(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月19日(19.09.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/176811 A1

(51) 国際特許分類:
D01F 8/14 (2006.01)　*C08L 67/02* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)　*D01F 1/10* (2006.01)
C08K 5/53 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/009491

(22) 国際出願日：　2019年3月8日(08.03.2019)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-045165　2018年3月13日(13.03.2018)　JP
特願 2018-159485　2018年8月28日(28.08.2018)　JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

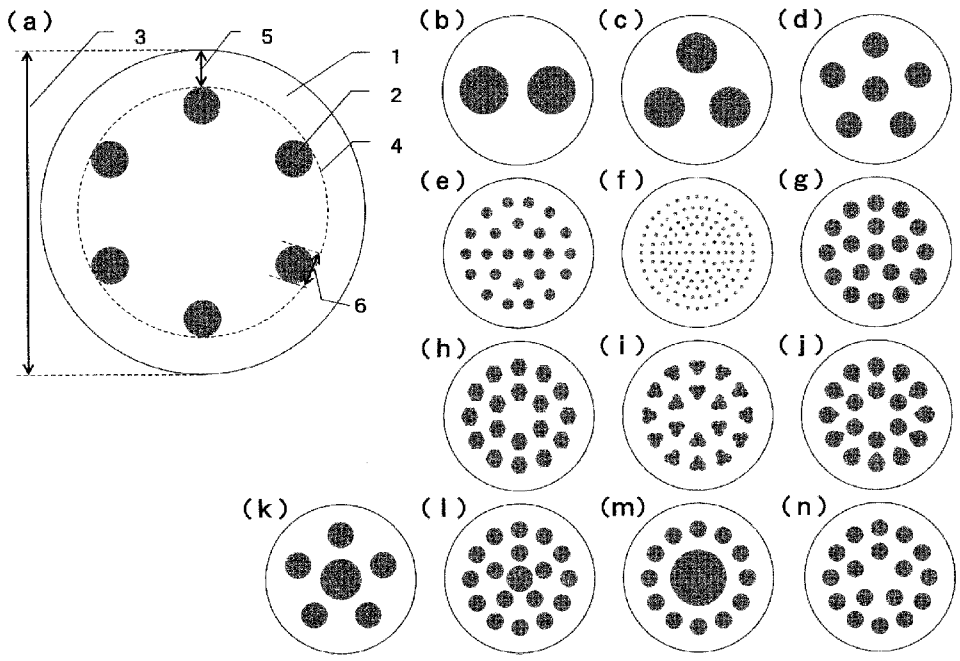
(72) 発明者: 牧野　正孝 (**MAKINO, Masataka**); 〒4118652 静岡県三島市４８４５番地 東レ株式会社 三島工場内 Shizuoka (JP). 中川 順一 (**NAKAGAWA, Junichi**); 〒4118652 静岡県三島市４８４５番地 東レ株式会社 三島工場内 Shizuoka (JP). 田中 陽一郎 (**TANAKA, Yoichiro**); 〒4118652 静岡県三島市４８４５番地 東レ株式会社 三島工場内 Shizuoka (JP). 望月 克彦 (**MOCHIZUKI, Katsuhiko**); 〒4118652 静岡県三島市４８４５番地 東レ株式会社 三島工場内 Shizuoka (JP).

WO 2019/176811 A1

(54) **Title:** HIGHLY HYGROSCOPIC SEA-ISLAND TYPE COMPOSITE FIBER, FIBER STRUCTURE, AND POLYESTER COMPOSITION

(54) 発明の名称： 吸湿性に優れた海島型複合繊維、繊維構造体およびポリエステル組成物

【図１】



(57) **Abstract:** Provided is a highly hygroscopic sea-island type composite fiber having characteristics (1)-(4) below: (1) The island component in a polymer has hygroscopicity; (2) The ratio of the outermost layer thickness T to the fiber diameter R in a cross section of the fiber is 0.05-0.25; (3) The difference (ΔMR) in moisture absorption rate after hot water treatment is 2.0-10.0%; and (4) The content of a phenol group is 16-160 mmol/kg, wherein the outermost layer thickness is the difference between the radius of the fiber and the radius of a circumscribed circle connecting the vertices of the

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

island component disposed at the outermost circumference, and represents the thickness of the sea component present in the outermost layer. Provided are a sea-island type composite fiber and a polyester composition, which have excellent hygroscopicity and good oxidation heat resistance.

(57) 要約:下記(1)～(4)の特徴を有する吸湿性に優れた海島型複合繊維。 (1)島成分が吸湿性を有するポリマー (2)繊維横断面において、最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比(Ｔ／Ｒ)が０．０５～０．２５ (3)熱水処理後の吸湿率差(ΔＭＲ)が２．０～１０．０％ (4)フェノール基含有率が１６～１６０ｍｍｏｌ／ｋｇ なお、最外層厚みとは、繊維の半径と、最外周に配置された島成分の頂点を結んだ外接円の半径との差であり、最外層に存在する海成分の厚みを表す。 吸湿性に優れかつ耐酸化発熱性が良好な海島型複合繊維およびポリエステル組成物を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

吸湿性に優れた海島型複合繊維、繊維構造体およびポリエステル組成物

技術分野

[0001] 本発明は、吸湿性に優れかつ耐酸化分解性が良好な海島型複合繊維およびポリエステル組成物に関する。より詳しくは、染色等の熱水処理においても高品位かつ吸湿性に優れ、さらには、耐酸化分解性が良好でドライクリーニング処理後の酸化発熱の抑制が可能であることから、衣料用途に好適に使用できる海島型複合繊維、並びに高い吸湿性を有し、優れた繊維特性及び水洗濯処理後の黄変抑制かつ酸化発熱抑制が可能なポリエステル組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリエステル繊維は、安価であり、機械的特性やドライ感に優れているため、幅広い用途において用いられている。しかし、吸湿性に乏しいため、夏場の高湿時には蒸れ感の発生、冬場の低湿時には静電気の発生など、着用快適性の観点において解決すべき課題を有している。

[0003] 上記の欠点を改善するため、ポリエステル繊維へ吸湿性を付与する方法について、これまでに種々の提案がなされている。吸湿性を付与するための一般的な方法として、ポリエステルへの親水性化合物の共重合や親水性化合物の添加などが挙げられ、親水性化合物の一例としてポリエチレングリコールが挙げられる。

[0004] また、ポリエチレングリコールを含むポリアルキレングリコールを構成成分とし、その他の添加剤等を含有するポリエステル組成物についても、これまでに種々の方法が提案されている。

[0005] 例えば、特許文献１では、低分子量のポリエチレングリコールが共重合されたポリエステルを単独で繊維化し、ポリエステル繊維へ吸湿性を付与している。

[0006] 特許文献２では、酸化防止剤を含有した高分子量のポリエチレングリコール共重合ポリエステルを単独で繊維化し、ポリエステル繊維へ吸湿性を付与している。

[0007] 特許文献３では、芯にポリエチレングリコールが共重合されたポリエステル、鞘にポリエチレンテレフタレートを配置した芯鞘型複合繊維が提案されている。この提案では、芯に吸湿性ポリマーを配置することにより、ポリエステル繊維へ吸湿性を付与している。また、ポリオキシアルキレン化合物を５０～９５重量%共重合することで、吸湿性を付与した共重合ポリエステルも提案されている。

[0008] 特許文献４では、島にポリエチレングリコールが共重合されたポリエステル、海にポリエチレンテレフタレートを配置した海島型複合繊維が提案されている。この提案では、島に吸湿性ポリマーを配置することにより、ポリエステル繊維へ吸湿性を付与している。

[0009] 特許文献５では、ポリエステルセグメントをハードセグメント、ポリアルキレングリコールユニットをソフトセグメントとしたブロック共重合体にラジカル捕捉剤としてフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤を配合してなる酸素吸収性樹脂組成物が提案されている。

[0010] 特許文献６では、ポリブチレンテレフタレートをハードセグメント、ポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルポリマーが提案されている。この提案では、有機スルホン酸金属塩を更に共重合することで水膨潤性を付与している。

[0011] 特許文献７では、分子量４００～６０００のポリアルキレングリコールがあらかじめ仕込んである重合槽にエステル化生成物を移行させる直接重合法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開２００６－１０４３７９号公報

特許文献2：国際公開第２０１５／１４６７９０号

特許文献3：特開２００１－１７２３７４号公報

特許文献4：特開平８－１９８９５４号公報

特許文献5：特開２００３－１１３３１１号公報

特許文献6：特開２００５－２００７８６号公報

特許文献7：特開昭５８－１９８５２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、上記特許文献１記載の方法では、吸湿性ポリマーが繊維表面全体に露出しており、染色等の熱水処理時に吸湿性ポリマーの共重合成分であるポリエチレングリコールが酸化分解され処理液へ溶出し、熱水処理後に吸湿性が低下するという課題があった。また、ドライクリーニング処理後のタンブラー乾燥時に、ポリエチレングリコールの酸化分解により繊維が発熱する課題があった。

[0014] 特許文献２記載の方法では、ポリエチレングリコールの酸化分解抑制のために繊維中に大量の酸化防止剤を含有していることから、糸強度の低下による製編、製織工程での糸切れ多発や、使用時の毛羽発生による品位低下の課題があった。

[0015] 特許文献３記載の方法では、染色等の熱水処理時に芯成分の吸湿性ポリマーが体積膨潤することに伴い、芯成分と鞘成分の界面に応力が集中した結果、鞘成分の割れが生じ、この鞘成分の割れが原因となり、染め斑や毛羽の発生による品位の低下という課題があった。さらには、鞘成分の割れた部分を起点として芯成分の吸湿性ポリマーが溶出し、熱水処理後に吸湿性が低下するという課題があった。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を０．２部添加する技術が開示されているが、添加量が少なく、リン系酸化防止剤の添加も行っていないため、水洗濯処理後の黄変発生や、耐酸化発熱性に劣るという課題があった。

[0016] 特許文献４記載の方法では、繊維横断面において、繊維直径に対する最外層の海成分の厚みが小さいため、染色等の熱水処理時に島成分の吸湿性ポリ

マーが体積膨潤することに伴い海成分が割れ、この海成分の割れが原因となり、染め斑や毛羽の発生による品位の低下という課題があった。さらには、割れた部分を起点として島成分の吸湿性ポリマーが溶出し吸湿性が低下するという課題があった。

[0017] 特許文献５記載の方法では、ソフトセグメントにポリテトラメチレングリコールを用い、ラジカル捕捉剤としてヒンダードフェノール系酸化防止剤であるＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、リン系酸化防止剤としてＩＲＧＡＦＯＳ１６８を配合しているが、吸湿性に劣るという課題があった。

[0018] 特許文献６記載の方法では、フェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤の添加を行っていないため、耐酸化発熱性に劣るという課題があった。

[0019] 特許文献７記載の方法では、分子量１、０００のポリアルキレングリコールをあらかじめ重合槽に仕込んでおき、エステル化生成物を移行させて高重合度ポリエステル-ポリエーテル共重合体を得る製造方法が開示されているが、ポリアルキレングリコールの分子量が小さいため、得られるポリエステル-ポリエーテル共重合体の吸湿性が低いという課題があった。

[0020] 本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、織物や編物などの繊維構造体とした際の染め斑や毛羽の発生が少なく品位に優れるとともに、染色等の熱水処理後においても吸湿性に優れ、さらには、水洗濯処理後（ＪＩＳ Ｌ０２１７）後の黄変抑制が可能であり、耐酸化分解性が良好でドライクリーニング処理後（ＪＩＳ Ｌ１０９６）または水洗濯処理後の酸化発熱抑制が可能であることから、衣料用途に好適に採用できる海島型複合繊維、並びに高い吸湿性を有し、優れた繊維特性及び水洗濯処理後の黄変抑制かつ酸化発熱抑制が可能なポリエステル組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明は、上記課題を解決するために、次の手段を採用する。

[0022] 第１の発明として、

下記（１）～（４）の特徴を有する吸湿性に優れた海島型複合繊維。

（１）島成分が吸湿性を有するポリマー

（２）繊維横断面において、最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）が０．０５～０．２５

（３）熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）が２．０～１０．０％

（４）フェノール基含有率が１６～１６０ｍｍｏｌ／ｋｇ

なお、最外層厚みＴとは、繊維の半径と、最外周に配置された島成分の頂点を結んだ外接円の半径との差であり、最外層に存在する海成分の厚みを表す。

[0023] 第２の発明として、

芳香族ジカルボン酸および、またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールおよび、またはそのエステル形成性誘導体からなるポリエステルに、数平均分子量が５，０００～２０，０００のポリエチレングリコールを１０～５０重量％共重合したポリエステルに、化学式（１）で表される構造のフェノール系酸化防止剤を１０．０～２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有し、リン系酸化防止剤をリン量として１５．０～７５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有するポリエステル組成物。

[0024] および前記ポリエステル組成物を、芳香族ジカルボン酸と、１，４－ブタンジオールを５０モル％以上含むジオールを用いてエステル交換反応を行い、一方、あらかじめ重縮合槽にポリエチレングリコールを仕込んでおき、重合槽の温度が２１０℃以下のときに、該エステル交換反応で得られたエステル化生成物を該重縮合槽に移行し、重縮合反応を開始するポリエステル組成物の製造方法である。

[0025] 第２の発明のポリエステル組成物の利用方法として、当該ポリエステル組成物を海成分または芯成分とした複合繊維があり、第１の発明における吸湿性ポリマーとして好適に利用できる。

発明の効果

[0026] 第１の発明によって得られる海島型複合繊維は、染色等の熱水処理においても高品位かつ吸湿性に優れ、さらには、水洗濯処理（ＪＩＳ　Ｌ０２１７）後の黄変抑制が可能であり、耐酸化分解性が良好でドライクリーニング処

理後（ＪＩＳ　Ｌ１０９６）または水洗濯処理後の酸化発熱の抑制が可能であることから、特に衣料用途において好適に用いることができる。また第２の発明によれば、高い吸湿性を有し、優れた繊維特性及び水洗濯処理後の黄変抑制かつ酸化発熱抑制が可能なポリエステル組成物が得られる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図１（ａ）～（ｎ）は、本発明の海島型複合繊維の断面形状の一例を示す図である。

[図2]図２は、本発明の海島型複合繊維の製造方法で用いる海島複合口金の一例であって、図２（ａ）は海島複合口金を構成する主要部分の正断面図、図２（ｂ）は分配プレートの一部の横断面図、図２（ｃ）は吐出プレートの横断面図である。

[図3]図３は、分配プレートの一例の一部である。

[図4]図４は、分配プレートにおける分配溝および分配孔配置の一例である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0029] まず、第１の発明に係る吸湿性に優れた海島型複合繊維およびそれを一部に用いる繊維構造体について説明する。

[0030] 本発明における吸湿率差（△ＭＲ）とは、軽い運動後の衣服内温湿度を想定した温度３０℃、湿度９０％ＲＨにおける吸湿率と、外気温湿度として温度２０℃、湿度６５％ＲＨにおける吸湿率の差であり、特に断りのない限り実施例記載の方法で測定される値を表す。吸湿性を有するとは△ＭＲが２．０％以上のことであり、△ＭＲの値が大きいほど吸湿性が高く着用快適性が向上する。

[0031] 第１の発明における最外層厚みとは、特に断りのない限り、繊維の半径と最外周に配置された島成分の頂点を結んだ外接円の半径との差であり、最外層に存在する海成分の厚みを表す。

[0032] 第１の発明の海島型複合繊維の島成分は、吸湿性を有するポリマー(吸湿性ポリマー)である。吸湿性を有するポリマーとは、吸湿率差（ΔＭＲ）が２．

０％以上のポリマーであれば特に制限はない。具体的には、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリアミド、熱可塑性セルロース誘導体、ポリビニルピロリドンなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらの吸湿性ポリマーは１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。また、これらの吸湿性ポリマーと、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィンなどをブレンドしたものを、吸湿性ポリマーとして用いてもよい。

[0033] 第１の発明の海島型複合繊維の島成分の吸湿性を有するポリマーはポリエチレングリコール共重合ポリマーであることが好ましい。ポリエチレングリコール共重合ポリマーであれば、吸湿性に優れかつ耐熱性も良好であるため、得られる海島型複合繊維の機械的特性や色調が良好になる。

[0034] 第１の発明の海島型複合繊維は、繊維横断面において、最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）が０．０５～０．２５である。Ｔ／Ｒが０．０５以上であれば、繊維直径に対する最外層の厚みが十分確保されるため、染色等の熱水処理によって、島に配置した吸湿性ポリマーの体積膨潤に伴う海成分の割れを抑制することができ、海成分の割れに起因した染め斑や毛羽の発生が少なく、品位に優れる。さらに吸湿性ポリマーの溶出が抑制され、熱水処理後においても高い吸湿性を発現する。海島型複合繊維のＴ／Ｒは０．０７以上であることがより好ましい。一方、海島型複合繊維のＴ／Ｒが０．２５以下であれば、繊維直径に対する最外層の厚みによって、島に配置した吸湿性ポリマーの体積膨潤が損なわれず、吸湿性の高い繊維ならびに繊維構造体を得ることができる。海島型複合繊維のＴ／Ｒは０．２２以下であることがより好ましい。

[0035] 第１の発明の海島型複合繊維の熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は、２．０～１０．０％である。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）が２．０～１０．０％であれば、衣服内の蒸れ感が少なく、着用快適性が発現する。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）が２．０％より小さいと、吸湿性が低く衣服内の蒸れ感が大きくなる。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）が１０．０％より大き

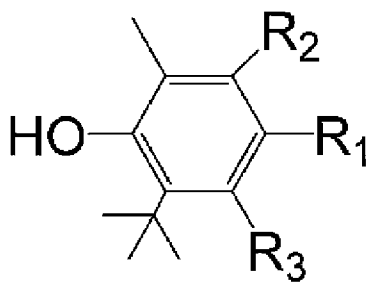
いと、毛羽が発生し品位が低下する。高吸湿性と品位の観点から熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．０％～８．０％であることが好ましい。

[0036] 第１の発明の海島型複合繊維は、フェノール基（フェノール骨格）を含有している。フェノール基によりラジカル連鎖反応が禁止されるため、酸化分解を抑制することができ、ドライクリーニング処理後のタンブラー乾燥時に酸化発熱が抑制される。

