剤および柔軟剤における使用が記載されている。

**【0006】**

40

特許文献 4 には、(メタ)アリルアルコール、アルキレンオキシド、アリアルジカルボン酸および  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  グリコールの共重合、および後続のスルホン化により得られる、スルホ基含有末端基を有するポリエステルが記載されている。

**【0007】**

特許文献 5 では、ジ - もしくはポリヒドロキシスルホネート、テレフタレート - および 1, 2 - オキシアルキレンオキシ単位からなる分岐状の骨格を有し、非イオン性またはアニオン性の末端基を有する、S R P としてのポリエステルが特許請求されている。

**【0008】**

特許文献 6 では、スルホン化されたポリエトキシ / プロポキシ末端基を有するソイルリリースポリマーは結晶化しやすいため、ソイルリリース効果が減少してしまうことが説明

50

されている。

【 0 0 0 9 】

特許文献 7 および特許文献 8 には、テレフタル酸、スルホイソフタル酸および（ポリ）アルキレングリコール（ 1 . 7 より小さいプロピレングリコール / エチレングリコールモル比を有する）からなる S R P が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】米国特許第 4 , 7 0 2 , 8 5 7 号

【特許文献 2】米国特許第 4 , 4 2 7 , 5 5 7 号

【特許文献 3】米国特許第 4 , 7 2 1 , 5 8 0 号

【特許文献 4】米国特許第 4 , 9 6 8 , 4 5 1 号

【特許文献 5】米国特許第 5 , 6 9 1 , 2 9 8 号

【特許文献 6】米国特許第 5 , 4 1 5 , 8 0 7 号

【特許文献 7】欧州特許出願公開第 1 9 6 6 2 7 3 号明細書

【特許文献 8】国際公開第 2 0 0 8 / 1 1 0 3 1 8 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、繊維に対して良好な灰色化防止効果を示し、易流動形態（*riese l f a e h i g e r F o r m*）の顆粒として提供することができ、水に対して良好な溶解性を有し、加水分解安定性であり、そして溶解した形態で、より長い保管においても十分に流動性のコンシステンシーを維持する S R P を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

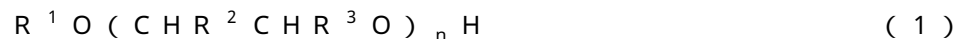
【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、所定のプロピレングリコール / エチレングリコール（ P G / E G ）比を有する以下のスルホ基含有ポリエステルが、本発明の課題を解決することが見出された。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は、以下：

- a ) 1 種またはそれ以上のスルホ基不含芳香族ジカルボン酸、および / またはそれらの塩、および / またはそれらの無水物、および / またはそれらのエステル、
- b ) 場合により、1 種またはそれ以上のスルホ基含有ジカルボン酸、それらの塩、および / またはそれらの無水物、および / またはそれらのエステル、
- c ) 1 , 2 - プロピレングリコール、
- d ) エチレングリコール、
- e ) 式 ( 1 )



[ 式中、

$R^1$  は、1 ~ 2 2 個の C 原子を有する直鎖状または分岐状の飽和または不飽和アルキル基、好ましくは  $C_1 - C_4$  - アルキル、特にメチルであり、

$R^2$  および  $R^3$  は、互いに独立して、水素、または 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは水素および / またはメチルであり、そして

$n$  は 1 ~ 5 0 の数、好ましくは 2 ~ 1 0 である ]

で表される 1 種またはそれ以上の化合物、

f ) 場合により、式 ( 2 )



[ 式中、

$m$  は 1 ~ 1 0 の数であり、そして

$X$  は、水素またはアルカリ金属イオンである ]

10

20

30

40

50

で表される 1 種またはそれ以上の化合物、および  
g) 場合により、1 種またはそれ以上の架橋性多官能化合物、  
から選択される成分の重合により得ることができ、ここで、成分 b) または f) の少なくとも 1 つが存在することを条件とし、そして、成分 c) の 1, 2 - プロピレングリコールと d) エチレングリコールとのモル比が、1.70 以上であることを条件とする、ポリエステルに関する。