[0037] 第１の発明の海島型複合繊維は、１６～１６０ｍｍｏｌ／ｋｇのフェノール基を含有している。フェノール基含有率が１６～１６０ｍｍｏｌ／ｋｇであれば、耐酸化分解性と繊維強度を両立することができる。フェノール基含有率が１６ｍｍｏｌ／ｋｇより小さいと発生するラジカルをトラップすることができず耐酸化分解性が不良となり、ドライクリーニング処理後のタンブラー乾燥時に酸化発熱が起こる。フェノール基含有率が１６０ｍｍｏｌ／ｋｇより大きいと繊維の配向が抑制されるため繊維強度が低下し、製編、製織工程における糸切れの多発や、使用時の毛羽発生による品位低下が起こる。耐酸化分解性と繊維強度の観点からフェノール基含有率が２０～１５０ｍｍｏｌ／ｋｇであることが好ましい。フェノール基（フェノール骨格）はフェノール系化合物の形で海島型複合繊維に含まれていることが好ましい。

[0038] 第１の発明の海島型複合繊維は、下記化学式（１）で表される構造のフェノール系化合物を含有していることが好ましい。下記化学式（１）で表される構造のフェノール系化合物を含有していれば、水洗濯処理の際に生成される黄色のキノン系化合物の量が減少し、黄変が抑制される。

[0039] [化1]



…（1）

[0040] ［上記式中、R_1、R_2、R_3は炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれかを表

す。]

第１の発明の海島型複合繊維は、リン元素を含有していることが好ましい。リン元素を含有していれば、水洗濯処理に使用される次亜塩素酸系漂白剤によるフェノールの失活が抑制され、水洗濯処理後もタンブラー乾燥時の酸化発熱が抑制される。

[0041] 第１の発明の海島型複合繊維は、３～３０ｍｍｏｌ／ｋｇのリン元素が含有されていることが好ましい。リン元素含有率が３～３０ｍｍｏｌ／ｋｇであれば、水洗濯処理後の耐酸化分解性良好でかつ繊維の色調も良好である。水洗濯処理後の耐酸化分解性と繊維色調の観点からリン元素含有率が６～２５ｍｍｏｌ／ｋｇであることがより好ましい。

[0042] 第１の発明の海島型複合繊維の海成分／島成分の複合比率（重量比）は、５０／５０～９０／１０であることが好ましい。海島型複合繊維の海成分の複合比率が５０重量％以上であれば、海成分によるハリ、コシ感やドライな感触が得られるため好ましい。また、延伸時や仮撚時の外力による海成分の割れや、吸湿時や吸水時の吸湿性ポリマーの体積膨潤に伴う海成分の割れが抑制されるため、染め斑や毛羽の発生による品位の低下や、染色等の熱水処理時に吸湿性ポリマーが熱水へ溶出することによる吸湿性の低下が抑制されるため好ましい。一方、海島型複合繊維の海成分の複合比率が９０重量％以下、すなわち島成分の複合比率が１０重量％以上であれば、吸湿性に優れた海島型複合繊維が得られるため好ましい。

[0043] 第１の発明の海島型複合繊維のマルチフィラメントとしての繊度は、特に制限がなく、用途や要求特性に応じて適宜選択することができるが、１０～５００ｄｔｅｘであることが好ましい。海島型複合繊維の繊度が１０ｄｔｅｘ以上であれば、糸切れが少なく、工程通過性が良好であることに加え、使用時に毛羽の発生が少なく、耐久性に優れるため好ましい。一方、海島型複合繊維の繊度が５００ｄｔｅｘ以下であれば、繊維ならびに繊維構造体の柔軟性を損なうことがないため好ましい。

[0044] 第１の発明の海島型複合繊維の単繊維繊度は、特に制限がなく、用途や要

求特性に応じて適宜選択することができるが、０．５～４．０ｄｔｅｘであることが好ましい。海島型複合繊維の単繊維繊度が０．５ｄｔｅｘ以上であれば、糸切れが少なく、工程通過性が良好であることに加え、使用時に毛羽の発生が少なく、耐久性に優れるため好ましい。一方、海島型複合繊維の単繊維繊度が４．０ｄｔｅｘ以下であれば、繊維ならびに繊維構造体の柔軟性を損なうことがないため好ましい。

[0045] 第１の発明の海島型複合繊維の強度は、特に制限がなく、用途や要求特性に応じて適宜選択することができるが、機械的特性の観点から２．０～５．０ｃＮ／ｄｔｅｘであることが好ましい。海島型複合繊維の強度が２．０ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であれば、使用時に毛羽の発生が少なく、耐久性に優れる。２．３ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であるとより好ましい。一方、海島型複合繊維の強度が５．０ｃＮ／ｄｔｅｘ以下であれば、繊維ならびに繊維構造体の柔軟性を損なうことがないため好ましい。

[0046] 第１の発明の海島型複合繊維の伸度は、特に制限がなく、用途や要求特性に応じて適宜選択することができるが、耐久性の観点から１０～６０％であることが好ましい。海島型複合繊維の伸度が１０％以上であれば、繊維ならびに繊維構造体の耐摩耗性が良好となり、使用時に毛羽の発生が少なく、耐久性が良好となるため好ましい。一方、海島型複合繊維の伸度が６０％以下であれば、繊維ならびに繊維構造体の寸法安定性が良好となるため好ましい。

[0047] 第１の発明の海島型複合繊維は、繊維横断面における島成分の形状に関して特に制限がなく、真円状の円形断面であってもよく、非円形断面であってもよい。非円形断面の具体例として、多葉形、多角形、扁平形、楕円形などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0048] 第１の発明の海島型複合繊維は、繊維の断面形状に関して特に制限がなく、用途や要求特性に応じて適宜選択することができ、真円状の円形断面であってもよく、非円形断面であってもよい。非円形断面の具体例として、多葉形、多角形、扁平形、楕円形などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0049] 次に第１の発明の海島型複合繊維の製造方法について述べる。

[0050] 第１の発明の海島型複合繊維は、吸湿性を有するポリマーを島成分に、熱可塑性ポリマーを海成分にして公知の溶融紡糸方法、延伸方法、仮撚などの捲縮加工方法を用いて得ることができる。

[0051] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる海成分は、熱可塑性ポリマーである。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル、ポリ乳酸、ポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステル、ナイロン６、ナイロン６６などのポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンなどが挙げられるが、これらに限定されない。中でも、ポリエステルは、機械的特性や耐久性に優れるため好ましく、ポリエチレンテレフタレートはポリエステル繊維特有のハリ、コシ感が得られるためより好ましく、カチオン可染性ポリエチレンテレフタレートは鞘割れ抑制効果が大きく、また鮮明な発色性を示すとともにポリウレタン繊維との混用において染料汚染を防止できるため特に好ましい。カチオン可染性ポリエチレンテレフタレートとは、カチオン染料との相互作用可能な成分を共重合したポリエチレンテレフタレートのことである。カチオン染料との相互作用可能な共重合成分の具体例として、５－スルホイソフタル酸金属塩があり、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩などが挙げられるが、これらに限定されない。なかでも、リチウム塩、ナトリウム塩が好適に採用できる。

[0052] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる島成分は、吸湿性を有するポリマーである。具体的には、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリアミド、熱可塑性セルロース誘導体、ポリビニルピロリドンなどのポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。これらの吸湿性ポリマーは１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。また、これらの吸湿性ポリマーと、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィンなどをブレンドしたものを、吸湿性ポリマーとして用いてもよい。中でも、共重合成分としてポリエーテルを含むポリエーテルエス

テル、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミドは吸湿性に優れるため好ましく、耐熱性の観点からポリエチレングリコール共重合ポリマーがより好ましく、機械的特性の観点からポリエチレングリコール共重合ポリエステルが特に好ましい。

[0053] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる島成分は、結晶性を有するポリマーであることが好ましい。島成分が結晶性を有していれば、染色等の熱水処理時に吸湿性ポリマーの熱水への溶出が抑制されるため、熱水処理後においても吸湿性が維持できるため好ましい。

[0054] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる島成分は、吸湿性、耐熱性および機械的特性の観点から、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主たる構成成分とし、ポリエチレングリコールを共重合成分とするポリエーテルエステルが好ましい。芳香族ジカルボン酸の具体例として、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、５－リチウムスルホイソフタル酸、５－（テトラアルキル）ホスホニウムスルホイソフタル酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。また、脂肪族ジオールの具体例として、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられるが、これらに限定されない。なかでも、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオールは、製造時ならびに使用時の取り扱い性が良好であるため好ましく、結晶性の観点においては１，４－ブタンジオールが好適に採用できる。

[0055] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる島成分は、耐熱性および機械的特性の観点から、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主たる構成成分とし、ポリエチレングリコールを共重合成分とするポリエーテルエステルが好ましい。共重合成分であるポリエチレングリコールの数平均分子量は、２０００～３００００ｇ／ｍｏｌであることが好ましい。ポリエチレング

リコールの数平均分子量が２０００ｇ／ｍｏｌ以上であれば吸湿性が高く、島成分として用いた場合に吸湿性に優れた海島型複合繊維が得られるため好ましい。一方、ポリエチレングリコールの数平均分子量が３００００ｇ／ｍｏｌ以下であれば、重縮合反応性が高く、未反応のポリエチレングリコールを低減することができ、染色等の熱水処理時に吸湿性ポリマーの熱水への溶出が抑制され、熱水処理後においても吸湿性が維持できるため好ましい。

[0056] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる島成分は、耐熱性および機械的特性の観点から、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主たる構成成分とし、ポリエチレングリコールを共重合成分とするポリエーテルエステルが好ましい。共重合成分であるポリエチレングリコールの共重合率は、１０～６０重量％であることが好ましい。ポリエチレングリコールの共重合率が１０重量％以上であれば吸湿性が高く、島成分として用いた場合に吸湿性に優れた海島型複合繊維が得られるため好ましい。一方、ポリエチレングリコールの共重合率が６０重量％以下であれば、未反応のポリエチレングリコールを低減することができ、染色等の熱水処理時に吸湿性ポリマーの熱水への溶出が抑制され、熱水処理後においても吸湿性が維持できるため好ましい。

[0057] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる海成分および／または島成分のポリマーは副次的添加物を加えて種々の改質が行われた組成物であってもよい。副次的添加剤の具体例として、相溶化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、蛍光増白剤、離型剤、抗菌剤、核形成剤、熱安定剤、帯電防止剤、着色防止剤、調整剤、艶消し剤、消泡剤、防腐剤、ゲル化剤、ラテックス、フィラー、インク、着色料、染料、顔料、香料などが挙げられるが、これらに限定されない。これらの副次的添加物は単独で使用してもよく、複数を併用してもよい。

[0058] 第１の発明の海島型複合繊維にフェノール基（フェノール骨格）を含有させるには、その製造工程において、フェノール系化合物という形で海成分および／または島成分のポリマーに添加する方法が一例としてあげられる。

[0059] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられるフェノール系化合物は、フェノール基を有した化合物であれば特に制限はない。具体的には、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス｛１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル｝２，４，８，１０－テトラオキサスピロ｛５，５｝ウンデカン、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス｛３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド｝グリコールエステル、トコフェロール、ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）、ビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオン酸］［エチレンビス（オキシエチレン）］、１，３，５－トリス［［４－（１，１－ジメチルエチル）－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルフェニル］メチル］－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらのフェノール系化合物は１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、ビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオン酸］［エチレンビス（オキシエチレン）］（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ（登録商標、以下同じ）２４５）、３，９－ビス｛１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル｝２，４，８，１０－テトラオキサスピロ｛５，５｝ウンデカン（ＡＤＥＫＡ製、アデカ

スタブ（登録商標、以下同じ）ＡＯ－８０）、１，３，５－トリス［［４－（１，１－ジメチルエチル）－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルフェニル］メチル］－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（ＲＩＡＮＩＮＬＯＮ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ製、ＴＨＡＮＯＸ（登録商標、以下同じ）１７９０）は、酸化分解抑制効果が高くかつ水洗濯処理後の黄変抑制効果が高いため、好適に採用できる。

[0060] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられるリン系酸化防止剤は、リン元素を有した化合物であれば特に制限はない。具体的には、トリフェニルホスファイト、トリス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト、ビス［２，４ビス（１，１－ジメチルエチル）－６－メチルフェニル］エチルエステル亜リン酸、ビス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）［１，１ビフェニル］－４，４’－ジイルビスホスホナイト、テトラ（Ｃ１２～Ｃ１５アルキル）－４，４’-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、３，９－ビス（２，６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５ウンデカン］、１，１’－ビフェニル－４，４’－ジイルビス［亜ホスホン酸ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）］等があげられる。これらのリン系酸化防止剤は１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、トリス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＦＯＳ（登録商標、以下同じ）１６８）、３，９－ビス（２，６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５ウンデカン］（ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＰＥＰ－３６）、テトラ（Ｃ１２～Ｃ１５アルキル）－４，４’-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト（城北化学製、ＪＡ－８０５）、１，１’－ビフェニル－４，４’－ジイルビス［亜ホスホン酸ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）］（クラリアントケミカルズ製、ＨＯＳＴＡＮＯＸ（登録商標、以下同じ）　Ｐ－ＥＰＱ）は、水洗濯処理後の耐酸化分解性良好であ

るため、好適に採用できる。

[0061] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられるフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤の添加時期や添加法に関しては特に制限はない。海成分および／または島成分を一旦冷却固化後再溶融した状態で混練してもよく、また、海成分および／または島成分と直接ブレンドしてもよい。強制的に吸湿性ポリマーと混ぜる観点から、島成分を一旦冷却固化後再溶融した状態で二軸混練機にて混練するのが好ましい。

[0062] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、チオプロピオネート化合物などの硫黄系酸化防止剤の添加に関しては特に制限はないが、得られる繊維の明度の観点から硫黄系酸化防止剤を添加しないことが好ましい。

[0063] 第１の発明の海島型複合繊維の製造では、溶融紡糸を行う前に、海成分、島成分を乾燥させ、含水率を３００ｐｐｍ以下としておくことが好ましい。含水率が３００ｐｐｍ以下であれば、溶融紡糸の際に加水分解による分子量低下や水分による発泡が抑制され、安定して紡糸を行うことができるため好ましい。

[0064] 第１の発明の海島型複合繊維の製造では、事前に乾燥したチップをエクストルーダー型やプレッシャーメルター型などの溶融紡糸機へ供給して、海成分と島成分を別々に溶融し、計量ポンプで計量する。その後、紡糸ブロックにおいて加温した紡糸パックへ導入して、紡糸パック内で溶融ポリマーを濾過した後、後述する海島複合口金で海成分と島成分を合流させて海島構造として、紡糸口金から吐出して繊維糸条とする。

[0065] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる海島複合口金として、例えば、特開２００７－１００２４３号公報に開示されているパイプ群が配置された従来公知のパイプ型海島複合口金を用いて製造してもよい。しかしながら、従来のパイプ型海島複合口金では、最外層の海成分の厚みは１５０ｎｍ程度が技術の限界であり、本発明の必須要件である繊維横断面における最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）を満たすことが困難である。そのため、本発明では、特開２０１１－１７４２１５号公報に記載の海島複合口金

を用いた方法が好適に用いられる。

[0066] 本発明の海島型複合繊維の製造で用いられる海島複合口金の一例として、図２～４に示す部材で構成される海島複合口金について説明する。図２（ａ）～（ｃ）は、本発明に用いる海島複合口金の一例を模式的に説明するための説明図であって、図２（ａ）は海島複合口金を構成する主要部分の正断面図、図２（ｂ）は分配プレートの一部の横断面図、図２（ｃ）は吐出プレートの一部の横断面図である。図２（ｂ）および図２（ｃ）は図２（ａ）を構成する分配プレートおよび吐出プレートであって、図３は分配プレートの平面図、図４は本発明における分配プレートの一部の拡大図であり、それぞれが一つの吐出孔に関わる溝および孔として記載したものである。

[0067] 第１の発明の海島型複合繊維の製造では、複合ポリマー流が計量プレート、分配プレートを経て形成され、吐出プレートの吐出孔から吐出される。具体的には、紡糸パック上流からポリマーＡ（島成分）とポリマーＢ（海成分）が、図２の計量プレートのポリマーＡ用計量孔（１０－（ａ））およびポリマーＢ用計量孔（１０－（ｂ））に流入し、下端に穿設された孔絞りによって計量された後、分配プレートに流入される。分配プレートでは、計量孔１０から流入したポリマーを合流するための分配溝１１（図３：１１－（ａ）、１１－（ｂ））とこの分配溝の下面にはポリマーを下流に流すための分配孔１２（図４：１２－（ａ）、１２－（ｂ））が穿設されている。また、複合ポリマー流の最外層に海成分であるポリマーＢから構成される層を形成するため、図３に示すような分配孔を底面に穿設した環状溝１６が設置される。この分配プレートから吐出されたポリマーＡおよびポリマーＢによって構成された複合ポリマー流は、吐出導入孔１３から吐出プレート９に流入される。次に、複合ポリマー流は、所望の径を有した吐出孔に導入する間に縮小孔１４によって、ポリマー流に沿って断面方向に縮小され、分配プレートで形成された断面形態を維持して、吐出孔１５から吐出される。

[0068] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、海島複合口金から吐出された繊維糸条は、冷却装置によって冷却固化し、第１ゴデットローラーで引き

取り、第２ゴデットローラーを介してワインダーで巻き取り、巻取糸とする。なお、紡糸操業性、生産性、繊維の機械的特性を向上させるために、必要に応じて紡糸口金下部に２～２０ｃｍの長さの加熱筒や保温筒を設置してもよい。また、給油装置を用いて繊維糸条へ給油してもよく、交絡装置を用いて繊維糸条へ交絡を付与してもよい。

[0069] 第１の発明の海島型複合繊維の製造における溶融紡糸の紡糸温度は、海成分、島成分の融点や耐熱性などに応じて適宜選択することができるが、２４０～３２０℃であることが好ましい。紡糸温度が２４０℃以上であれば、紡糸口金より吐出された繊維糸条の伸長粘度が十分に低下するため吐出が安定し、さらには、紡糸張力が過度に高くならず、糸切れを抑制することができるため好ましい。一方、紡糸温度が３２０℃以下であれば、紡糸時の熱分解を抑制することができ、繊維の機械的特性の低下や着色を抑制できるため好ましい。

[0070] 第１の発明の海島型複合繊維の製造における溶融紡糸の紡糸速度は、海成分、島成分の組成、紡糸温度などに応じて適宜選択することができる。一旦溶融紡糸を行って巻き取った後、別途、延伸または仮撚を行う二工程法の場合の紡糸速度は、５００～６０００ｍ／分であることが好ましい。紡糸速度が５００ｍ／分以上であれば、走行糸条が安定し、糸切れを抑制することができるため好ましく、一方、紡糸速度が６０００ｍ／分以下であれば、紡糸張力の抑制により糸切れなく、安定した紡糸を行うことができるため好ましい。二工程法の場合の紡糸速度は４５００ｍ／分以下であることがより好ましく、４０００ｍ／分以下であることが更に好ましい。また、一旦巻き取ることなく紡糸と延伸を同時に行う一工程法の場合の紡糸速度は、低速ローラーを５００～５０００ｍ／分、高速ローラーを２５００～６０００ｍ／分とすることが好ましい。低速ローラーおよび高速ローラーが上記の範囲内であれば、走行糸条が安定するとともに、糸切れを抑制することができ、安定した紡糸を行うことができるため好ましい。

[0071] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、一工程法または二工程法に

より延伸を行う場合には、一段延伸法または二段以上の多段延伸法のいずれの方法によってもよい。延伸における加熱方法としては、走行糸条を直接的あるいは間接的に加熱できる装置であれば、特に限定されない。加熱方法の具体例として、加熱ローラー、熱ピン、熱板、温水、熱水などの液体浴、熱空、スチームなどの気体浴、レーザーなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらの加熱方法は単独で使用してもよく、複数を併用してもよい。加熱方法としては、加熱温度の制御、走行糸条への均一な加熱、装置が複雑にならない観点から、加熱ローラーとの接触、熱ピンとの接触、熱板との接触、液体浴への浸漬を好適に採用できる。

[0072] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、延伸を行う場合の延伸温度は、延伸後の繊維の強度、伸度などに応じて適宜選択することができるが、５０～１５０℃であることが好ましい。延伸温度が５０℃以上であれば、延伸に供給される糸条の予熱が充分に行われ、延伸時の熱変形が均一となり、繊度斑の発生を抑制でき、染め斑や毛羽が少なく、品位が良好となるため好ましい。一方、延伸温度が１５０℃以下であれば、加熱ローラーとの接触に伴う繊維同士の融着や熱分解を抑制することができ、工程通過性や品位が良好であるため好ましい。また、必要に応じて６０～１５０℃の熱セットを行ってもよい。

[0073] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、延伸を行う場合の延伸倍率は、延伸前の繊維の伸度や、延伸後の繊維の強度や伸度などに応じて適宜選択することができるが、１．０２～７．０倍であることが好ましい。延伸倍率が１．０２倍以上であれば、延伸によって繊維の強度や伸度などの機械的特性を向上させることができるため好ましい。一方、延伸倍率が７．０倍以下であれば、延伸時の糸切れが抑制され、安定した延伸を行うことができるため好ましい。

[0074] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、延伸を行う場合の延伸速度は、延伸方法が一工程法または二工程法のいずれであるかなどに応じて適宜選択することができる。一工程法の場合には、上記紡糸速度の高速ローラー

の速度が延伸速度に相当する。二工程法により延伸を行う場合の延伸速度は、３０～１０００ｍ／分であることが好ましい。延伸速度が３０ｍ／分以上であれば、走行糸条が安定し、糸切れが抑制できるため好ましい。一方、延伸速度が１０００ｍ／分以下であれば、延伸時の糸切れが抑制され、安定した延伸を行うことができるため好ましい。

[0075] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、仮撚加工を行う場合には、１段ヒーターのみ使用する、いわゆるウーリー加工以外に、１段ヒーターと２段ヒーターの両方を使用する、いわゆるブレリア加工を適宜選択することができる。ヒーターの加熱方法は、接触式、非接触式のいずれであってもよい。仮撚加工機の具体例として、フリクションディスク式、ベルトニップ式、ピン式などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0076] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、仮撚加工を行う場合のヒーター温度は、１２０～２１０℃であることが好ましい。ヒーター温度が１２０℃以上であれば、仮撚加工に供給される糸条の予熱が充分に行われ、延伸に伴う熱変形が均一となり、繊度斑の発生を抑制でき、染め斑や毛羽が少なく、品位が良好となるため好ましい。一方、ヒーター温度が２１０℃以下であれば、加熱ヒーターとの接触に伴う繊維同士の融着や熱分解が抑制されるため、糸切れや加熱ヒーター等の汚れが少なく、工程通過性や品位が良好であるため好ましい。

[0077] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、仮撚加工を行う場合の延伸倍率は、仮撚加工前の繊維の伸度や、仮撚加工後の繊維の強度や伸度などに応じて適宜選択することができるが、１．０１～２．５倍であることが好ましい。延伸倍率が１．０１倍以上であれば、延伸によって繊維の強度や伸度などの機械的特性を向上させることができるため好ましい。一方、延伸倍率が２．５倍以下であれば、仮撚加工時の糸切れが抑制され、安定した仮撚加工を行うことができるため好ましい。

[0078] 第１の発明の海島型複合繊維の製造において、仮撚加工を行う場合の加工速度は、適宜選択することができるが、２００～１０００ｍ／分であること

が好ましい。加工速度が２００ｍ／分以上であれば、走行糸条が安定し、糸切れが抑制できるため好ましい。一方、加工速度が１０００ｍ／分以下であれば、仮撚加工時の糸切れが抑制され、安定した仮撚加工を行うことができるため好ましい。

[0079] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる繊維の形態に関しては特に制限がなく、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープルなどのいずれの形態であってもよい。また、一般の繊維と同様に仮撚や撚糸などの加工が可能であり、製織や製編についても一般の繊維と同様に扱うことができる。

[0080] 第１の発明の海島型複合繊維の製造で用いられる繊維構造体の形態は、特に制限がなく、公知の方法に従い、織物、編物、パイル布帛、不織布や紡績糸、詰め綿などにすることができる。また、本発明の海島型複合繊維の製造で用いられる繊維構造体は、いかなる織組織または編組織であってもよく、平織、綾織、朱子織あるいはこれらの変化織や、経編、緯編、丸編、レース編あるいはこれらの変化編などが好適に採用できる。

[0081] 第１の発明の海島型複合繊維は、繊維構造体にする際に交織や交編などによって他の繊維と組み合わせてもよく、他の繊維との混繊糸とした後に繊維構造体としてもよい。

[0082] 第１の発明の海島型複合繊維は、繊維または繊維構造体のいずれの状態において染色してもよい。また染色方法は、特に制限がなく、公知の方法に従い、チーズ染色機、液流染色機、ドラム染色機、ビーム染色機、ジッガー、高圧ジッガーなどを好適に採用することができる。染料濃度や染色温度に関して特に制限がなく、公知の方法を好適に採用できる。また、必要に応じて、染色加工前に精練を行ってもよく、染色加工後に還元洗浄を行ってもよい。

[0083] 次に、第２の発明に係るポリエステル組成物について説明する。

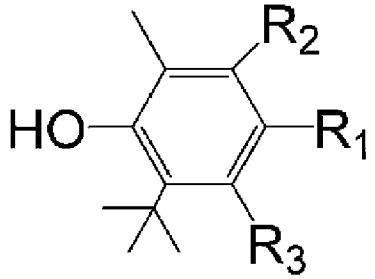
[0084] 上述のとおり、本発明における吸湿性とは、軽い運動後の衣服内温湿度を想定した温度３０℃、湿度９０％ＲＨにおける吸湿率と、外気温湿度として

温度２０℃、湿度６５％ＲＨにおける吸湿率の差：△ＭＲで表すことが出来る。△ＭＲの値が大きいほど吸湿性が高くなり、繊維や布帛としたときに着用快適性が向上する。

[0085] 第２の発明のポリエステル組成物の△ＭＲは、着用快適性の観点から、好ましくは２．０～２５．０％であり、４．０～２５．０％以下がより好ましく、８．０～２５．０％以下が更に好ましく、１５．０～２５．０％以下が特に好ましく２０．０～２５．０％以下が最も好ましい。△ＭＲが２．０％より小さいときは、吸湿性が低く衣服内の蒸れ感が大きくなる。△ＭＲが２５．０％より大きいときは、溶融成形性が悪化し、成形品の機械的強度が低下や毛羽が発生する場合がある。

[0086] 第２の発明のポリエステル組成物は、芳香族ジカルボン酸および、またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールおよび、またはそのエステル形成性誘導体からなるポリエステルに、数平均分子量が５，０００～２０，０００のポリエチレングリコールを１０～５０重量％共重合した共重合ポリエステルに、下記化学式（1）で表されるフェノール系酸化防止剤を１０．０～２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有し、リン系酸化防止剤をリン量として１５．０～７５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有しているポリエステル組成物である。

[0087] [化2]



…（1）

[0088] 上記式中、R_1、R_2、R_3は炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれかを表す。

[0089] 第２の発明において、ポリエステルとはジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体と、ジオール及びこれらのエステル形成性誘導体からなるポリエステルである。

[0090] このようなポリエステルとして具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン－１，２－ビス（２－クロロフェノキシ）エタン－４，４’－ジカルボキシレート等が挙げられる。本発明は、結晶性に優れ、重合終了吐出時のカッティング性に優れるという観点から、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

[0091] これらのポリエステルにはジカルボン酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、５－スルホイソフタル酸等のジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体が共重合されていてもよい。好ましくは全ジカルボン酸成分に占める共重合ジカルボン酸成分の量が２０モル％以下、更に好ましくは１０モル％以下である。

[0092] また、これらのポリエステルにはジオール成分として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコール等のジオール化合物及びそのエステル形成性誘導体等が共重合されていてもよい。好ましくは全ジオール成分中に占めるブタンジオールが８０モル％以上である。ブタンジオール以外のジオール成分として、発明の効果を損ねない範囲内で共重合することもできる。

[0093] 第２の発明のポリエステル組成物はポリエチレングリコールを共重合したポリエステルであることを特徴とする。ポリエチレングリコールを混練する場合と比較して、高次加工工程における洗浄工程でポリエチレングリコールの溶出がなく、高い吸湿性を維持出来ることから、繊維等の加工品として好適に用いられる。

[0094] 第２の発明において、ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールは数平均分子量５０００～２００００であり、得られる共重合ポリエステ

ルに対して１０～５０重量％共重合していることを特徴としている。ここで、共重合ポリエステル中のポリエチレングリコールの数平均分子量および共重合量の具体的な測定方法は後述するが、共重合ポリエステルをアルカリ水溶液で加水分解した後、ゲル浸透クロマトグラフ（ＧＰＣ）により測定することができる。

[0095] 第２の発明において、ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールを特定の数平均分子量とすることで吸湿特性が極めて大きくなり加工性が良好となる。具体的には共重合ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールの数平均分子量が５０００以上で吸湿性能が極めて大きくなる。この理由は明らかとはなっていないが数平均分子量が５０００以上であると、第２の発明のポリエステル組成物ポリエステル中のポリエチレングリコールとポリエステルが特異な構造を形成しており、そのため吸湿性が極めて高くなると考えている。ポリエチレングリコールの数平均分子量は５５００以上がより好ましく、６０００以上が更に好ましい。

[0096] 第２の発明において、ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールの数平均分子量が２００００を超えるとポリエチレンテレフタレートとの反応性が低下し、重合時の吐出性が劣り、またポリエチレングリコールが熱水で溶け出すという問題が生じる場合がある。ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールの数平均分子量は成形性、特に製糸性の観点から１００００以下がより好ましい。

[0097] 第２の発明において、ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールの数平均分子量は以下の手順にて算出することができる。共重合ポリエステル、約０．０５ｇを密閉可能なバイアル瓶に採取し、２８重量％のアンモニア水１ｍＬを加え、１２０℃で５時間加熱し試料を溶解する。放冷後、精製水１ｍｌ、６Ｍ塩酸１．５ｍｌを加え、精製水で５ｍｌに定容する。遠心分離後、０．４５μｍフィルターで濾過し、濾液に含まれる片末端封鎖ポリアルキレンオキサイド化合物の数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）にて測定する。なお、第２の発明における共重合成

分であるポリエチレングリコールの数平均分子量とは、ＧＰＣにより標準ポリエチレングリコール換算の値として求めたものを指す。

[0098] 第２の発明において、ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールの共重合量は１０～５０重量％であることを特徴としている。ポリエチレングリコールの共重合量が１０重量％より少ないと得られた共重合ポリエステルの吸湿性が小さく、ポリエチレングリコールを共重合しないポリエステルと同等程度の吸湿性となり、衣服内の蒸れ感が大きくなる。高い吸湿性を得ることができるという観点から、ポリエチレングリコールの共重合量は、１０重量％以上が好ましく、２０重量％以上がより好ましく、３０重量％以上が更に好ましく、４０重量％以上が特に好ましい。また、耐熱性、溶融成形性、例えば紡糸性の観点からポリエチレングリコールの添加量は５０重量％以下である必要がある。５０重量％を超えると得られた共重合ポリエステルが高い温度域での使用に耐えられない、あるいは成形品の機械的強度が低下する場合がある。

[0099] 第２の発明において、ポリエステルに共重合されたポリエチレングリコールの共重合量は以下の手順にて算出することができる。共重合ポリエステル、約０．０５ｇを核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）の測定チューブに採取し、重水素化１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－イソプロパノール（ＨＦＩＰ）１ｇを加え溶解する。この溶液を１Ｈ－ＮＭＲ測定行うことで、ポリエステル組成物に共重合されたポリエチレングリコールの共重合量を算出することができる。

[0100] 第２の発明における共重合ポリエステルの製造方法は特に限定されるものではなく、公知の重縮合法や開環重合法などにより製造することができ、バッチ重合および連続重合のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による反応のいずれでも適用することができるが、カルボキシル末端基量を少なくすることができるという点で、連続重合が好ましく、コストの点で、直接重合が好ましい。

[0101] 第２の発明におけるポリエステルが、ジカルボン酸またはそのエステル形

成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である場合には、ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、エステル化反応またはエステル交換反応し、次いで重縮合反応することにより製造することができる。なお、エステル化反応またはエステル交換反応および重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に重合反応触媒を添加することが好ましく、重合反応触媒の具体例としては、チタン酸のメチルエステル、テトラ－ｎ－プロピルエステル、テトラ－ｎ－ブチルエステル、テトライソプロピルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ－ｔ－ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリルエステル、あるいはこれらの混合エステルなどの有機チタン化合物、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイドおよびブチルヒドロキシスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などのアルキルスタンノン酸などのスズ化合物、ジルコニウムテトラ－ｎ－ブトキシドなどのジルコニア化合物、三酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物などが挙げられるが、これらの内でも有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、さらに、チタン酸のテトラ－ｎ－プロピルエステル、テトラ－ｎ－ブチルエステルおよびテトライソプロピルエステルが好ましく、チタン酸のテトラ－ｎ－ブチルエステルが特に好ましい。これらの重合反応触媒は、１種のみを用いてもよく、２種以上を併用することもできる。重合反応触媒の添加量は、機械特性、成形性および色調の点で、ポリエステル樹脂１００重量部に対して、０．００５～０．５重量部の範囲が好ましく、０．０１～０

．２重量部の範囲がより好ましい。

[0102] 共重合成分のポリエチレングリコールの添加時期は、例えば、エステル化反応またはエステル交換反応前、エステル化反応またはエステル交換反応が実質的に終了した時点から重縮合反応が開始されるまで、重縮合反応が実質的に終了した後などの任意の段階に添加される。

[0103] 本発明のポリエステル組成物の製造方法においては、芳香族ジカルボン酸と、１，４－ブタンジオールを５０モル％以上含むジオールを用いてエステル化反応を行うことが好ましい。

[0104] 芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、フタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、ビス（ｐ－カルボキシフェニル）メタン、アントラセンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、および５－ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。

[0105] 耐熱性、機械特性および染色性に優れるポリエステル組成物を効率的に製造できるという点で、全ジカルボン酸成分中、テレフタル酸が５０モル％以上であることが好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましく、１００モル％であることが最も好ましい態様である。テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分として、イソフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸を併用することも好ましい態様である。

[0106] ジオールとしては、芳香族ジオール、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、複素環式ジオールなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0107] 上記の芳香族ジオールとしては、例えば、ポリオキシエチレン－（２．０）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン－（２．３）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン－（２．８）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、およびポリオキシエチレン－（３．０）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン等のエチレンオキサイドを付加したビスフェノー

ルＡ誘導体と、ポリオキシプロピレン－（２．０）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン－（２．３）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン－（２．８）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、およびポリオキシプロピレン－（３．０）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン等のプロピレンオキサイドを付加したビスフェノールＡ誘導体等が挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0108] 上記の他の脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0109] 上記の脂環式ジオールとしては、例えば、シクロペンタンジオール、１，２－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、および１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0110] 上記の複素環式ジオールとしては、例えば、イソソルビド、イソマンニド、およびイソイデット等が挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0111] 結晶化特性、成形性、耐熱性および機械特性に優れるポリブチレンテレフタレートを効率的に製造できるという点から、全ジオール成分中、１，４－ブタンジオールが５０モル％以上であることが好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましく、１００モル％であることが最も好ましい態様である。１，４－ブタンジオール以外のジオール成分として、エチレングリコール、１，３－プロパンジオールおよび１，４－シクロヘキサンジメタノールを併用することも好ましい態様である。

[0112] 本発明の実施形態において、エステル化反応を、反応圧力３０ｋＰａ以上

９５ｋＰａ以下の減圧下にて実施することが好ましい。エステル化反応の反応圧力が３０ｋＰａ以上の場合、得られたポリエステルを用いた糸の強度をより向上させることができる。得られたポリエステルを用いた糸の強度をより向上させることができるという点から、エステル化反応の反応圧力を６０ｋＰａ以上とすることが好ましく、８０ｋＰａ以上とすることがより好ましく、８５ｋＰａ以上とすることがより好ましい。一方、エステル化反応またはエステル交換反応の圧力が９５ｋＰａ以下であると、エステル化反応の反応時間をより短縮することができる。

[0113] 本発明の実施形態において、エステル化反応またはエステル交換反応には、反応時間を短縮できる点から、反応触媒を使用することができる。反応触媒としては、チタン化合物および／またはスズ化合物などが挙げられる。本発明においては、反応時間をより短縮できる点から、チタン化合物を用いることが好ましい。