#### 【0014】

好都合には、1, 2 - プロピレングリコール (PG) : エチレングリコール (EG) のモル比は、1.70 ~ 10.0、好ましくは 1.9 ~ 9.0、特に 2.0 ~ 8.0、特に好ましくは 2.5 ~ 7.0、一層特に好ましくは 2.7 ~ 5.0 である。

10

#### 【0015】

上述の条件下で、1 モルの成分 a) を基準として以下のモル比にある成分 a) ~ g) の重合により得ることができるポリエステルが好ましい：

0 ~ 4 モル、好ましくは 0.1 ~ 2 モル、特に 0.2 ~ 1.5 モル、一層特に好ましくは 0.3 ~ 1.1 モルの成分 b)、

0.1 ~ 4 モル、好ましくは 0.5 ~ 3 モル、特に 0.6 ~ 2.5 モル、一層特に好ましくは 0.8 ~ 1.5 モルのジオール成分 c) + d)、

0.1 ~ 4 モル、好ましくは 0.2 ~ 2 モル、特に 0.3 ~ 1.0 モル、一層特に好ましくは 0.3 ~ 0.8 モルの成分 e)、

0 ~ 4 モル、好ましくは 0.1 ~ 2 モル、特に 0.2 ~ 1.0 モル、一層特に好ましくは 0.3 ~ 0.8 モルの成分 f)、

20

0 ~ 0.2 モル、好ましくは 0 ~ 0.1 モル、特に 0 モルの成分 g)。

#### 【0016】

上述の条件下で、1 モルの成分 a) を基準として以下のモル比にある成分 a) ~ g) の重合により得ることができるポリエステルがさらに好ましい：

0.1 ~ 2 モル、特に 0.2 ~ 1.5 モル、一層特に好ましくは 0.3 ~ 1.1 モルの成分 b)、

0.5 ~ 4 モル、特に 0.6 ~ 3 モル、一層特に好ましくは 0.8 ~ 2.5 モルのジオール成分 c) + d)、

0.1 ~ 4 モル、好ましくは 0.2 ~ 2 モル、特に 0.3 ~ 1.0 モル、一層特に好ましくは 0.3 ~ 0.8 モルの成分 e)、

30

0 モルの成分 f)、

0 モルの成分 g)。

#### 【0017】

成分 a) の好ましい化合物は、テレフタル酸、特にテレフタル酸の C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキルエステル、例えば、テレフタル酸ジメチルエステル、ならびにイソフタル酸およびイソフタル酸の C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキルエステルである。

#### 【0018】

成分 b) の好ましい化合物は、5 - スルホイソフタル酸、特に 5 - スルホイソフタル酸ジ(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキルエステルおよびそのアルカリ金属塩、例えば、5 - スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩、および 5 - スルホ - イソフタル酸 - ジメチルエステルナトリウム塩もしくは - リチウム塩である。

40

#### 【0019】

成分 e) の好ましい化合物は、一方の末端がキャップされたポリアルキレングリコール (Endstopfen)、好ましくは約 150 ~ 2000 g / モルの平均分子量を有するポリ[エチレングリコール - コ - プロピレングリコール] - モノメチルエーテル、特に好ましくは式 (1a)



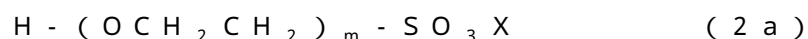
[n = 2 ~ 10、好ましくは n = 3 ~ 5、特に n = 4]

で表されるポリエチレングリコールモノメチルエーテルである。

50

## 【 0 0 2 0 】

成分 f ) の好ましい化合物は、式 ( 2 a )



[ 式中、

m は 1 ~ 4 の数、特に好ましくは 1 および 2 であり、そして

X は水素、ナトリウムまたはカリウムを表す ]

で表される化合物である。

## 【 0 0 2 1 】

成分 g ) の好ましい化合物は、エステル化反応を可能にする 3 ~ 6 個の官能基、例えば酸 - 、アルコール - 、エステル - 、無水物 - またはエポキシ基を有する、架橋性多官能化合物である。その際、1つの分子における異なる官能性もまた可能である。その際、好ましい例としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸および没食子酸、特に好ましくは 2 , 2 - ジヒドロキシメチルプロピオン酸を挙げることができる。