[0114] 本発明の実施形態において、エステル化反応時に反応触媒として使用されるチタン化合物としては、一般式（R_1O）ｎＴｉ（OR_2）（４－ｎ）（ただし、式中、R_1およびR_2はそれぞれ独立に炭素数１～１０の脂肪族、脂環族または芳香族の炭化水素基を表し、ｎは０～４の数字（小数を含む）を表す。）で示されるチタン酸エステルまたはその縮合物が好ましい。

[0115] 上記一般式で表されるチタン化合物の具体例としては、チタン酸のメチルエステル、テトラ－ｎ－プロピルエステル、テトラ－ｎ－ブチルエステル、テトライソプロピルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ－ｔ－ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステルおよびトリルエステルあるいはこれらの混合エステルなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。これらのなかでも、ポリエステルをより効率的に製造できるという点から、チタン酸のテトラ－ｎ－プロピルエステル、テトラ－ｎ－ブチルエステルおよびテトライソプロピルエステルが好ましく、特にチタン酸のテトラ－ｎ－ブチルエステルが好ましく使用される。

[0116] これらのチタン化合物の添加量は、ポリエステルをより効率的に製造でき

るという点から、生成するポリエステル１００重量部に対して、好ましくは０．０２～０．２重量部の範囲である。

[0117] スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズオキサイド、ヘキサエチルジスズオキサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキサイド、ジドデシルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、トリフェニルスズハイドロオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイドおよびブチルヒドロキシスズオキサイドなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。これらのなかでも、ポリブチレンテレフタレートをより効率的に製造できるという点から、モノアルキルスズ化合物が好ましく使用される。

[0118] また、他のスズ化合物としては、スタンノン酸も用いることができる。例えば、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸およびブチルスタンノン酸などのアルキルスタンノン酸が好ましく使用される。これらを２種以上用いてもよい。

[0119] これらのスズ化合物の添加量は、ポリエステルをより効率的に製造できるという点から、生成するポリエステル１００重量部に対して、好ましくは０．０３～０．２重量部の範囲である。

[0120] これら反応触媒の添加時期は、エステル化反応終了前であればいつでも構わないが、反応時間をより短縮できる点から、エステル化反応開始前に添加することがより好ましい。

[0121] 本発明の実施形態において、エステル化反応は、１，４－ブタンジオールを５０モル％以上含むジオール成分と、テレフタル酸のモル比が１．２より大きく２．５以下である条件下で行うことが好ましい。モル比の上限値は、１，４－ブタンジオールの環化による副生ＴＨＦ発生量を抑え、効率的に製造することができ、重縮合反応の反応時間を短縮する効果の点および紡糸時に紡糸パックを交換する頻度を減らすことができる点から、１．８以下であ

ることがより好ましい。

[0122] 本発明の実施形態におけるエステル化反応において、反応を効率的に進行させるという点から、ジオール成分の追加添加を行ってもよい。ジオール成分の追加添加は、エステル化反応またはエステル交換反応の終了後、重縮合反応の開始前に行ってもよいが、重合時間短縮の点から、エステル化反応の開始後、重縮合反応の開始までのいずれかの段階で行うことがより好ましい。ジオール成分の追加添加は、複数回行ってもよいが、操作性の点から、エステル化反応の開始後、重縮合反応の開始までのいずれかの段階で１回行うことが好ましい。

[0123] 本発明の実施形態において、エステル化反応またはエステル交換反応の反応温度は、好ましくは１４０℃以上であり、より好ましくは１５０℃以上であり、１６０℃以上がさらに好ましい。また、エステル化反応の反応温度は、好ましくは２９０℃以下であり、より好ましくは２８０℃以下であり、２４０℃以下がさらに好ましい。

[0124] 次に本発明における重縮合反応について説明する。

[0125] 本発明の実施形態において、重縮合反応は、重縮合反応を効果的に進める上で、必要に応じて反応触媒を別途添加することができる。例えば、三酸化アンチモンや酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物、ジルコニウムテトラ－ｎ－ブトキシドなどのジルコニア化合物、前記のチタン化合物および前記のスズ化合物などを、生成する共重合ポリエステル１００重量部に対して０．０１～０．１５重量部の範囲で添加することが好ましく、特にチタン化合物を使用することが好ましい。

[0126] これら反応触媒の添加時期は、重縮合反応終了前であればいつでも構わないが、反応時間を短縮できる点から、エステル化反応終了後、重縮合反応開始前に添加することが好ましい。

[0127] 本発明において、あらかじめ重合槽にポリエチレングリコールを仕込んでおいて、重合槽の温度が２１０℃以下のときに、エステル化生成物を移行することが好ましい。ポリエチレングリコールの分解を抑制でき、重縮合反応

性が低下しないという点から２１０℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましい。

[0128] なお、本発明において、エステル化生成物を移行するときの重合槽の温度とは、あらかじめ重合槽に仕込んであるポリエチレングリコールの温度と同義である。

[0129] 本発明において、あらかじめ重合槽にポリエチレングリコールを仕込んでおいて、水分率０．０１％以下の調湿した空気または窒素下にてポリエチレングリコールを溶融することが好ましい。ポリエチレングリコールの分解を抑制でき、重縮合反応性が低下しないという点から、水分率０．０１％以下の空気または窒素下にてポリエチレングリコールを溶融することが好ましい。

[0130] 本発明の実施形態において、紡糸時に紡糸パックを交換する頻度を減らすことができる点から、重合時に酸化防止剤としてペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０（ＩＲ１０１０））を添加することが好ましい。ＩＲ１０１０の添加量は、好ましくは０．１５～０．５０重量部の範囲で添加することが好ましく、０．２５～０．５０重量部がより好ましく、０．３５～０．５０重量部が最も好ましい。添加量が０．１５重量部未満では、紡糸時に紡糸パックを交換する頻度を減らす効果が発現しない傾向にある。添加量が０．５０重量部より多いと、窒素酸化物存在下にて得られた糸が黄変してしまう傾向にある。

[0131] 本発明の実施形態において、重縮合反応は、重縮合反応時間を短縮できるという点から、反応圧力１３３Ｐａ以下の減圧条件下で行うことが好ましい。

[0132] 重縮合反応では、回分法または連続法などの、通常のポリエステルの製造に用いられる重縮合条件をそのまま適用することができる。例えば、重縮合反応の反応温度は、好ましくは２３０℃以上であり、さらに好ましくは２４０℃以上である。また、重縮合反応の反応温度は、好ましくは２６０℃以下

であり、さらに好ましくは２５５℃以下である。

[0133] 本発明の実施形態において、分子量が大きく、固有粘度が高いポリエステル原料を得るために、さらに固相重合を行ってもよい。固相重合は、減圧下または窒素雰囲気下で行われることが一般的であるが、本発明においては特に限定されない。固相重合温度は、反応速度および生産性の点から、１８０℃以上が好ましく、１８５℃以上がより好ましい。一方、ポリエステルチップ同士の融着を抑制する点から、２４０℃以下が好ましく、２３０℃以下がより好ましい。固相重合温度は、上記範囲内で任意に設定可能である。一般的な傾向として、低い温度で重合した場合には、反応速度が低下して期待する固有粘度まで上昇させる時間が長くなるが、最高到達固有粘度は高くなる。逆に重合温度を高くした場合には、反応速度が上昇するが、同時に劣化反応も進行するため、最高到達固有粘度は低くなる。

[0134] 本発明において、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、リン酸トリアミド、リン酸モノアンモニウム、リン酸トリメチル、リン酸ジメチル、リン酸ジフェニル、リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリフェニルおよびホスホン酸ジメチルフェニルなどのリン化合物を配合することにより、得られる共重合ポリエステルの色調が著しく改善されるという好ましい効果が得られる。これらのリン化合物は、例えば、共重合ポリエステルの製造方法において、重縮合反応時に添加することが好ましい。

[0135] 第２の発明のポリエステル組成物には、成形加工工程での各種ガイド、ローラー等の接触物との摩擦を低減し工程通過性の向上や、製品の色調を調整する目的で粒子を添加しても構わない。この粒子の種類は、従来公知の粒子のいずれでも用いることができる。具体的には、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の無機粒子や、架橋ポリスチレン等の有機高分子粒子を用いることができる。これらの粒子の中でも、二酸化チタン粒子は、ポリマー中での分散性が良好で、比較的低コストであることから好ましい。二酸化チタン粒

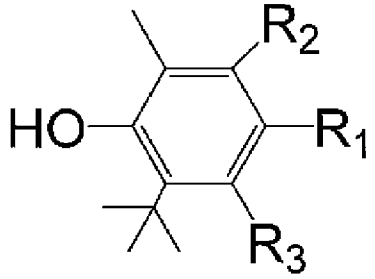
子は、湿式、乾式の種々の方法で製造され、必要に応じて、粉砕、分級等の前処理を施された上で、共重合ポリエステルの反応系に添加される。共重合ポリエステル反応系への粒子の添加は任意の段階で良いが、実質的にエステル化反応またはエステル交換反応を完結させた後に添加するとポリマー中の分散性が良好となるため好ましい。粒子のポリマーに対する添加量や粒子径は、適用する用途によって変化し、特に限定されないが、共重合ポリエステルに対し０．０１～１０重量%、平均粒子径として０．０５～５μｍ、粒子径が４μｍ以上の粗大粒子が１０００個／０．４ｍｇ以下の範囲であると、工程通過性や色調が特に良好となり好ましい。

[0136] また、第２の発明のポリエステル組成物は、色調調整剤として青系調整剤、赤系調整剤、紫系調整剤を添加してもよい。本発明の色調調整剤とは樹脂等に用いられる染料のことであり、ＣＯＬＯＲ ＩＮＤＥＸ ＧＥＮＥＲＩＣ ＮＡＭＥで具体的にあげると、ＳＯＬＶＥＮＴ ＢＬＵＥ １０４、ＳＯＬＶＥＮＴ ＢＬＵＥ １２２、ＳＯＬＶＥＮＴ ＢＬＵＥ ４５等の青系の色調調整剤、ＳＯＬＶＥＮＴ ＲＥＤ １１１、ＳＯＬＶＥＮＴ ＲＥＤ １７９、ＳＯＬＶＥＮＴ ＲＥＤ １９５、ＳＯＬＶＥＮＴ ＲＥＤ １３５、ＰＩＧＭＥＮＴ ＲＥＤ ２６３、ＶＡＴ ＲＥＤ ４１等の赤系の色調調整剤、ＤＥＳＰＥＲＳＥ ＶＩＯＬＥＴ ２６、ＳＯＬＶＥＮＴ ＶＩＯＬＥＴ １３、ＳＯＬＶＥＮＴ ＶＩＯＬＥＴ ３７、ＳＯＬＶＥＮＴ ＶＩＯＬＥＴ ４９等の紫系の色調調整剤が挙げられる。なかでも装置腐食の要因となりやすいハロゲンを含有せず、高温での耐熱性が比較的良好で発色性に優れた、ＳＯＬＶＥＮＴ ＢＬＵＥ １０４、ＳＯＬＶＥＮＴ ＢＬＵＥ ４５、ＳＯＬＶＥＮＴ ＲＥＤ １７９、ＳＯＬＶＥＮＴ ＲＥＤ １９５、ＳＯＬＶＥＮＴ ＲＥＤ １３５、ＳＯＬＶＥＮＴ ＶＩＯＬＥＴ ４９が好ましく用いられる。また、これらの色調調整剤を目的に応じて、１種類または複数種類用いることができる。特に青系調整剤と赤系調整剤をそれぞれ１種類以上用いると色調を細かく制御できるため好ましい。さらにこの場合には、添加する色調調整剤の総量に対して青系調整剤の比率が

５０重量％以上であると得られる共重合ポリエステルの色調が特に良好となり好ましい。最終的に共重合ポリエステルに対する色調調整剤の含有量は総量で３０ｐｐｍ以下であることが好ましい。３０ｐｐｍを超えると共重合ポリエステルの透明性低下や、くすんだ発色となることがある。含有量は核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）により色調調整剤の構造特定および色調調整剤の構成部分の割合から算出できる。

[0137] 第２の発明のポリエステル組成物は、下記化学式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を更に含むことを特徴としている。

[0138] [化3]



…（1）

[0139] 上記式中、R_1、R_2、R_3は炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれかを表す。

[0140] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるフェノール系酸化防止剤としては、具体的には、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス｛１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル｝２，４，８，１０－テトラオキサスピロ｛５，５｝ウンデカン、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒド

ロキシベンジル）ベンゼン、ビス｛３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド｝グリコールエステル、トコフェロール、ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）、ビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオン酸］［エチレンビス（オキシエチレン）］、１，３，５－トリス［［４－（１，１－ジメチルエチル）－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルフェニル］メチル］－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらのフェノール系化合物は１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。酸化分解抑制効果が高くかつ水洗濯処理の際に生成される黄色のキノン系化合物の量が減少し、黄変抑制効果が高いという観点から、ビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオン酸］［エチレンビス（オキシエチレン）］（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ２４５）、３，９－ビス｛１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル｝２，４，８，１０－テトラオキサスピロ｛５，５｝ウンデカン（ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＡＯ－８０）、１，３，５－トリス［［４－（１，１－ジメチルエチル）－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルフェニル］メチル］－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（ＲＩＡＮＩＮＬＯＮ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ製、ＴＨＡＮＯＸ１７９０）を好適に採用できる。

[0141] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるフェノール系酸化防止剤の種類は以下の手順で同定することができる。ポリエステル組成物、約１ｇをＨＦＩＰ２０ｍＬに溶解後、トルエンを４０ｍＬ添加する。その後、メタノール６０ｍＬを加え、析出させる。調整した溶液を０．４５μｍフィルターで濾過し、エバポレーターを用いて濾液から溶媒を除去し、酸化防止剤を得ることができる。得られた酸化防止剤をＮＭＲ測定チューブに入れ、重水素化ＨＦＩＰ１ｇを加え溶解する。この溶液を１Ｈ－ＮＭＲ測定行うことで、

ポリエステル組成物に含有されるフェノール系酸化防止剤の構造が判明し、種類を同定することができる。

[0142] 第２の発明のポリエステル組成物は、上記フェノール系酸化防止剤を更に１０．０～２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有することを特徴としている。フェノール系酸化防止剤の含有量が１０ｍｍｏｌ／ｋｇより少ないと、第２の発明のポリエステル組成物を用いてなる複合繊維を、ドライクリーニング処理（ＪＩＳ　Ｌ１０９６）または水洗濯処理（ＪＩＳ　Ｌ０２１７）を実施後の耐酸化発熱性が低下し、９０時間未満で酸化発熱が発生する。フェノール系酸化防止剤の含有量が２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇより多いと、ポリエステル組成物を用いてなる繊維の配向が抑制されるため繊維強度が低下し、製編、製織工程における糸切れの多発や、使用時の毛羽発生による品位低下が起こる。耐酸化発熱性と繊維強度の観点から、フェノール系酸化防止剤の含有量は、７０．０～２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇがより好ましく、１２０．０～２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇが特に好ましい。

[0143] 第２の発明のポリエステル組成物は、上記フェノール系酸化防止剤を０．５～８．０重量％含有することを特徴としている。フェノール系酸化防止剤の含有量が０．５重量％より少ないと、第２の発明のポリエステル組成物を用いてなる複合繊維のドライクリーニング処理（ＪＩＳ　Ｌ１０９６）または水洗濯処理（ＪＩＳ　Ｌ０２１７）実施後の耐酸化発熱性が低下し、９０時間未満で酸化発熱が発生する場合がある。フェノール系酸化防止剤の含有量が８．０重量％より多いと、ポリエステル組成物を用いてなる繊維の配向が抑制されるため繊維強度が低下し、製編、製織工程における糸切れの多発や、使用時の毛羽発生による品位低下が起こる場合がある。耐酸化発熱性と繊維強度の観点から、フェノール系酸化防止剤の含有量は、３．０～８．０重量％がより好ましく、５．０～８．０重量％が特に好ましい。

[0144] 第２の発明のポリエステル組成物を用いてなる複合繊維の耐酸化発熱試験は以下の手順で実施する。ドライクリーニング処理（ＪＩＳ　Ｌ１０９６）または水洗濯処理（ＪＩＳ　Ｌ０２１７）を実施した試料を円筒形容器の深

さ２５ｍｍまで積み重ね、その中心部に熱電対を設置する。更に試料を積み重ねて円筒形容器に隙間無く充填する。試料を充填した円筒形容器を１５０℃に設定した恒温乾燥機に入れ、酸化発熱が開始する時間を測定する。酸化発熱開始時間が１００時間以上であれば合格、９０時間以上であれば良好、９０時間未満であれば不合格とした。

[0145] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるフェノール系酸化防止剤の含有量は、以下の手順で算出できる。共重合ポリエステル、約１ｇをＨＦＩＰ２０ｍＬに溶解後、トルエンを４０ｍＬ添加する。その後、メタノールで６０ｍＬを加え、析出させる。調整した溶液を０．４５μｍフィルターで濾過し、得られた濾液を測定用試料し、ＨＰＬＣ測定行うことで、ポリエステル組成物に含有されるフェノール系酸化防止剤の含有量を算出することができる。

[0146] 第２の発明のポリエステル組成物は、リン系酸化防止剤を含むことを特徴としている。リン系酸化防止剤を含んでいることで、水洗濯処理（ＪＩＳＬ０２１７）に使用される次亜塩素酸系漂白剤によるフェノールの失活が抑制され、水洗濯処理後も高い耐酸化発熱性を発現する。第２の発明のポリエステル組成物に含まれるリン系酸化防止剤は、リン元素を有した化合物であれば特に制限はない。具体的には、トリフェニルホスファイト、トリス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト、ビス［２，４ビス（１，１－ジメチルエチル）－６－メチルフェニル］エチルエステル亜リン酸、ビス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）［１，１ビフェニル］－４，４’－ジイルビスホスホナイト、テトラ（Ｃ１２～Ｃ１５アルキル）－４，４’-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、３，９－ビス（２，６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５ウンデカン］、１，１’－ビフェニル－４，４’－ジイルビス［亜ホスホン酸ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）］等があげられる。これらのリン系酸化防止剤は１種のみを使用しても