10

## 【 0 0 2 2 】

さらに、多価アルコール、例えばペンタエリトリール、グリセリン、ソルビトールおよびトリメチロールプロパンを使用することができる。

## 【 0 0 2 3 】

多価の脂肪族および芳香族カルボン酸、例えばベンゼン - 1 , 2 , 3 - トリカルボン酸 ( ヘミメリト酸 ) 、ベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸 ( トリメリト酸 ) 、特に好ましくはベンゼン - 1 , 3 , 5 - トリカルボン酸 ( トリメシン酸 ) がさらに好ましい。

20

## 【 0 0 2 4 】

成分 g ) の重量比は、ポリエステルの全質量を基準として、好ましくは 0 ~ 10 重量 % 、特に好ましくは 0 ~ 5 重量 % 、特に好ましくは 0 ~ 3 重量 % 、極めて特に好ましくは 0 重量 % である。

## 【 0 0 2 5 】

本発明のポリエステルは、概して、700 ~ 50000 g / モル、好ましくは 800 ~ 25000 g / モル、特に 1000 ~ 15000 g / モル、特に好ましくは 1200 ~ 12000 g / モルの範囲にある数平均分子量を有する。数平均分子量は、狭い分布のポリアクリル酸 Na 塩標準を用いる校正の使用下、水溶液におけるサイズ排除クロマトグラフィーにより決定される。

30

## 【 0 0 2 6 】

本明細書における全ての分子量の記載は、数平均分子量に基づいている。

## 【 0 0 2 7 】

その他に、本発明で使用されるポリエステルは、上記の成分 a ) ~ g ) に加えて、脂肪族ジカルボン酸、好ましくは 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸の構造要素を含むことができる。

## 【 0 0 2 8 】

使用される脂肪族ジカルボン酸の重量比は、使用されるモノマーの全量を基準として、1 ~ 15 % 、好ましくは 3 ~ 10 % 、特に好ましくは 5 ~ 8 % であることができる。

## 【 0 0 2 9 】

40

本発明におけるポリエステルの合成は、それ自体は公知の方法に従って、成分 a ) ~ g ) の重縮合によって行われる。好適には、上記の成分を触媒の添加下で、最初に、好ましくは C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> - アルキルカルボン酸の塩、特に脱水化もしくは部分的に水和された酢酸ナトリウム C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COONa<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> ( 式中、x は 0 ~ 2.9 の範囲の数を表す ) の存在下において、不活性雰囲気の使用下、常圧において 160 ~ 約 220 の温度に加熱し、その際、この塩は、使用されるモノマーおよび使用されるカルボン酸の塩の全量を基準として、0.5 ~ 30 % 、好ましくは 1 ~ 15 % 、特に好ましくは 3 ~ 8 % の重量で存在する。その後、減圧下、160 ~ 約 240 の温度で、使用されるグリコールの化学量論を超える量を留去することにより、必要な分子量を合成する。技術水準の公知のエステル交換 - および縮合触媒、例えばチタンテトライソプロポキシド、ジブチルスズオキシ

50

ド、アルカリ金属 - もしくはアルカリ土類金属アルコキシドまたは三酸化アンチモン / 酢酸カルシウムが反応に好適である。

【 0 0 3 0 】

本発明のポリエステルの製造のための好ましい方法は、加熱前にエステル交換 - および縮合触媒を添加するワンポット法 ( *E i n t o p f v e r f a h r e n* ) において前記成分の縮合を実施することを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

前記ポリエステルは、合成の際、溶融物として形成され、これを冷ガス流、例えば空気流または窒素流において冷却することにより、または好ましくはフレーキングローラー ( *s c h u p p e n w a l z e* ) にもしくはコンベヤーベルトに 4 0 ~ 8 0 、好ましくは 4 5 ~ 5 5 でのせることにより、フレーク ( *S c h u p p e n* ) またはフレーク ( *F l a k e s* ) に固化させる。この粗い物質を適切に 1 0 ~ 1 5 0  $\mu$  m の粒径を有する粉末に挽き、その際、場合により粗い粒子の除去のための篩い分けを続けることができる。

【 0 0 3 2 】

挽くためには、好ましくは衝撃式粉碎の原理によって稼動する一連のミルが好適である。例えば、ハンマーミル、ピン付きディスクミル ( *S t i f t m u e h l e n* ) またはジェットミルが考えられ、これらは場合により、粒子上限を制限するために結合されたふるいを備えている。粉末の粉末度は、典型的な操作パラメーター ( ミル回転数、スループット ) を変えることにより、例えば  $d_{90} = 10 \mu\text{m} \sim d_{90} = 150 \mu\text{m}$  で問題なく変動させ得る。

【 0 0 3 3 】

顆粒化のためには、いくつかの方法が考えられる：

好ましい実施態様において、前記の顆粒化は、挽いた粉末をさらなる添加剤の添加を伴ってもしくは伴わずに圧縮することにより行われる。  $d_{90} = 10 \sim 150 \mu\text{m}$  の粒径を有する粉末物質の圧縮を、好ましくはローラーコンパクター ( 例えば、 *H o s o k a w a - B e p e x* 社、 *A l e x a n d e r w e r k* 社、 *K o e p p e r n* 社製 ) で実施する。ローラープロファイルの選択により、一方では塊状のペレットまたはブリケットを、他方ではスラグ ( *P r e s s l i n g e* ) を製造することができる。スラグを引き続いて、ミルにおいて約 1 0 0 ~ 1 6 0 0  $\mu$  m の所望の粒径を有する顆粒に粉碎する。

【 0 0 3 4 】

さらに別の好ましい実施態様において、顆粒化を、定義される粉末度の粉碎粉末から出発して、ミキサーにおけるビルドアップ造粒 ( *A u f b a u g r a n u l i e r u n g* ) を用いて行う。ポリエステルの顆粒化、特に添加剤を用いるポリエステルの顆粒化は、慣用の、バッチ式または連続式で稼動し、通常、回転式の混合機構を備えた混合装置において実施することができる。ミキサーとしては、穏やかに稼動する装置、例えばブラウシェアミキサー ( *L o e d i g e K M* タイプ、 *D r a i s K - T* タイプ ) も、インテンシブミキサー ( 例えば *E i r i c h*、 *S c h u g i*、 *L o e d i g e C B* - タイプ、 *D r a i s K - T T* - タイプ ) も使用することができる。好ましい実施態様において、ポリエステルおよび添加剤は同時に混合される。しかしながら、多段階の混合工程もまた考えられ、その際、ポリエステルおよび添加剤を種々の組み合わせで個々に、またはさらなる添加剤と一緒に、全体の混合物に加える。低速ミキサーおよび高速ミキサーの順序は、必要に応じて切り替えることができる。ミキサー顆粒化における滞留時間は、好ましくは 0 . 5 秒 ~ 2 0 分、特に好ましくは 2 秒 ~ 1 0 分である。

【 0 0 3 5 】

さらなる実施態様において、顆粒化は成形顆粒化 ( *F o r m g r a n u l i e r u n g* ) によって行われる。粉碎したポリエステル粉末に添加剤を添加し、その結果、混合物は均一に可塑性組成物として存在する。該混合工程は、上記の混合装置において実施することができるが、ニーダーまたは特定の押し出し成形器タイプ ( 例えば *H o s o k a w a - B e p e x* 社製の *E x t r u d - o - m i x* ( 登録商標 ) ) もまた考えられる。顆粒化混合物を引き続き、器具によってプレスダイのダイの穴を通して圧縮し、それによって円筒

10

20

30

40

50

形に成形された押出物が形成する。押出し工程に好適な装置は、好ましくは、エッジランナープレス（例えばSchlueter社製）またはエッジミル（例えばAmandus-Kahl社製）、そして場合により単軸機械（例えばHosokawa-Bepex、Fujipaudal社製）または好ましくは二軸スクルー押出し器（例えばHendle社製）の形態の押出し器である。ダイの穴の直径の選択は、個々の状況に依存し、典型的には0.7～4mmの範囲である。