よく、２種以上を併用してもよい。なかでも、トリス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８）、３，９－ビス（２，６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５ウンデカン］（ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＰＥＰ－３６）、テトラ（Ｃ１２～Ｃ１５アルキル）－４，４’-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト（城北化学製、ＪＡ－８０５）、１，１’－ビフェニル－４，４’－ジイルビス［亜ホスホン酸ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）］（クラリアントケミカルズ製、ＨＯＳＴＡＮＯＸ　Ｐ－ＥＰＱ）は、水洗濯処理後の耐酸化分解性良好であるため、好適に採用でき、水洗濯処理後の黄変抑制の観点から、Ｐ－ＥＰＱまたはＰＥＰ－３６が更に好ましい。紡糸前のチップ乾燥時にブリードアウト抑制可能という観点から、ＰＥＰ－３６が特に好ましい。

[0147] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるリン系酸化防止剤の種類は以下の手順で同定することができる。共重合ポリエステル、約１ｇをＨＦＩＰ２０ｍＬに溶解後、トルエンを４０ｍＬ添加する。その後、メタノールで６０ｍＬを加え、析出させる。調整した溶液を０．４５μｍフィルターで濾過し、エバポレーターを用いて濾液から溶媒を除去し、酸化防止剤を得ることができる。得られた酸化防止剤をＮＭＲ測定チューブに入れ、重水素化ＨＦＩＰ１ｇを加え溶解する。この溶液を１Ｈ－ＮＭＲ測定を行うことで、ポリエステル組成物に含有されるリン系酸化防止剤の構造が判明し、種類を同定することができる。

[0148] 第２の発明のポリエステル組成物は、リン系酸化防止剤をリン量として１５．０～７５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有することを特徴としている。リン系酸化防止剤のリン量含有量が１５．０ｍｍｏｌ／ｋｇよりも少ないと水洗濯処理（ＪＩＳ　Ｌ０２１７）実施後に黄変が発生し、耐酸化発熱性が低下し、９０時間未満で酸化発熱が発生する場合がある。また、リン系酸化防止剤のリン量含有量が７５．０ｍｍｏｌ／ｋｇより多いと、ポリエステル組成物を用いてなる繊維の配向が抑制されるため繊維強度が低下し、製編、製織工程

における糸切れの多発や、使用時の毛羽発生による品位低下が起こる場合がある。水洗濯処理後の黄変抑制と耐酸化発熱性、繊維強度の観点から、リン系酸化防止剤のリン量含有量は、３５．０～６５．０ｍｍｏｌ／ｋｇがより好ましく、３５．０～５０．０ｍｍｏｌ／ｋｇが特に好ましい。

[0149] 第２の発明のポリエステル組成物は、リン系酸化防止剤をリン量として０．１０～０．２５重量％含有することを特徴としている。リン系酸化防止剤のリン量含有量が０．１０重量％よりも少ないと水洗濯処理（ＪＩＳ　Ｌ０２１７）実施後に黄変が発生し、耐酸化発熱性が低下し、９０時間未満で酸化発熱が発生する場合がある。また、リン系酸化防止剤のリン量含有量が０．２５重量％より多いと、ポリエステル組成物を用いてなる繊維の配向が抑制されるため繊維強度が低下し、製編、製織工程における糸切れの多発や、使用時の毛羽発生による品位低下が起こる場合がある。水洗濯処理後の黄変抑制と耐酸化発熱性、繊維強度の観点から、リン系酸化防止剤のリン量含有量は、０．１５～０．２５重量％がより好ましく、０．１５～０．２０重量％が特に好ましい。

[0150] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるリン系酸化防止剤のリン量含有量は、以下の手順で算出できる。共重合ポリエステル、約１ｇに硫酸１０ｍＬを加えサンドバス上にて２５０℃で分解させる。過塩素酸１．０ｍＬを加え、さらに３００℃で分解させる。試料が無色透明になったら、３５０℃で分解し、硫酸還流を行う。冷却後、２０％水酸化ナトリウム水溶液で中和する。得られた溶液と試料溶液として、分光光度計にて７２０ｎｍにおける吸光度を測定し、リン量を算出することができる。

[0151] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるリン系酸化防止剤は、窒素雰囲気下、１０℃／分の昇温速度で熱重量示差熱分析装置（ＴＧ－ＤＴＡ）にて加熱減量評価を行ったとき、５％重量減少温度が１７０℃以上であることを特徴とする。５％重量減少温度が１７０℃未満のとき、混練時や紡糸時に、分解および／または揮発してしまい、得られる繊維の耐酸化発熱性や黄変抑制効果が低下する傾向にある。耐酸化発熱性や黄変抑制効果が発現する

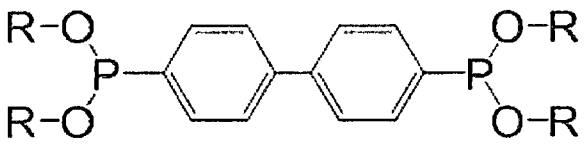
という観点から、５％重量減少温度は１７０℃以上が好ましく、１８０℃以上がより好ましく、２００℃以上が更に好ましく、２２０℃以上が特に好ましい。

[0152] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるリン系酸化防止剤は、１分子中にリン原子を２個以上含む分子構造であることを特徴とする。１分子中のリン原子が１個の分子構造のリン系酸化防止剤を用いると、混練時や紡糸時に揮発してしまい、得られる繊維の耐酸化発熱性や黄変抑制効果が低下する。耐酸化発熱性や黄変抑制効果が発現するという観点から、リン系酸化防止剤は、１分子中にリン原子を２個以上含む分子構造であることが好ましい。

[0153] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるリン系酸化防止剤は、融点が８０℃以上であることを特徴とする。リン系酸化防止剤の融点が８０℃未満のとき、混練時や紡糸時に、分解および／または揮発してしまい、得られる繊維の耐酸化発熱性や黄変抑制効果が低下する傾向にある。耐酸化発熱性や黄変抑制効果が発現するという観点から、融点は８０℃以上が好ましく、１００℃以上がより好ましく、１５０℃以上が更に好ましく、１８０℃以上が特に好ましく、２００℃以上が最も好ましい。

[0154] 第２の発明のポリエステル組成物に含有されるリン系酸化防止剤は、下記化学式（２）または化学式（３）で表される分子構造を有していることを特徴とする。

[0155] [化4]

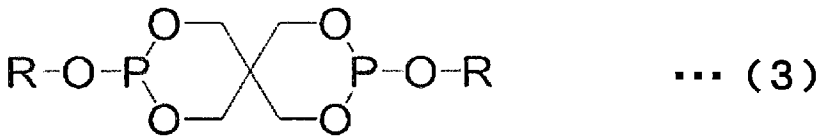


・・・（２）

[0156] 上記式（２）中、Ｒは炭化水素基を表す。

[0157]

[化5]



…（３）

[0158] 上記式（３）中、Ｒは炭化水素基を表す。

[0159] 化学式（２）で表される分子構造を有するリン系酸化防止剤としては、クラリアントケミカルズ製、ＨＯＳＴＡＮＯＸ　Ｐ－ＥＰＱを挙げることができる。

[0160] 化学造式（３）で表される分子構造を有するリン系酸化防止剤としては、ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＰＥＰ－３６を挙げることができる。

[0161] 第２の発明のポリエステル組成物の製造方法は、第２の発明で規定する要件を満たす限り特に限定されるものではないが、第２の発明のポリエステル組成物の主成分である共重合ポリエステルと、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤、必要に応じてその他の成分を、融点以上において、単軸または二軸押出機で、均一に溶融混練する方法や、溶液中に混合した後に溶媒を除く方法、主成分共重合ポリエステル生成時に添加する方法、紡糸時に添加する方法などが挙げられる。これらの中でも、生産性の点から、単軸または二軸押出機で均一に混練する方法が好ましく、機械特性に優れる繊維が得られるという点から、二軸押出機で均一に混練する方法が特に好ましい。

[0162] 第２の発明の実施形態において、溶融混練する場合に、各成分を投入する方法は、例えば、投入口を２カ所有する押出機を用い、スクリュー根元側に設置した主投入口から、ポリエステル組成物の主成分共重合ポリエステル、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤および必要に応じてその他の成分を供給する方法や、主投入口からポリエステル組成物の主成分共重合ポリエステルおよびその他成分を供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口からフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤物を供給し溶融混合する方法などが挙げられ、機械物性および生産安定性に優れると

いう点で、主投入口からポリエステル組成物の主成分である共重合ポリエステル、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤および必要に応じてその他の成分を供給する方法が好ましい。

[0163] 第２の発明のポリエステル組成物は、発明の効果を損なわない限り、他の添加剤を加えて種々の改質を行っても良い。他の添加剤の具体例としては、前述の粒子、色調調整剤の他に、カーボンブラック等の顔料、アルキルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤、従来公知の酸化防止剤、着色防止剤、耐光剤、帯電防止剤、相溶化剤、可塑剤、蛍光増白剤、離型剤、抗菌剤、核形成剤、調整剤、艶消し剤、消泡剤、防腐剤、ゲル化剤、ラテックス、フィラー、インク、着色料、香料などが挙げられる。これらの他の添加物は単独で使用しても良く、２種以上を混合して使用しても良い。

[0164] 第２の発明の実施形態において、ポリエステル組成物を製造する際の溶融混練温度は、機械物性に優れるという点で、１１０～３６０℃が好ましく、２１０℃～３２０℃がさらに好ましく、２４０～２８０℃が特に好ましい。

[0165] 第２の発明のポリエステル組成物は、ｏ－クロロフェノールを溶媒として２５℃で測定行ったときの固有粘度（ＩＶ）が１．５０ｄＬ／ｇ以上が好ましく、１．５５ｄＬ／ｇ以上がより好ましく、１．６０ｄＬ／ｇ以上がさらに好ましく、１．６３ｄＬ／ｇ以上が特に好ましい。また、上限値は２．２０ｄＬ／ｇ以下が好ましく、２．１５ｄＬ／ｇ以下がより好ましく、２．１０ｄＬ／ｇ以下がさらに好ましい。この範囲にあることにより、共重合ポリエステルにおいて、高重合度による高強度繊維が得られる。

[0166] 第２の発明のポリエステル組成物を複合繊維の構成成分として用いることで今までにない吸湿性を発現し、繊維物性を損なわない複合繊維を得ることができる。

[0167] 具体的には、第１の発明における吸湿性を有するポリマーとして好適に使用することができるが、その他の態様として以下に記載する。

[0168] 繊維の形態として、芯鞘型複合繊維、芯鞘型複合中空繊維、海島型複合繊維等があげられ、第２の発明のポリエステル組成物を任意の割合で構成成分

として用いることができる。例えば、芯鞘型複合繊維および芯鞘型複合中空繊維の場合、芯部のポリエステル組成物の複合比率（重量％）は芯／鞘＝１０／９０～９０／１０とすることが好ましい。さらに好ましくは１５／８５～５０／５０、特に好ましくは２０／８０～４０／６０である。芯部の複合比率の下限は十分な吸湿性を付与する目的から設定され、複合繊維比率の上限は紡糸性の低下や繊維物性の低下を防止する観点から設定される。海島型複合繊維の場合、島部のポリエステル組成物の複合比率（重量％）は島／海＝１０／９０～９０／１０とすることが好ましい。さらに好ましくは１５／８５～５０／５０、特に好ましくは２０／８０～４０／６０である。島部の複合比率の下限は十分な吸湿性を付与する目的から設定され、複合繊維比率の上限は紡糸性の低下や繊維物性の低下を防止する観点から設定される。

[0169] 第２の発明のポリエステル組成物とその他のポリエステルを用いる複合繊維の製法としては従来公知の方法で製造することができるが、以下に代表して海島型複合繊維の製造方法を示す。海島型複合繊維の場合、第２の発明のポリエステル組成物（島部）とポリエステル（海部）をそれぞれ別々に溶融し、紡糸パックに導き口金装置内で海島複合流を形成し、吐出孔から紡出する。紡出したフィラメント糸を所定の速度で引取った後、一旦パッケージに巻上げ、得られた未延伸糸を通常の延伸機にて延伸を行う。また、延伸は紡出糸を引取った後、巻取ることなく連続して行い巻上げても良いし、４０００ｍ／分以上の高速で引取り実質的に延伸することなく一挙に所望の繊維性能を得る方法をとってもよい。直接紡糸延伸法としては、例えば、紡出糸を１０００～５０００ｍ／分で引取り、引続いて３０００～６０００ｍ／分で延伸・熱固定する方法が挙げられる。該繊維の糸状形態は、フィラメント、ステープルのどちらでも良く、用途によって適宜選定される。布帛形態としては、織物、編物、不織布など目的に応じて適宜選択できる。

実施例

[0170] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。なお、実施例中の各特性値は、以下の方法で求めた。

[0171] Ａ．ポリエチレングリコールの数平均分子量

共重合ポリエステル中のポリエチレングリコールの分子量の分析は、上記の抽出した濾液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で行った。

検出器：Ｗａｔｅｒｓ製２４１０示差屈折率検出器、感度　１２８ｘ

カラム：東ソー製ＴＳＫｇｅｌＧ３０００ＰＷＸＬｌ

溶媒：０．１Ｍ　塩化ナトリウム水溶液

流速：０．８ｍＬ／ｍｉｎ

注入量：２００μＬ

カラム温度：４０℃

標準物質：ポリエチレングリコール（エーエムアル株式会社製　Ｍｗ１０６～１０１００）。

[0172] Ｂ．共重合ポリエステル中のポリエチレングリコールの抽出

共重合ポリエステル中のポリエチレングリコールの抽出を以下の手順を行い、ポリエチレングリコールの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定する。

[0173] 共重合ポリエステル中のポリエチレングリコールの抽出手順を示す。

[0174] 得られた共重合ポリエステルを０．０５ｇ採取し、１ｍＬの２８％アンモニア水中にて１２０℃で５時間加熱溶解し、放冷後、精製水１ｍＬ、６Ｍ塩酸１．５ｍＬを加え、精製水で５ｍＬ定容、遠心分離後、０．４５μｍフィルターにて濾過し、濾液をＧＰＣ測定に用いた。

[0175] Ｃ．ポリエチレングリコールの共重合量

共重合ポリエステル中のポリエチレングリコールの共重合量の分析は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて実施した。

装置：日本電子株式会社製　ＡＬ－４００

重溶媒：重水素化１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－イソプロパノール（ＨＦＩＰ）

積算回数：１２８回

サンプル濃度：測定サンプル０．０５ｇ／重溶媒１ｍＬ。

[0176] Ｄ．海／島複合比率

海島型複合繊維の原料として用いた海成分の重量と島成分の重量から、海／島複合比率（重量比）を算出した。

[0177] Ｅ．共重合ポリエステル中のフェノール系酸化防止剤の抽出

共重合ポリエステル中に含まれるフェノール系酸化防止剤の抽出を以下の手順を行い、フェノール系酸化防止剤の構造分析は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて実施した。

[0178] 共重合ポリエステル中のフェノール系酸化防止剤の抽出手順を示す。

[0179] 得られた共重合ポリエステル、約１ｇをＨＦＩＰ２０ｍＬに溶解後、トルエンを４０ｍＬ添加する。その後、メタノール６０ｍＬを加え、析出させる。析出物を０．４５μｍフィルターで除去し、濾液をエバポレーターを用いて濃縮し、乾固物を得ることができる。この乾固物を１Ｈ－ＮＭＲ測定または高速液体クロマトグラム（ＨＰＬＣ）測定に用いた。

[0180] Ｆ．フェノール基構造式および共重合ポリエステル中に含まれるフェノール系酸化防止剤の構造分析

フェノール基構造式および共重合ポリエステル中に含まれるフェノール系酸化防止剤の構造分析は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて実施した。

装置：日本電子株式会社製　ＡＬ－４００

重溶媒：重水素化ＨＦＩＰ

積算回数：１２８回

サンプル濃度：測定サンプル０．０５ｇ／重溶媒１ｍＬ。

[0181] Ｇ．フェノール基含有率の分析

（１）実施例によって得られた繊維を試料とし、試料１ｇをＨＦＩＰ２０ｍＬに溶解後、トルエンを４０ｍＬ添加する。その後、メタノール６０ｍＬを加え、析出させる。析出物を０．４５μｍフィルターで除去し、得られた濾液をＨＰＬＣ測定試料とした。この試料を用い、以下の条件にてＨＰＬＣ装置（島津製作所製ＳＣＬ－１０ＡＶＰ）でＨＰＬＣ測定を行い、予め作成

しておいた標準物質（１，４－ジフェニルベンゼン）の検量線より、ＨＰＬＣ測定用試料中に含まれるフェノール基量を定量し、実施例によって得られた繊維中に含まれるフェノール基含有率（ｍｍｏｌ／ｋｇ）を算出した。なお、測定は１試料につき５回行い、その平均値をフェノール基含有率とした。

カラム：ＹＭＣ製ＹＭＣ－Ｐａｃｋ　ＯＤＳ－Ａ（内径４．６ｍｍ、長さ１５０ｍｍ、粒子径５ｎｍ）検出器：島津製作所製　ＳＰＤ－１０ＡＶＶＰ

移動相：メタノール（溶媒Ａ）、水(溶媒Ｂ)、溶媒Ａ：溶媒Ｂ＝８８：１２

流速：１．３ｍＬ／分

注入量：１μＬ

カラム温度：４０℃

標準物質：１，４－ジフェニルベンゼン。

[0182] （２）実施例によって得られた繊維を試料とし、試料０．０１ｇを１０％塩酸メタノール４ｍＬにて８０℃で分解した。冷却後、塩酸メタノールを１ｍＬ加え、析出物をろ過した。ろ液を用いてＨＰＬＣ測定を実施した。標準溶液は、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチルおよび３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸をそれぞれクロロホルム／アセトニトリル溶媒に溶解させることで調製し、検量線を作成し、実施例によって得られた繊維中に含まれるフェノール基含有率（ｍｍｏｌ／ｋｇ）を算出した。

カラム：Ｉｎｅｒｔｓｉｌ製　ＯＤＳ－３（３×１５０ｍｍ、５μｍ）

検出器：島津製作所製　ＬＣ－２０Ａ

移動相：Ａ．０．１ｖｏｌ％ギ酸水溶液、Ｂ．アセトニトリル

プログラム：０．０ｍｉｎ→１０．０ｍｉｎ　Ｂ２５％→１００％

１０．０ｍｉｎ→２０ｍｉｎ　Ｂ１００％

流速：０．８ｍＬ／分

注入量：２０μＬ

カラム温度：５０℃

検出波長：　ＰＤＡ　２６０～２８０ｎｍ。

[0183]　Ｈ．共重合ポリエステル中に含まれるフェノール系酸化防止剤の含有量分析

共重合ポリエステル中に含まれるフェノール系酸化防止剤の含有量の分析は、Ｅ項記載の析出物を用いてＨＰＬＣ測定を実施した。予め作成しておいた標準物質（１，４－ジフェニルベンゼン）の検量線より、ＨＰＬＣ測定用試料中に含まれるフェノール系酸化防止剤の含有量を定量した。なお、測定は１試料につき５回行い、その平均値を用いた。