#### 【0036】

添加剤としては、好ましくは、水不含生成物、例えば、脂肪アルコール、1～100モルのEOを有する $C_8-C_{31}$ -脂肪アルコールポリアルコキシレート、 $C_8-C_{31}$ -脂肪酸（例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸）、ジカルボン酸、例えば、グルタル酸、アジピン酸またはそれらの無水物、アニオン性または非イオン性界面活性剤、ワックス、シリコーン、アニオン性およびカチオン性ポリマー、不飽和カルボン酸および/またはスルホン酸のホモポリマー、コポリマーもしくはグラフトコポリマーならびにそれらのアルカリ金属塩、セロロースエーテル、デンプン、デンプンエーテル、ポリビニルピロリドン；3～8個のC原子を有する一価もしくは多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸またはエーテルカルボン酸ならびにこれらの塩；ならびにポリアルキレングリコールが挙げられる。ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、1,2-ポリプロピレングリコール、ならびに修飾ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールが挙げられる。前記の修飾ポリアルキレングリコールには、特に、600～12,000、特に1,000～4,000の相対分子量を有するポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコールのスルフェートおよび/またはジスルフェートが含まれる。さらなる群は、ポリアルキレングリコールのモノ-および/またはジスクシネート類からなり、これは一方で600～6,000、好ましくは1,000～4,000の相対分子量を有する。さらに、エトキシ化誘導体、例えば5～30個のEOを有するトリメチロールプロパンもまた含まれる。

#### 【0037】

化学的特性に応じて、添加剤は固体形態において、熔融物として、または水溶液として使用することができる。

#### 【0038】

前記ポリエステル顆粒化物は、ポリエステル顆粒化物を基準として0～30重量%、好ましくは0～25重量%、特に好ましくは0～20重量%の1種またはそれ以上の上記添加剤を含むことができる。

#### 【0039】

本発明のポリエステルはまた、脂肪アルコールスルフェート、アルキルスルフェート、-オレフィンスルホネートの群からのヒドロトロップとの混合物としても供給することができ、アルキルアリアルスルホネートおよびアリアルスルホネート、特にクメン-、トルエン-およびキシレンスルホネートならびにそれらの混合物が好ましい。

#### 【0040】

もし存在する場合には、ヒドロトロップの割合は、好適には、ポリエステル固体を基準として、0.1～15重量%、好ましくは1～10重量%である。

#### 【0041】

前記のポリエステル顆粒化物は、易流動性であり、粘着性でなく、そして簡単な方法で、高い濃度でさえも溶液に導入することができ、そして、溶解させた形態において、より長く保管しても流動性のコンシステンシーを維持することができる。保管の際SRPの場合に多く生じる、ゲル状または固体のコンシステンシーまでの時間依存性の濃化過程は、実質的に存在しないか、あるいはわずかな程度でのみ起こる。

#### 【0042】

さらに、SRPは、繊維上において強力な灰色化阻害作用を示す。

#### 【0043】

本発明のポリエステルは、繊維製品に大幅に改善された汚れ除去特性を付与し、それら

10

20

30

40

50



は、油状の、脂肪質のもしくは顔料の染みに対して、他の洗剤成分の汚れ除去能力を大幅に促進し、そして、洗濯液からの粒子の繊維への堆積（灰色化：V e r g r a u n g）を阻止する。

【 0 0 4 4 】

本発明のポリエステルは、10～50重量%の20で3°のドイツ硬度を有する水における可溶性を特徴とする。

【 0 0 4 5 】

これらのポリエステルの利点は、10～50重量%の濃度における溶液が、20～45で数ヶ月にわたって保管した場合に、100～8000mPas、好ましくは300～5000mPasの範囲の粘度を示すことである。

10

【 0 0 4 6 】

従って、本発明の顆粒化形態のポリエステルは、簡単な方法で、液体の洗剤および洗浄剤に組み入れることもできる。

【 0 0 4 7 】

本発明はさらに、本発明のポリエステルの洗剤および洗浄剤における、洗濯用の後処理剤における、特に繊維柔軟剤（Weichspuelmittel）における、繊維ケア剤（Textilpflegemitteln）および繊維用仕上げ剤（Mitteln zur Ausrustung von Textilien）における使用に関する。本発明のポリエステルを使用することができる洗剤および洗浄剤調合物は、粉末形態、顆粒形態、ペースト形態、ゲル形態または液体である。