カラム：ＹＭＣ製ＹＭＣ－Ｐａｃｋ　ＯＤＳ－Ａ（内径４．６ｍｍ、長さ１５０ｍｍ、粒子径５ｎｍ）検出器：島津製作所製　ＳＰＤ－１０ＡＶＶＰ

移動相：メタノール（溶媒Ａ）、水(溶媒Ｂ)、溶媒Ａ：溶媒Ｂ＝８８：１２

流速：１．３ｍＬ／分

注入量：１μＬ

カラム温度：４０℃

標準物質：１，４－ジフェニルベンゼン。

[0184]　Ｉ．リン元素含有率

試料１ｇを１００ｍＬの三角フラスコにとり、硫酸１０ｍＬを加えサンドバス上にて２５０℃で分解させた。過塩素酸１．０ｍＬを加え、さらに３００℃で分解させた。試料が無色透明になったら、３５０℃で分解し、硫酸が十分還流するまで継続した。冷却後、溶液を５０ｍＬのメスフラスコに移し、２０％水酸化ナトリウム水溶液で滴定中和後、中和液にモリブテン青発色液２ｍＬを加えた。１５分放置後、分光光度計（日立ハイテクサイエンス製Ｕ－３３１０）にて７２０ｎｍにおける吸光度を測定し、リン元素量を定量し、実施例によって得られた繊維中に含まれるリン元素含有率（ｍｍｏｌ／ｋｇ）を算出した。

[0185]　Ｊ．リン系酸化防止剤の構造分析

Ｅ項記載の方法で得られた析出物を用い、共重合ポリエステル中に含まれ

るリン系酸化防止剤の構造分析は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて実施した。

装置：日本電子株式会社製　ＡＬ－４００

重溶媒：重水素化ＨＦＩＰ

積算回数：１２８回

サンプル濃度：測定サンプル０．０５ｇ／重溶媒１ｍＬ。

[0186] Ｋ．リン系酸化防止剤の加熱減量評価

Ｅ項記載の方法で得られた析出物を用い、共重合ポリエステル中に含まれるリン系酸化防止剤の加熱減量分析は、熱重量示差熱分析装置（ＴＧ－ＤＴＡ）を用いて実施した。

装置：ＳＥＩＫＯ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製　ＴＧ／ＤＴＡ６２００

サンプル：９０℃で０．１ＫＰａ以下での２４時間真空乾燥

測定雰囲気：窒素下

昇温速度：１００℃で５分保持し、１０℃／分、１００℃→３００℃。

[0187] Ｌ．リン系酸化防止剤の融点

Ｅ項記載の方法で得られた析出物を用い、共重合ポリエステル中に含まれるリン系酸化防止剤の融点分析は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて実施した。

装置：ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製　Ｑ－２０００

サンプル：９０℃で０．１ＫＰａ以下での２４時間真空乾燥

昇温速度：１６℃／分、２０℃→１５０℃。

[0188] Ｍ．繊度

温度２０℃、湿度６５％ＲＨの環境下において、ＩＮＴＥＣ製電動検尺機を用いて、実施例によって得られた繊維１００ｍをかせ取りした。得られたかせの重量を測定し、下記式を用いて繊度（ｄｔｅｘ）を算出した。なお、測定は１試料につき５回行い、その平均値を繊度とした。

[0189] 繊度（ｄｔｅｘ）＝繊維１００ｍの重量（ｇ）×１００。

[0190] Ｎ．強度、伸度

強度および伸度は、実施例によって得られた繊維を試料とし、ＪＩＳ　Ｌ１０１３：２０１０（化学繊維フィラメント糸試験方法）８．５．１に準じて算出した。温度２０℃、湿度６５％ＲＨの環境下において、オリエンテック社製テンシロンＵＴＭ－ＩＩＩ－１００型を用いて、初期試料長２０ｃｍ、引張速度２０ｃｍ／分の条件で引張試験を行った。最大荷重を示す点の応力（ｃＮ）を繊度（ｄｔｅｘ）で除して強度（ｃＮ／ｄｔｅｘ）を算出し、最大荷重を示す点の伸び（Ｌ１）と初期試料長（Ｌ０）を用いて下記式によって伸度（％）を算出した。なお、測定は１試料につき１０回行い、その平均値を強度および伸度とした。強度が２．０ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であれば良好と判断し、２．３ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であればさらに良好とした。

伸度（％）＝｛（Ｌ１－Ｌ０）／Ｌ０｝×１００。

[0191] Ｏ．繊維直径Ｒ

実施例によって得られた繊維をエポキシ樹脂で包埋し、Ｒｅｉｃｈｅｒｔ製ＦＣ・４Ｅ型クライオセクショニングシステムで凍結し、ダイヤモンドナイフを具備したＲｅｉｃｈｅｒｔ－Ｎｉｓｓｅｉ　ｕｌｔｒａｃｕｔ　Ｎ（ウルトラミクロトーム）で切削した。その後、切削面すなわち繊維横断面を、日立製作所製透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）Ｈ－７１００ＦＡ型を用いて１０００倍で観察し、繊維横断面の顕微鏡写真を撮影した。得られた写真から無作為に単糸１０本を抽出し、画像処理ソフト（三谷商事製ＷＩＮＲＯＯＦ）を用いて、抽出した全ての単糸の繊維直径を測定し、その平均値を繊維直径Ｒ（ｎｍ）とした。繊維横断面は必ずしも真円とは限らないため、真円ではない場合には、繊維横断面の外接円の直径を繊維直径として採用した。

[0192] Ｐ．最外層厚みＴ

上記Ｏに記載の繊維直径と同様の方法で繊維横断面を観察し、単繊維の全体像が観察できる最も高い倍率で顕微鏡写真を撮影した。得られた写真において、画像処理ソフト（三谷商事製ＷＩＮＲＯＯＦ）を用いて、繊維横断面の輪郭に２点以上で接する真円の半径を繊維の半径として求め、さらに図１中の４のように海島構造の外周に配置された島成分と２個以上接するように

外接する真円（外接円）の半径を求めた。得られた写真から無作為に単繊維１０本を抽出し、繊維の半径および海島構造部分の外接円の半径を同様に求め、それぞれの単糸において繊維の半径と海島構造部分の外接円の半径の差を算出し、その平均値を最外層厚みＴ（ｎｍ）とした。

[0193] Ｑ．最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）

Ｔ／Ｒは、上記Ｉで算出した最外層厚みＴ（ｎｍ）を、上記Ｈで算出した繊維直径Ｒ（ｎｍ）で除して算出した。

[0194] Ｒ．試料の吸湿率差（△ＭＲ）

（１）布帛のΔＭＲ

実施例によって得られた繊維を試料とし、英光産業製丸編機ＮＣＲ－ＢＬ（釜径３インチ半（８．９ｃｍ）、２７ゲージ）を用いて筒編み約２ｇを作製した後、炭酸ナトリウム１ｇ／Ｌ、明成化学工業製界面活性剤グランアップＵＳ－２０を含む水溶液に投入し、８０℃で２０分間精練後、６０℃の熱風乾燥機内で６０分間乾燥し、精練後の筒編みとした。また、精練後の筒編みを浴比１：１００、処理温度１３０℃、処理時間６０分の条件で熱水処理した後、６０℃の熱風乾燥機内で６０分間乾燥し、熱水処理後の筒編みとした。

[0195] 吸湿率（％）は、精練後および熱水処理後の筒編みを試料とし、ＪＩＳＬ１０９６：２０１０（織物及び編物の生地試験方法）８．１０の水分率に準じて算出した。始めに、筒編みを６０℃で３０分熱風乾燥した後、温度２０℃、湿度６５％ＲＨに調湿されたエスペック製恒温恒湿機ＬＨＵ－１２３内に筒編みを２４時間静置し、筒編みの重量（Ｗ１）を測定後、温度３０℃、湿度９０％ＲＨに調湿された恒温恒湿機内に筒編みを２４時間静置し、筒編みの重量（Ｗ２）を測定した。その後、筒編みを１０５℃で２時間熱風乾燥し、絶乾後の筒編みの重量（Ｗ３）を測定した。筒編みの重量Ｗ１、Ｗ３を用いて下記式により絶乾状態から温度２０℃、湿度６５％ＲＨ雰囲気下に２４時間静置したときの吸湿率ＭＲ１（％）を算出し、筒編みの重量Ｗ２、Ｗ３を用いて下記式により絶乾状態から温度３０℃、湿度９０％ＲＨ雰囲気

下に２４時間静置したときの吸湿率ＭＲ２（％）を算出した後、下記式によって吸湿率差（△ＭＲ）を算出した。なお、測定は１試料につき５回行い、その平均値を吸湿率差（△ＭＲ）とした。△ＭＲが２．０％以上であれば吸湿性を有すると判断し、３．０％以上であればさらに良好とした。

ＭＲ１（％）＝｛（Ｗ１－Ｗ３）／Ｗ３｝×１００

ＭＲ２（％）＝｛（Ｗ２－Ｗ３）／Ｗ３｝×１００

吸湿率差（△ＭＲ）（％）＝ＭＲ２－ＭＲ１。

[0196] （２）チップのΔＭＲ

実施例によって得られたチップ３ｇを凍結粉砕し、測定試料とした。６０℃で３０分熱風乾燥した後、温度２０℃、湿度６５％ＲＨに調湿されたエスペック製恒温恒湿機ＬＨＵ－１２３内にサンプルを２４時間静置し、サンプルの重量（Ｗ１）を測定後、温度３０℃、湿度９０％ＲＨに調湿された恒温恒湿機内にサンプルを２４時間静置し、筒編みの重量（Ｗ２）を測定した。その後、サンプルを１０５℃で２時間熱風乾燥し、絶乾後のサンプルの重量（Ｗ３）を測定した。サンプルの重量Ｗ１、Ｗ３を用いて上記式により絶乾状態から温度２０℃、湿度６５％ＲＨ雰囲気下に２４時間静置したときの吸湿率ＭＲ１（％）を算出し、サンプルの重量Ｗ２、Ｗ３を用いて上記式により絶乾状態から温度３０℃、湿度９０％ＲＨ雰囲気下に２４時間静置したときの吸湿率ＭＲ２（％）を算出した後、上記式によって吸湿率差（ΔＭＲ）を算出した。

[0197] Ｓ．海成分の割れ

上記Ｒで作製した熱水処理後の筒編みを白金－パラジウム合金で蒸着し、日立製走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）Ｓ－４０００型を用いて１０００倍で観察し、無作為に１０視野の顕微鏡写真を撮影した。得られた１０枚の写真において、海成分が割れている箇所の合計を海成分の割れ（箇所）とし、５個以下であれば海成分の割れが抑制されていると判断し、３個以下であればさらに良好とした。

[0198] Ｔ．均染性

上記Ｒで作製した熱水処理後の筒編みについて、５年以上の品位判定の経験を有する検査員５名の合議によって、「非常に均一に染色されており、全く染め斑が認められない」をＳ、「ほぼ均一に染色されており、ほとんど染め斑が認められない」をＡ、「ほとんど均一に染色されておらず、うっすらと染め斑が認められる」をＢ、「均一に染色されておらず、はっきりと染め斑が認められる」をＣとし、Ａ、Ｓを合格とした。

[0199] Ｕ．品位

上記Ｒで作製した熱水処理後の筒編みについて、５年以上の品位判定の経験を有する検査員５名の合議によって、「毛羽が全くなく、品位に極めて優れる」をＳ、「毛羽がほとんどなく、品位に優れる」をＡ、「毛羽があり、品位に劣る」をＢ、「毛羽が多数あり、品位に極めて劣る」をＣとし、Ａ、Ｓを合格とした。

[0200] Ｖ．蒸れ感改善

上記Ｒで作製した熱水処理後の筒編みについて、５年以上の品位判定の経験を有する検査員５名の合議によって、「蒸れ感が全くない」をＳ、「蒸れ感がほとんどない」をＡ、「蒸れ感を感じる」をＢ、「蒸れ感極めて強い」をＣとし、Ａ、Ｓを合格とした。

[0201] Ｗ．ドライクリーニング処理

ＪＩＳ Ｌ１０９６（織物及び編物の生地試験方法）の８．３９寸法変化・８．３９．５試験方法・ｄ）ドライクリーニング処理方法に規定されるＪ－１法（パークロロエチレン法）に準じて実施した。２０℃で１２分間のパークロロエチレン処理を行った後、タンブラー乾燥機にて６０℃で２０分間乾燥処理を行うサイクルを１セットとし、これを１０セット繰り返した。

[0202] Ｘ．水洗濯処理

ＪＩＳ Ｌ０２１７：１９９５（繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法）の１０３法に準じて実施した。花王製洗剤「アタック」と２．３ｍｌ／Ｌの花王製漂白剤「ハイター」を加え洗濯処理を１０回繰り返した後、タンブラー乾燥機にて６０℃で３０分間乾燥処理を行うサイクルを１

セットとし、これを１０セット繰り返した。後述の色調測定にて、水洗濯処理後の黄変抑制評価として、「ｂ＊値が１０未満」をＡ、「ｂ＊値が１０以上１５以下」をＢ、「ｂ＊値が１５より大きい」をＣ、とした。

[0203] Ｙ．酸化発熱開始時間

上記Ｒで作製しドライクリーニングまたは水洗濯処理を実施した試料を円筒形容器の深さ２５ｍｍまで積み重ね、その中心部に熱電対を設置した。更に試料を積み重ねて円筒形容器に隙間無く充填した。試料を充填した円筒形容器を１５０℃に設定した恒温乾燥機中２００時間入れ、酸化発熱が開始した時間を測定した。「１５０時間経過しても酸化発熱が起こらない」をＳ、「１００時間経過しても酸化発熱が起こらない」をＡ、「９０時間経過後に酸化発熱開始」をＢ、「９０時間未満で酸化発熱開始」をＣとし、ＳおよびＡを合格とした。

[0204] Ｚ．窒素酸化物堅牢度

ＪＩＳ Ｌ０８５５：２００５（窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法）弱試験（１サイクル試験）に準じて行った。Ｒ項（１）で作製した精練後の筒編みを試料として、窒素酸化物に暴露し、緩衝尿素溶液で後処理した後、試料の変退色の度合いをＪＩＳ Ｌ０８０４：２００４に規定の変退色用グレースケールを用いて級判定することによって、窒素酸化物堅牢度を評価した。

[0205] ＡＡ．色調

ミノルタ製分光測色計ＣＭ－３７００ｄ型にて黒色校正板をバックに試料を設置し、Ｌ＊値およびｂ＊値を測定した。Ｌ＊値が８０以上であれば明度良好、ｂ＊値が１５以下であれば色調良好と判断し、１０以下であればさらに良好と判断した。

[0206] ＡＢ．紡糸性評価

紡糸性として、目開きが５μｍのフィルターを用いたときのパック交換頻度を評価した。「交換期間が３日以上」をＳ、「交換期間が１日以上３日未満」をＡ、「交換期間が１２時間以上２４時間未満」をＢ、「交換期間が１

２時間未満」をＣとした。

[0207] （実施例Ａ－１）

数平均分子量８３００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコール（三洋化成工業製ＰＥＧ６０００Ｓ）を５０重量％共重合したポリブチレンテレフタレートに２，２’－ジメチル－２，２’－（２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン－３，９－ジイル）ジプロパン－１，１’　ジイル＝ビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ５－メチルフェニル）プロパノアート］（ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＡＯ－８０）を８．８重量％とトリス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８）を２．９重量％を混練したポリマーを島成分とし、海成分を５－スルホイソフタル酸ナトリウム塩を１．５ｍｏｌ％および数平均分子量１０００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコール（三洋化成工業製ＰＥＧ１０００）２．０重量％を共重合したポリエチレンテレフタレートとした。それぞれを１５０℃で１２時間真空乾燥した後、島成分を２０重量％、海成分を８０重量％の配合比でエクストルーダー型複合紡糸機へ供給して別々に溶融させ、紡糸温度２８５℃において、図２（ａ）に示した海島複合口金を組み込んだ紡糸パックに流入させ、吐出孔から複合ポリマー流を吐出量４９ｇ／分で吐出させて紡出糸条を得た。なお、吐出プレート直上の分配プレートには、島成分用として１つの吐出孔当たり６の分配孔が穿設されており、図３の１６に示される海成分用の環状溝には円周方向１°毎に分配孔が穿設されたものを使用した。また、吐出導入孔長は３．７ｍｍ、縮小孔の角度は６０°、吐出孔径０．１８ｍｍ、吐出孔長／吐出孔径は２．２、吐出孔数は１４４のものである。この紡出糸条を風温２０℃、風速２０ｍ／分の冷却風で冷却し、給油装置で油剤を付与して収束させ、２７００ｍ／分で回転する第１ゴデットローラーで引き取り、第１ゴデットローラーと同じ速度で回転する第２ゴデットローラーを介して、ワインダーで巻き取って９２ｄｔｅｘ－７２ｆの未延伸糸を得た。その後、延伸仮撚機（加撚部：フリクションディスク式、ヒーター部：接触式）を用いて、得られた未延伸糸をヒーター

温度１４０℃、倍率１．４倍の条件で延伸仮撚し、６６ｄｔｅｘ－７２ｆの仮撚糸を得た。

[0208] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表２に示す。Ｔ／Ｒは０．１１２であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．１％で、フェノール基含有率は４８ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。また、海成分の割れは２箇所と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善について合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0209] （実施例Ａ－２）

ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を混練していないポリマーを島成分としたこと以外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を得た。

[0210] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表２に示す。Ｔ／Ｒは０．１１２であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．１％で、フェノール基含有率は４８ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。また、海成分の割れは２箇所と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善について合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0211] （実施例Ａ－３、４）

アデカスタブＡＯ－８０の代わりに、実施例Ａ－３ではペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）を７．０重量％、実施例Ａ－４ではビス［３，３－ビス（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）酪酸］エチレン（クラリアントケミカルズ製、ＨＯＳＴＡＮＯＸ　Ｏ３）を４．８重量％混練したポリマーを島成分としたこと以外は、実施例２と同様に仮撚糸を得た。