20

【 0 0 4 8 】

これらの例としては、重質洗剤、軟質洗剤、カラー洗剤（Colorwaschmittel）、ウール用洗剤、カーテン用洗剤、モジュラー洗剤（Baukastenwaschmittel）、洗剤タブレット（Waschtabletten）、固形石鹼、染み抜き塩、洗濯のり、織物硬化剤（Waeschesteifen）、アイロン助剤が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

本発明のさらなる対象は、上記の固体ポリエステルを含有する固体の洗剤および洗浄剤である。

【 0 0 5 0 】

30

本発明のさらなる対象は、上記の固体ポリエステルを含有する液体の洗剤および洗浄剤である。

【 0 0 5 1 】

本発明のポリエステルは驚くべきことに、特に、セラミックおよびガラスの洗浄において、優れた流出挙動が際立っている。石、セラミック、ガラス、金属またはプラスチック上の硬質表面の洗浄において、石灰化する傾向や処理した表面の再汚染を減少させ、汚れの付着を防ぎ、そして表面の再洗浄を容易にする。

【 0 0 5 2 】

本発明のポリエステルは、家庭用洗剤、例えば、汎用洗剤、食器用洗剤、リンスエイド（Klarspuelmittel）、カーペット洗剤および含浸剤、床および他の硬質表面（例えば、プラスチック、セラミック、ガラスからなる表面）またはナノ粒子でコーティングされた表面用の洗浄およびケア組成物に組み込むこともできる。

40

【 0 0 5 3 】

工業用洗剤の例としては、プラスチック洗浄およびケア組成物（例えばハウジングおよび自動車部品用）、および塗装表面（例えば自動車車体）用の洗浄およびケア組成物が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

本発明の洗剤および洗浄剤調合物は、洗剤および洗浄剤調合物の全重量を基準として、少なくとも0.01重量%、好ましくは0.1～10重量%および特に好ましくは0.2～3重量%の本発明のポリエステルを含有する。

50

## 【0055】

好ましくは、液体の洗剤および洗浄剤は、洗剤および洗浄剤調合物の全重量を基準として、本発明のポリエステルを、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、特に好ましくは0.5～2.0重量%の重量で含む。

## 【0056】

好ましくは、固体の洗剤および洗浄剤は、製造される剤を基準として、本発明のポリエステルを、0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%、特に好ましくは1.0～2.0重量%の重量で含む。

## 【0057】

前記調合物の組成は、意図する用途に応じて、処理または洗浄される繊維の性質、または洗浄される表面の性質に適合させるべきである。

10

## 【0058】

本発明の洗剤および洗浄剤は、標準的な成分、例えば界面活性剤、乳化剤、ビルダー、漂白触媒および漂白活性化剤、金属イオン封鎖剤、灰色化防止剤、転染防止剤、染料色止め剤、酵素、蛍光増白剤および柔軟性付与成分を含むことができる。さらに、調合物または調合物の一部を、染料および/または香料により、選択的に染色しおよび/または芳香付けすることができる。

## 【実施例】

## 【0059】

## ポリエステル1

20

KPG攪拌器、内部温度計、ガス注入管および蒸留橋を有する1Lの四つ口フラスコに、227.9 g (3モル)の1,2-プロパンジオール、66.4 g (1.07モル)のエチレングリコール、72.9 g (0.35モル)のテトラエチレングリコールメチルエーテル、291.3 g (1.50モル)のテレフタル酸ジメチルエステルおよび148.1 g (0.5モル)の5-スルホイソフタル酸ジメチルエステルNa塩を仕込み、N<sub>2</sub>の導入により反応混合物を不活化する。その後、向流において0.5 gのチタンテトライソプロポキシドおよび0.3 gの酢酸ナトリウムを反応混合物に添加する。該混合物を約160 に約15～20分間加熱する。この温度でエステル交換が開始し、発生したメタノールを留去する。

## 【0060】

30

蒸留の間に、3時間以内に温度を210 に上昇させる。その後、195 に冷却し、1時間以内に圧力を10 mbarに減少させる。3時間の減圧蒸留の間に、過剰量のアルコールを留去することにより縮合を完了させる。5分間、真空を5 mbarに減少させ、引き続き、N<sub>2</sub>で通気し、溶融物を金属板上に排出する。

## 【0061】

## ポリエステル2

KPG攪拌器、内部温度計、ガス注入管および蒸留橋を有する1Lの四つ口フラスコに、210.6 g (2.77モル)の1,2-プロパンジオール、60.5 g (0.98モル)のエチレングリコール、145.8 g (0.7モル)のテトラエチレングリコールメチルエーテル、291.3 g (1.50モル)のテレフタル酸ジメチルエステルおよび148.1 g (0.5モル)の5-スルホイソフタル酸ジメチルエステルNa塩を仕込み、N<sub>2</sub>の導入により反応混合物を不活化する。その後、向流において0.5 gのチタンテトライソプロポキシドおよび0.3 gの酢酸ナトリウムを反応混合物に添加する。該混合物を約160 に約15～20分間加熱する。さらなる処理を、「ポリエステル1」に記載されるように行う。

40

## 【0062】

## ポリエステル3

KPG攪拌器、内部温度計、ガス注入管および蒸留橋を有する1Lの四つ口フラスコに、182.6 g (2.40モル)の1,2-プロパンジオール、84.5 g (1.36モル)のエチレングリコール、145.8 g (0.7モル)のテトラエチレングリコ

50

ールメチルエーテル、291.3 g (1.50 モル) のテレフタル酸ジメチルエステルおよび148.1 g (0.50 モル) の5 - スルホイソフタル酸ジメチルエステルNa塩を仕込み、N<sub>2</sub>の導入により反応混合物を不活化する。その後、向流において0.5 g のチタンテトライソプロポキシドおよび0.3 g の酢酸ナトリウムを反応混合物に添加する。該混合物を約160 に約15～20分間加熱する。さらなる処理を、「ポリエステル1」に記載されるように行う。

#### 【0063】

ポリエステル4V (比較例)

KPG攪拌器、内部温度計、ガス注入管および蒸留橋を有する1Lの四つ口フラスコに、233.0 g (3.75 モル) のエチレングリコール、72.9 g (0.35 モル) のテトラエチレングリコールメチルエーテル、291.3 g (1.50 モル) のテレフタル酸ジメチルエステルおよび148.1 g (0.50 モル) の5 - スルホイソフタル酸ジメチルエステルNa塩を仕込み、N<sub>2</sub>の導入により反応混合物を不活化する。その後、向流において0.5 g のチタンテトライソプロポキシドおよび0.3 g の酢酸ナトリウムを反応混合物に添加する。該混合物を約160 に約15～20分間加熱する。さらなる処理を、「ポリエステル1」に記載されるように行う。

#### 【0064】

表1：溶解挙動：22 での40%水溶液；合成の直後、および28日後に測定した粘性値

#### 【0065】

#### 【表1】

ポリエステル	1日目における22℃での粘度 [mPas]	28日目における22℃での粘度 [mPas]
1	500	650、透明
2	450	650、透明～不透明
3	800	17日後にわずかにペースト状に
4V	堅い	-

#### 【0066】

粘度測定、ブルックフィールドスピンドル2、20回転、22

#### 【0067】

例1と同様に、表2に記載のポリエステルを製造し、上記のように粘度を測定する。例5V～9Vは比較例である。

#### 【0068】

表2

#### 【0069】

【表 2】

ポリ マー	DMT [Mol]	5-SIM [Mol]	TetGME [Mol]	EG [Mol]	PG [Mol]	外観、粘度 [mPas]、1 日 目	外観、粘度 [mPas]、x 日目
5V	3	1	1	1	1.05	濁った、 30,000	3 日目、堅い
6V	3	1	1	1	1.16	濁った、 35,000	3 日目、堅い
7V	3	1	1	1	1.28	濁った、 20,000	1 0 日目、ペー スト状
8V	3	1	1	1	1.42	濁った、1,000	1 7 日目、ペー スト状
9	3	1	1	1	1.61	僅かに濁っ た、1,000	2 8 日目、僅か にペースト状
10	3	1	1	1	1.97	透明、200	2 8 日目、僅か に濁った、液 体、8,000
11	3	1	1	1	2.22	透明、190	2 8 日目、僅か に濁った、液 体、5,200
12	3	1	1	1	2.50	透明、340	2 8 日目、透明 から不透明、液 体、5,000
13	3	1	1	1	2.84	透明、190	2 8 日目、透 明、液体、 4,500
14	3	1	1	1	5.36	僅かに濁っ た、350	2 8 日目、不透 明、液体、 6,000
15	3	1	1	1	8.51	濁った、580	2 8 日目、僅か に濁った、液 体、7,500