[0212] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表２に示す。いずれ

も、Ｔ／Ｒは０．１１３であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．１％で、フェノール基含有率は４８ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度はいずれも２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。また、海成分の割れは２箇所と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善についていずれも合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱は「Ｂ」以上であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であった。

[0213] （実施例Ａ－５～８）

最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）を表１に示すとおり変更したこと以外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0214] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表２に示す。いずれも、Ｔ／Ｒは０．０５～０．２５であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は２．０～１０．０％で、フェノール基含有率は４８ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度はいずれも２．０ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であった。また、海成分の割れが５箇所以下と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善について合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0215]

[表1]

【表1】

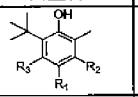
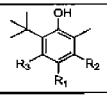
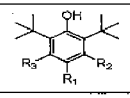
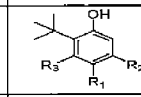
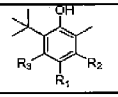
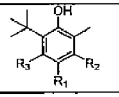
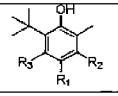
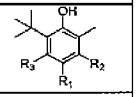
			実施例A－1	実施例A－2	実施例A－3	実施例A－4	実施例A－5	実施例A－6	実施例A－7	実施例A－8
製造条件	島成分	ポリエステル種	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
		ポリエーテル種	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
		ポリエーテルの数平均分子量 [g/mol]	8300	8300	8300	8300	8300	8300	8300	8300
		ポリエーテルの共重合率 [重量%]	50	50	50	50	50	50	50	50
		フェノール系酸化防止剤種類	AO-80	AO-80	IR1010	HOS-03	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80
		フェノール系酸化防止剤添加率 [重量%]	8.8	8.8	7.0	4.8	8.8	8.8	8.8	8.8
		リン系酸化防止剤種類	IR168	-	-	-	IR168	IR168	IR168	IR168
		リン系酸化防止剤添加率 [重量%]	2.9	-	-	-	2.9	2.9	2.9	2.9
		硫黄系酸化防止剤種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		硫黄系酸化防止剤添加率 [重量%]	-	-	-	-	-	-	-	-
	海／島複合比率 [重量比]		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20

PBT：ポリブチレンテレフタレート、PEG：ポリエチレングリコール
AO－80：アデカスタブAO－80、IR1010：IRGANOX1010、HOS－03：HOSTANOX03、IR168：IRGAFOS168

[0216]

[表2]

【表2】

			実施例A－1	実施例A－2	実施例A－3	実施例A－4	実施例A－5	実施例A－6	実施例A－7	実施例A－8
複合繊維特性	島成分		PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT
	フェノール基構造式									
	フェノール基含有率 [mmol/kg]		48	48	48	48	48	48	48	48
	リン元素含有率 [mmol/kg]		9	0	0	0	9	9	9	9
	繊度 [dtex]		66	66	66	66	66	66	66	66
	強度 [cN/dtex]		2.5	2.6	2.5	2.5	2.4	2.4	2.6	2.6
	伸度 [%]		39	39	39	39	36	38	37	38
	繊維直径R [nm]		9184	9163	9172	9172	9158	9057	9155	9199
	最外層厚みT [nm]		1030	1028	1033	1033	470	720	1935	2300
	T/R		0.112	0.112	0.113	0.113	0.051	0.079	0.211	0.250
	精練後の吸湿率差（ΔMR）[%]		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	3.6	2.9
	熱水処理後の吸湿率差（ΔMR）[%]		4.1	4.1	4.1	4.1	3.7	4.0	3.5	2.9
布帛特性	海成分の割れ [箇所]		2	2	2	2	5	3	1	0
	均染性		S	S	S	S	A	S	S	S
	品位		S	S	S	S	A	S	S	S
	蒸れ感改善		S	S	S	S	S	S	S	A
	耐酸化発熱性	ドライクリーニング処理後	A	A	A	B	A	A	A	A
		水洗濯処理後	A	C	C	C	A	A	A	A
	L*値	処理前	92	92	90	91	92	92	92	92
	b*値	処理前	3.0	3.0	4.9	4.9	3.0	3.0	3.0	3.0
		水洗濯後	14.0	14.0	44	31	13.5	14.5	14.0	14.5
	水洗濯処理後黄変抑制		B	B	C	C	B	B	B	B

R_1、R_2、R_3：炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれか。

[0217] （実施例Ａ－９～１２）

表３に示すとおり、島成分のポリエチレングリコールの数平均分子量、共重合率、および海島複合比率を変更することで、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）を変更したこと以外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0218] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表４に示す。いずれも、Ｔ／Ｒは０．０５～０．２５であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は２．０～１０．０％で、フェノール基含有率は４８ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度はいずれも２．０ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であった。また、海成分の割れが５箇所以下と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善について合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0219] （実施例Ａ－１３～１６）

島成分のアデカスタブＡＯ－８０の混練率を変更することで、フェノール基含有率を変更したこと以外は実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0220] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表４に示す。いずれも、Ｔ／Ｒは０．１１２であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．１％で、フェノール基含有率は１６～１６０ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度はいずれも２．０ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であった。また、海成分の割れが５箇所以下と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善について合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱開始時間は「Ｂ」以上であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0221]

[表3]

【表3】

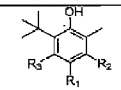
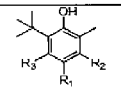
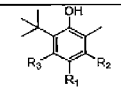
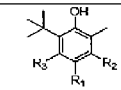
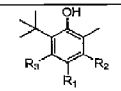
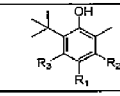
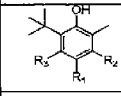
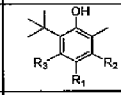
			実施例A－9	実施例A－10	実施例A－11	実施例A－12	実施例A－13	実施例A－14	実施例A－15	実施例A－16
製造条件	島成分	ポリエステル種	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
		ポリエーテル種	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
		ポリエーテルの数平均分子量 [g/mol]	8300	8300	10000	20000	8300	8300	8300	8300
		ポリエーテルの共重合率 [重量%]	30	40	50	50	50	50	50	50
		フェノール系酸化防止剤種類	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80
		フェノール系酸化防止剤添加率 [重量%]	8.8	8.8	5.9	5.9	3.0	3.7	28	30
		リン系酸化防止剤種類	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168
		リン系酸化防止剤添加率 [重量%]	2.9	2.9	1.9	1.9	2.9	2.9	2.9	2.9
		硫黄系酸化防止剤種類	–	–	–	–	–	–	–	–
		硫黄系酸化防止剤添加率 [重量%]	–	–	–	–	–	–	–	–
	海／島複合比率 [重量比]		80/20	80/20	70/30	70/30	80/20	80/20	80/20	80/20

PBT：ポリブチレンテレフタレート、PEG：ポリエチレングリコール
AO－80：アデカスタブAO－80、IR168：IRGAFOS168

[0222]

[表4]

【表4】

			実施例A－9	実施例A－10	実施例A－11	実施例A－12	実施例A－13	実施例A－14	実施例A－15	実施例A－16
複合繊維特性	島成分		PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT
	フェノール基構造式									
	フェノール基含有率 [mmol/kg]		48	48	48	48	16	20	150	160
	リン元素含有率 [mmol/kg]		9	9	9	9	9	9	9	9
	繊度 [dtex]		66	66	66	66	66	66	66	66
	強度 [cN/dtex]		2.9	2.9	2.3	2.3	2.5	2.5	2.2	2.1
	伸度 [%]		38	38	38	38	39	39	39	39
	繊維直径R [nm]		9176	9186	9821	9821	9184	9184	9184	9184
	最外層厚みT [nm]		2250	2100	690	520	1030	1030	1030	1030
	T/R		0.245	0.229	0.070	0.053	0.112	0.112	0.112	0.112
	精繰後の吸湿率差（ΔMR）[%]		2.1	3.1	8.1	10.3	4.2	4.2	4.2	4.2
	熱水処理後の吸湿率差（ΔMR）[%]		2.0	3.0	8.0	10.0	4.1	4.1	4.1	4.1
布帛特性	海成分の割れ [箇所]		0	0	2	4	2	2	2	2
	均染性		S	S	S	A	S	S	S	S
	品位		S	S	S	A	S	S	S	A
	蒸れ感改善		A	S	S	S	S	S	S	S
	耐酸化発熱性	ドライクリーニング処理後	A	A	A	A	B	A	A	A
		水洗濯処理後	A	A	A	A	B	A	A	A
	L*値	処理前	92	92	92	92	94	93	91	90
	b*値	処理前	2.7	2.8	3.7	3.8	2.4	4.1	4.1	4.6
		水洗濯後	13.0	13.0	13.5	13.5	12.5	14.0	15.0	15.0
	水洗濯処理後黄変抑制		B	B	B	B	B	B	B	B

R_1、R_2、R_3：炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれか。

[0223] （実施例Ａ－１７～２０）

表５に示すとおり、島成分のＩＲＧＡＦＯＳ１６８の混練率を変更することで、リン元素含有率を変更した以外は実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0224] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表６に示す。いずれも、Ｔ／Ｒは０．１１２であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．１％で、フェノール基含有率は４８ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度はいずれも２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。また、海成分の割れが２箇所と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善について合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0225] （実施例Ａ－２１）

アデカスタブＡＯ－８０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８に加え、テトラキス［メチレン－３－（ドデシルチオ）プロピオネート］メタン（ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＡＯ－４１２Ｓ）を８．８重量％を混練したポリマーを島成分としたこと以外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を得た。

[0226] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表６に示す。Ｔ／Ｒは０．１１２であり、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．１％で、フェノール基含有率は４８ｍｍｏｌ／ｋｇであった。繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。また、海成分の割れは２箇所と割れが抑制されていた。熱水処理による吸湿性の低下はほとんどなく、均染性、品位、蒸れ感改善について合格であった。さらに、ドライクリーニング処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0227]

[表5]

【表5】

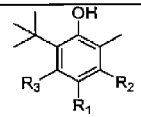
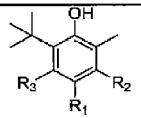
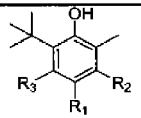
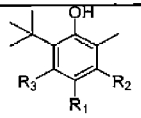
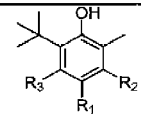
			実施例A－17	実施例A－18	実施例A－19	実施例A－20	実施例A－21
製造条件	島成分	ポリエステル種	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
		ポリエーテル種	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
		ポリエーテルの数平均分子量 [g/mol]	8300	8300	8300	8300	8300
		ポリエーテルの共重合率 [重量%]	50	50	50	50	50
		フェノール系酸化防止剤種類	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80
		フェノール系酸化防止剤添加率 [重量%]	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
		リン系酸化防止剤種類	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168
		リン系酸化防止剤添加率 [重量%]	1.0	2.0	8.1	9.8	2.9
		硫黄系酸化防止剤種類	－	－	－	－	AO-412S
		硫黄系酸化防止剤添加率 [重量%]	－	－	－	－	8.8
	海／島複合比率 [重量比]		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20

PBT：ポリブチレンテレフタレート、PEG：ポリエチレングリコール
AO－80：アデカスタブAO－80、IR168：IRGAFOS168、AO－412S：アデカスタブAO－412S

[0228]

[表6]

【表6】

			実施例A－17	実施例A－18	実施例A－19	実施例A－20	実施例A－21
複合繊維特性	島成分		PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT
	フェノール基構造式						
	フェノール基含有率 [mmol/kg]		48	48	48	48	48
	リン元素含有率 [mmol/kg]		3	6	25	30	9
	繊度 [dtex]		66	66	66	66	66
	強度 [cN/dtex]		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	伸度 [%]		39	39	39	39	39
	繊維直径R [nm]		9184	9184	9184	9184	9184
	最外層厚みT [nm]		1030	1030	1030	1030	1030
	T/R		0.112	0.112	0.112	0.112	0.112
	精練後の吸湿率差（ΔMR）[%]		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	熱水処理後の吸湿率差（ΔMR）[%]		4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
布帛特性	海成分の割れ [箇所]		2	2	2	2	2
	均染性		S	S	S	S	S
	品位		S	S	S	S	S
	蒸れ感改善		S	S	S	S	S
	耐酸化発熱性	ドライクリーニング処理後	A	A	A	A	A
		水洗濯処理後	B	A	A	A	A
	L*値	処理前	93	93	92	91	62
	b*値	処理前	2.4	2.4	8.7	10.9	3.0
		水洗濯後	14.0	13.5	12.1	14.1	14.0
	水洗濯処理後黄変抑制		B	B	B	B	B

R_1、R_2、R_3：炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれか。

[0229] （比較例Ａ－１）

表7に示したように、アデカスタブＡＯ－８０およびＩＲＧＡＦＯＳ１６８を混練していないポリマーを島成分としたこと以外は実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を得た。

[0230] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表８に示す。ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ｃ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であった。

[0231] （比較例Ａ－２）

アデカスタブＡＯ－８０を混練していないポリマーを島成分としたこと以外は実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を得た。

[0232] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表８に示す。ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ｃ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であった。

[0233] （比較例Ａ－３）

特開２００７－１００２４３号公報に記載の従来公知のパイプ型海島複合口金（１つの吐出孔当たりの島数６個）を用いて最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）を０．０１７としたこと以外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0234] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表８に示す。従来公知のパイプ型海島複合口金を用いたため、得られた繊維において最外層の厚みが薄く、熱水処理における島成分の吸湿性ポリマーの体積膨潤に伴う海成分の割れが極めて多く、熱水処理後に吸湿性が大きく低下し、吸湿性が低く蒸れ感を感じるものであった。また、海成分の割れに起因する染め斑や毛羽が多数見られ、均染性、品位に極めて劣るものであった。ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0235] （比較例Ａ－４）

最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）を０．２５１に変更したこと以

外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0236] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表８に示す。Ｔ／Ｒが大きいため、島成分の吸湿性ポリマーの体積膨潤が抑制された結果、精練後、熱水処理後ともに吸湿性が低く、蒸れ感を感じるものであった。ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0237] （比較例Ａ－５）

島成分のポリエチレングリコール共重合率を５重量％に変更することで、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）を変更したこと以外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0238] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表８に示す。精練後、熱水処理後ともに吸湿性が低く、蒸れ感を感じるものであった。ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0239] （比較例Ａ－６）

島成分のポリエチレングリコールの数平均分子量、共重合率、および海島複合比率を変更することで、熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）を変更したこと以外は、実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0240] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表８に示す。島成分の吸湿性ポリマーの体積膨潤に伴う海成分の割れが極めて多く、熱水処理後に吸湿性が大きく低下し、吸湿性が低く蒸れ感を感じるものであった。また、海成分の割れに起因する染め斑（均染性）や毛羽が多数見られ、均染性、品位に極めて劣るものであった。ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であった。

[0241] （比較例Ａ－７、８）

島成分のアデカスタブＡＯ－８０の混練率を変更することで、フェノール基含有率を変更したこと以外は実施例Ａ－１と同様に仮撚糸を作製した。

[0242] 得られた繊維の繊維特性および布帛特性の評価結果を表８に示す。比較例

Ａ－７ではフェノール基含有率が１４ｍｍｏｌ／ｋｇであり、ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ｃ」であった。水洗濯後のｂ＊値は、「Ｂ」であった。比較例Ａ－８ではフェノール基含有率が１６７ｍｍｏｌ／ｋｇであり、繊維強度が１．４ｃＮ／ｄｔｅｘと低く、毛羽が多数あり品位に劣るものであった。ドライクリーニング処理後の試料の酸化発熱は「Ａ」であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であった。

[0243]

[表7]

【表7】

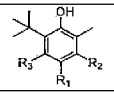
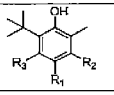
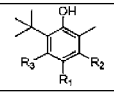
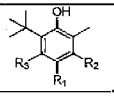
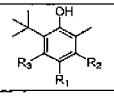
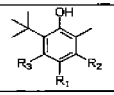
			比較例A－1	比較例A－2	比較例A－3	比較例A－4	比較例A－5	比較例A－6	比較例A－7	比較例A－8
製造条件	島成分	ポリエステル種	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
		ポリエーテル種	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
		ポリエーテルの数平均分子量 [g/mol]	8300	8300	8300	8300	8300	20000	8300	8300
		ポリエーテルの共重合率 [重量%]	50	50	50	50	5	55	50	50
		フェノール系酸化防止剤種類	–	–	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80	AO-80
		フェノール系酸化防止剤添加率 [重量%]	–	–	8.8	8.8	8.8	5.9	2.6	31
		リン系酸化防止剤種類	–	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168	IR168
		リン系酸化防止剤添加率 [重量%]	–	2.9	2.9	2.9	2.9	1.9	2.9	2.9
		硫黄系酸化防止剤種類	–	–	–	–	–	–	–	–
		硫黄系酸化防止剤添加率 [重量%]	–	–	–	–	–	–	–	–
	海／島複合比率 [重量比]		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	70/30	80/20	80/20

PBT：ポリブチレンテレフタレート、PEG：ポリエチレングリコール
AO－80：アデカスタブAO－80、IR168：IRGAFOS168

[0244]

[表8]

【表8】

			比較例A－1	比較例A－2	比較例A－3	比較例A－4	比較例A－5	比較例A－6	比較例A－7	比較例A－8
複合繊維特性	島成分		PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT	PEG共重合PBT
	フェノール基構造式		-	-						
	フェノール基含有率 [mmol/kg]		0	0	48	48	48	48	14	167
	リン元素含有率 [mmol/kg]		0	9	9	9	9	9	9	9
	繊度 [dtex]		66	66	66	66	66	66	66	66
	強度 [cN/dtex]		2.0	2.1	2.5	2.5	3.7	2.1	2.5	2.0
	伸度 [%]		39	39	36	39	39	39	39	39
	繊維直径R [nm]		9184	9163	9212	9325	9184	9184	9184	9184
	最外層厚みT [nm]		1030	1028	153	2343	1030	550	1030	1030
	T/R		0.112	0.112	0.017	0.251	0.112	0.060	0.112	0.112
	精練後の吸湿率差（ΔMR）[%]		4.2	4.2	4.6	1.9	0.1	11.4	4.2	4.2
	熱水処理後の吸湿率差（ΔMR）[%]		4.1	4.1	1.4	1.8	0.1	10.2	4.1	4.1
布帛特性	海成分の割れ [箇所]		2	2	47	0	0	63	2	2
	均染性		S	S	C	S	S	C	S	S
	品位		S	S	C	S	S	C	S	B
	蒸れ感改善		S	S	C	B	C	S	S	S
	耐酸化発熱性	ドライクリーニング処理後	C	C	A	A	A	A	C	A
		水洗濯処理後	C	C	A	A	A	A	C	A
	L*値	処理前	92	92	90	91	91	91	93	89
	b*値	処理前	1.2	2.7	3.0	3.0	3.0	3.0	2.3	5.1
		水洗濯後	1.3	3.4	14.5	14.0	13.5	14.0	12.5	18.0
	水洗濯処理後黄変抑制		A	A	B	B	B	B	B	C