【 0 0 7 0 】

DMT = テレフタル酸ジメチルエステル

5 - S I M = 5 - スルホイソフタル酸 - ジメチルエステル - N a - 塩

T e t G M E = テトラエチレングリコールメチルエーテル

E G = エチレングリコール

P G = 1 , 2 - プロピレングリコール

【 0 0 7 1 】

ポリエステル繊維 ( T e s t e x P E S 7 3 0 ) における灰色化防止効果 :

ポリマーを、試験用洗剤調合物 ( O ) を基準として 6 0 p p m ( 活性成分 ) の濃度で、各洗濯液に添加する。該洗濯液は、6 g / l の調合物 ( O ) を含む。該洗濯液に 1 0 0 m g のオリーブ油 / ガスブラック混合物を添加し、攪拌下で 5 分間、洗濯液剤に分散させる。引き続いて、そのようにコンディショニングした洗濯液において、白色のポリエステル布 T e s t e x P E S 7 3 0 ( T e s t f a b r i c s I n c . 、米国 ) を 2 0 で 2 0 分間、1 5 ° d H - H 2 O / C a : M g = 3 : 2 の水の硬度で洗浄する。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

新たな水を用いる4回の濯ぎの後、試験布をまず乾燥し、引き続きE l r e p h o分光光度計でその白色度を測定し、未処理の標準試験布T e s t e x（登録商標）P E S 730に対する反射率を測定する。反射率[%, 457nm]/400nmエッジフィルター。

【0073】

未処理布（100%）と比較した洗浄後の使用試験布の白色度を反射率と呼ぶ。測定値（E l r e p h o分光光度計における測定）が100%に近いほど、測定された試験布はより白くなり、そしてポリエステルはより有用となる。

【0074】

表3

10

【0075】

【表3】

	調合物 "O"	ポリエステル 1	ポリエステル 2	ポリエステル 3	ポリエステル 10
反射率	69.4	84.9	85.1	81.1	78.4

【0076】

調合物（O）：

成分（重量パーセント）

20

- A カリ - ココナッツセッケン（27%） 3 %  
 B 1, 2 - プロパンジオール 5 %  
 C Genapol LA - 070（Clariant製） 4 %  
 ラウリルアルコールエトキシレート, 7EO  
 D アルキルベンゼンスルホネート（Marlon A350 / 50%） 17 %  
 E クメンスルホン酸ナトリウム 0.5 %  
 F クエン酸（30 %溶液） 0.6 %  
 G 水 100まで  
 pH値： 7.5 ~ 7.6

---

フロントページの続き

- (72)発明者 モルシュホイザー・ロマー  
ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 2 マインツ、ヤコブ・ニコラウス・ヴェーク、4
- (72)発明者 デュッカー・バルバラ  
ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 2 マインツ、アム・フォルト・ゴンゼンハイム、6 1
- (72)発明者 ショルツ・ハンス・ユルゲン  
ドイツ連邦共和国、6 3 7 5 5 アルツェナウ、イン・デン・ミュールゲルテン、5 8

審査官 河野 隆一郎

- (56)参考文献 特表2 0 0 9 - 5 2 0 8 4 1 ( J P , A )  
特開昭6 3 - 2 4 6 3 5 8 ( J P , A )  
特表2 0 1 3 - 5 1 2 2 8 8 ( J P , A )  
国際公開第2 0 0 9 / 1 5 2 9 9 4 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 8 G	6 3 / 0 0	-	6 3 / 9 1
C 1 1 D	1 / 0 0	-	1 9 / 0 0