R_1、R_2、R_3：炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれか。

[0245] ［参考例１］

予めビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート１００ｋｇが仕込まれ、温度２５０℃に保持されたエステル化反応槽に高純度テレフタル酸（三井化学社製）８２．５ｋｇとエチレングリコール（日本触媒社製）３５．４ｋｇのスラリーを４時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに１時間かけてエステル化反応を行い、得られたエステル化反応生成物１０１．５ｋｇを重縮合槽に移送した。

[0246] このエステル化反応生成物に、リン酸トリメチル２５．３ｇを添加し、１０分後に酢酸コバルト４水和物２０．３ｇ、三酸化アンチモン２５．３ｇ添加した。さらに５分後に酸化チタン粒子のエチレングリコールスラリーを、ポリマーに対して酸化チタン粒子換算で０．３質量％添加した。さらに５分後に、反応系を減圧して反応を開始した。反応器内を２５０℃から２９０℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を４０Ｐａまで下げた。最終温度および最終圧力の到達までの時間は６０分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージして常圧に戻して重縮合反応を停止させ、口金からストランド状に押出して水槽冷却、カッティングしてポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）のペレットを得た。得られたＰＥＴの固有粘度は０．６５であった。

（実施例Ｂ－１）

ＢＤＯ１．０ｋｇを１００℃に加熱後、チタン触媒：テトラ－ｎ－ブトキシチタネート（ＴＢＴ）（東京化成）を２５０ｇ混合して触媒溶液を得た。

[0247] ジカルボン酸成分としてテレフタル酸（ＴＰＡ）（東京化成）４５．３ｋｇ、ジオール成分としてブタンジオール（ＢＤＯ）（東京化成）４４．２ｋｇ、エステル化反応触媒として上記方法により得られた触媒溶液１３５ｇを、精留塔の付いたＥＳ反応槽に仕込んだ。温度１６０℃、圧力９３ｋＰａの減圧下にてエステル化反応を開始した後、徐々に昇温し、最終的に温度２３５℃の条件下でエステル化反応を２７０分間行った。

[0248] 数平均分子量８３００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコール（ＰＥＧ）（

三洋化成工業製ＰＥＧ６０００Ｓ）６０．０ｋｇ、酸化防止剤：ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）を１８０ｇ、重合槽に投入し、重合槽温度が１８０℃以上となったときに、ＥＳ反応槽で得られた反応物を移行した。重合槽温度が２５０℃到達後、重縮合反応触媒として、上記方法により得られた触媒溶液３００ｇを添加し、温度２５０℃、圧力１００Ｐａの条件で重縮合反応を行い、所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージして常圧に戻して重縮合反応を停止させ、口金からストランド状に押出して水槽冷却、カッティングしてポリエチレングリコール共重合ポリブチレンテレフタレートのペレットを得た。重合吐出につき、問題は無かった。得られた共重合ポリエステルの固有粘度は２．００であった。

[0249] 得られたポリエチレングリコール共重合ポリブチレンテレフタレートに対して、フェノール系酸化防止剤として２，２’－ジメチル－２，２’－（２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン－３，９－ジイル）ジプロパン－１，１’　ジイル＝ビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ５－メチルフェニル）プロパノアート］（ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＡＯ－８０）を８．０重量％、１，１’－ビフェニル－４，４’－ジイルビス［亜ホスホン酸ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）］（クラリアントケミカルズ製、ＨＯＳＴＡＮＯＸ　Ｐ－ＥＰＱ）２．９重量％を配合し、Ｌ／Ｄ＝４５（Ｌはスクリュー長、Ｄはスクリュー直径を表す）のベント部を一箇所有するベント式二軸押出機を用い、シリンダー温度２５０℃、回転数２００ｒｐｍ、圧力１０ｋＰａの条件にて溶融混練を３分間実施し、ポリエステル組成物を得た。なお、ポリエチレングリコール共重合ポリブチレンテレフタレートは二軸押出機の元込めより投入した。

[0250] 得られた共重合ポリエステルを海成分とし、参考例１で得られたポリエステルを島成分とし、それぞれを水分率３００ｐｐｍ以下になるまで乾燥した後、島成分を８０質量％、海成分を２０質量％の配合比でエクストルーダー

型複合紡糸機へ供給して、別々に溶融させ、紡糸温度２８５℃において、海島複合口金を組み込んだ紡糸パック（フィルター目開き：５μｍ）に流入させ、９２ｄｔｅｘ－７２ｆの未延伸糸を得た。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。その後、延伸仮撚機（加撚部：フリクションディスク式、ヒーター部：接触式）を用いて、得られた未延伸糸をヒーター温度１４０℃、倍率１．４倍の条件で延伸仮撚し、６６ｄｔｅｘ－７２ｆの海島型複合仮撚糸を得た。紡糸前の乾燥準備において、ブリードアウト等の問題は無かった。

[0251] 得られた共重合ポリエステルのポリマー特性、繊維の繊維特性および布帛特性を表９、表１２に示す。繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｓ」と良好であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0252] （実施例Ｂ－２）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を７．０重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0253] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｓ」と良好であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0254] （実施例Ｂ－３）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を６．０重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0255] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．４ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｓ」と良好であった。また、窒素酸化物

堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0256] （実施例Ｂ－４）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を５．０重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0257] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．４ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」と良好であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0258] （実施例Ｂ－５）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を４．０重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0259] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｂ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0260] （実施例Ｂ－６）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を３．０重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0261] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．９％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｂ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0262] （実施例Ｂ－７）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を２．０重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0263] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0264] （実施例Ｂ－８）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を１．０重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0265] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．２％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0266] （実施例Ｂ－９）

実施例Ｂ－１で、混練時のＡＯ－８０添加量を０．５重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0267] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．２％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0268] （実施例Ｂ－１０）

実施例Ｂ－３で、混練時のＰ－ＥＰＱ添加量を３．６重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0269] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．３ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｓ」であった。また、窒素酸化物堅牢度

試験結果は４－５級であった。

[0270] （実施例Ｂ－１１）

実施例Ｂ－３で、混練時のＰ－ＥＰＱ添加量を２．２重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0271] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．９％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0272] （実施例Ｂ－１２）

実施例Ｂ－３で、混練時のＰ－ＥＰＱ添加量を１．４重量％としたこと以外は、実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0273] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｂ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0274] （実施例Ｂ－１３）

実施例Ｂ－１２で、ＴＰＡを５４．３ｋｇ、ＢＤＯを５３．０ｋｇ、ＥＳ触媒溶液１６２ｇに変更してエステル化反応を実施したこと、および、ＰＥＧを４８．０ｋｇに変更して重縮合反応を実施したこと以外は実施例Ｂ－１２と同様に実施した。

[0275] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0276] （実施例Ｂ－１４）

実施例Ｂ－３で、混練時に添加するリン系酸化防止剤をトリス（２，４－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８）に変更したこと以外は実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0277] 重合吐出に問題なく、紡糸前のチップ乾燥時にリン系酸化防止剤由来のブリードアウトが発生し、得られた繊維強度は２．４ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｂ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0278] （実施例Ｂ－１５）

実施例Ｂ－３で、混練時に添加するリン系酸化防止剤をテトラ（Ｃ１２～Ｃ１５アルキル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト（城北化学工業製、ＪＡ－８０５）に変更し、添加量を２．６重量％に変更したこと以外は実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0279] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0280] （実施例Ｂ－１６）

実施例Ｂ－３で、混練時に添加するリン系酸化防止剤をトリフェニルホスファイト（城北化学工業製、ＪＰ－３６０）に変更し、添加量を１．４重量％に変更したこと以外は実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0281] 重合吐出に問題なく、紡糸前のチップ乾燥時にリン系酸化防止剤由来のブリードアウトが発生し、得られた繊維強度は２．４ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｂ」であった。また、窒素酸化物堅牢度

試験結果は４－５級であった。

[0282] （実施例Ｂ－１７）

実施例Ｂ－３で、混練時に添加するリン系酸化防止剤を３，９－ビス（２，６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５ウンデカン］（ＡＤＥＫＡ製、アデカスタブＰＥＰ－３６）に変更し、添加量を１．４重量％に変更したこと以外は実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0283] 重合吐出に問題なく、紡糸前のチップ乾燥時にリン系酸化防止剤由来のブリードアウトが発生し、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0284] （実施例Ｂ－１８）

実施例Ｂ－３で、混練時に添加するフェノール系酸化防止剤をビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオン酸］［エチレンビス（オキシエチレン）］（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ２４５）に変更し、添加量を４．８重量％に変更し、リン系酸化防止剤の添加量を２．２重量％に変更したこと以外は実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0285] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0286] （実施例Ｂ－１９）

実施例Ｂ－３で、混練時に添加するフェノール系酸化防止剤を１，３，５－トリス［［４－（１，１－ジメチルエチル）－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルフェニル］メチル］－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，

３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（ＲＩＡＮＩＮＬＯＮ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ製、ＴＨＡＮＯＸ１７９０）に変更し、添加量を３．８重量％に変更し、リン系酸化防止剤の添加量を２．２重量部に変更したこと以外は実施例Ｂ－３と同様に実施した。

[0287] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｂ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0288] （実施例Ｂ－２０）

予めビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート１００ｋｇが仕込まれ、温度２５０℃に保持されたエステル化反応槽に高純度テレフタル酸（三井化学社製）５１．９ｋｇとエチレングリコール（日本触媒社製）２３．３ｋｇのスラリーを４時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに１時間かけてエステル化反応を行った。

[0289] 数平均分子量８３００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコール（ＰＥＧ）（三洋化成工業製ＰＥＧ６０００Ｓ）６０．０ｋｇ、酸化防止剤：ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）を１８０ｇ、重合槽に投入し、重合槽温度が１８０℃以上となったときに、ＥＳ反応槽で得られた反応物６３．９ｋｇを重縮合槽に移送した。重合槽温度が２５０℃到達後、重縮合反応触媒として、リン酸トリメチル３０．０ｇを添加し、１０分後に酢酸コバルト４水和物２４．０ｇ、三酸化アンチモン３０．０ｇ添加した。さらに５分後に酸化チタン粒子のエチレングリコールスラリーを、ポリマーに対して酸化チタン粒子換算で０．３質量％添加した。さらに５分後に、反応系を減圧して反応を開始した。反応器内を２５０℃から２９０℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を４０Ｐａまで下げた。最終温度および最終圧力の到達までの時間は６０分とした。所定の攪拌トルクと

なった時点で反応系を窒素パージして常圧に戻して重縮合反応を停止させ、口金からストランド状に押出して水槽冷却、カッティングしてポリエチレングリコール共重合ポリエチレンテレフタレートのペレットを得た。重合吐出時、ミスカットが多かった。得られた共重合ポリエステルの固有粘度は１．１５であった。

[0290] 実施例Ｂ－１１において、混練時のシリンダー温度を２８０℃としたこと以外は実施例Ｂ－１１と同様に混練および紡糸を実施した。

[0291] 得られた繊維強度は３．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」と良好であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0292] （実施例Ｂ－２１）

実施例Ｂ－１２で、ＴＰＡを７６．９ｋｇ、ＢＤＯを７５．１ｋｇ、ＥＳ触媒溶液２３０ｇに変更してエステル化反応を実施したこと、および、ＰＥＧを数平均分子量１００００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコール（ＰＥＧ）（三洋化成工業製ＰＥＧ１００００）１８．０ｋｇに変更して重縮合反応を実施したこと以外は実施例Ｂ－１２と同様に実施した。

[0293] 重合吐出時に吐出ガットの太細が発生し、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は０．７％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0294] （実施例Ｂ－２２）

実施例Ｂ－２１で、ＰＥＧを数平均分子量２００００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコール（ＰＥＧ）（三洋化成工業製ＰＥＧ２００００）に変更して重縮合反応を実施したこと以外は実施例Ｂ－２１と同様に実施した。

[0295] 重合吐出時に吐出ガットの太細が発生し、得られた繊維強度は２．３ｃＮ

／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は０．８％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0296] （実施例Ｂ－２３）

実施例Ｂ－１１で、重合槽温度が２１０℃のときに、得られたエステル化物を移行したこと以外は実施例Ｂ－１１と同様に実施した。

[0297] 重合時間は１８５分となり、重合時間遅延傾向にあった。チップの吸湿率差（ΔＭＲ）は２０．０％、チップ溶融粘度は９５０ｐｏｉｓｅであった。得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は３．７％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0298] （実施例Ｂ－２４）

実施例Ｂ－１１で、重合槽温度が２００℃のときに、得られたエステル化物を移行したこと以外は実施例Ｂ－１１と同様に実施した。

[0299] 重合時間は１８０分となり、重合時間遅延傾向にあった。チップの吸湿率差（ΔＭＲ）は２０．５％、チップ溶融粘度は９５０ｐｏｉｓｅであった。得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は３．８％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0300] （実施例Ｂ－２５）

実施例Ｂ－２４で、水分率０．０１％の空気下にてＰＥＧを溶融したこと以外は実施例Ｂ－２４と同様に実施した。

[0301] 重合時間は１７０分となった。チップの吸湿率差（ΔＭＲ）は２２．０％

、チップ溶融粘度は１０００ｐｏｉｓｅであった。得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0302] （実施例Ｂ－２６）

実施例Ｂ－２４で、水分率０．０１％の窒素下にてＰＥＧを溶融したこと以外は実施例Ｂ－２４と同様に実施した。

[0303] 重合時間は１７０分となった。チップの吸湿率差（ΔＭＲ）は２２．５％、チップ溶融粘度は１０００ｐｏｉｓｅであった。得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0304] （Ｂ－２７）

実施例２６で、重合槽に添加する酸化防止剤：ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）を３００ｇ添加したこと以外は実施例Ｂ－２６と同様に実施した。

[0305] 重合吐出性に問題なく、繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．９％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0306] （Ｂ－２８）

実施例２６で、重合槽に添加する酸化防止剤：ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）を４２０ｇ添加し

たこと以外は実施例Ｂ－２６と同様に実施した。

[0307] 重合吐出性に問題なく、繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ｓ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0308] （Ｂ－２９）

実施例２６で、重合槽に添加する酸化防止剤：ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）を６００ｇ添加したこと以外は実施例Ｂ－２６と同様に実施した。

[0309] 重合吐出性に問題なく、繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ｓ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４級であった。

[0310] （Ｂ－３０）

実施例２６で、重合槽に添加する酸化防止剤：ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノール）プロピオネート）（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）を９６０ｇ添加したこと以外は実施例Ｂ－２６と同様に実施した。

[0311] 重合吐出性に問題なく、繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ｓ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は３級であった。

[0312] （Ｂ－３１）

実施例２６で、ジオール成分としてブタンジオール（ＢＤＯ）（東京化成

）を６２．０ｋｇ添加したこと以外は実施例Ｂ－２６と同様に実施した。

[0313] 重合吐出性に問題なく、繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ｂ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0314] （Ｂ－３２）

実施例２６で、ジオール成分としてブタンジオール（ＢＤＯ）（東京化成）を４０．０ｋｇ添加したこと以外は実施例Ｂ－２６と同様に実施した。

[0315] 重合吐出性に問題なく、繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ｓ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0316] （比較例Ｂ－１）

実施例Ｂ－１で、混練時にフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤を添加しないこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0317] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．０ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．１％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0318] （比較例Ｂ－２）

実施例Ｂ－１２で、ＴＰＡを６３．４ｋｇ、ＢＤＯを６１．９ｋｇ、ＥＳ触媒溶液１８９ｇに変更してエステル化反応を実施したこと、および、ＰＥＧを３６．０ｋｇに変更して重縮合反応を実施したこと、混練時のＰ－ＥＰＱ添加量を０．７重量％としたこと以外は実施例Ｂ－１２と同様に実施した。

[0319] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は１．５％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0320] （比較例Ｂ－３）

実施例Ｂ－１２で、ＴＰＡを７２．４ｋｇ、ＢＤＯを７０．７ｋｇ、ＥＳ触媒溶液２１６ｇに変更してエステル化反応を実施したこと、および、ＰＥＧを２４．０ｋｇに変更して重縮合反応を実施したこと、混練時のＰ－ＥＰＱ添加量を０．７重量％としたこと以外は実施例Ｂ－１２と同様に実施した。

[0321] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は０．９％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0322] （比較例Ｂ－４）

実施例Ｂ－１２で、ＴＰＡを８１．５ｋｇ、ＢＤＯを７９．５ｋｇ、ＥＳ触媒溶液２４３ｇに変更してエステル化反応を実施したこと、および、ＰＥＧを１２．０ｋｇに変更して重縮合反応を実施したこと、混練時のＰ－ＥＰＱ添加量を０．７重量％としたこと以外は実施例Ｂ－１２と同様に実施した。

[0323] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は０．５％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0324] （比較例Ｂ－５）

実施例Ｂ－１で、混練時にフェノール系酸化防止剤の添加量を１０．０重量％およびリン系酸化防止剤の添加量を０．７重量％に変更したこと以外は、実施例Ｂ－１と同様に実施した。

[0325] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．１ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｂ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0326] （比較例Ｂ－６）

比較例Ｂ－５で、混練時にフェノール系酸化防止剤の添加量を６．０重量％に変更したこと以外は、比較例Ｂ－５と同様に実施した。

[0327] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0328] （比較例Ｂ－７）

実施例Ｂ－１３で、混練時にリン系酸化防止剤の添加量を０．７重量％に変更したこと以外は、実施例Ｂ－１３と同様に実施した。

[0329] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．５ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0330] （比較例Ｂ－８）

実施例Ｂ－８で、混練時にリン系酸化防止剤の添加量を４．２重量％に変更したこと以外は、実施例Ｂ－８と同様に実施した。

[0331] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．２ｃＮ／ｄｔｅｘであった

。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．９％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0332] （比較例Ｂ－９）

実施例Ｂ－１２で、ＰＥＧを数平均分子量３４００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコール（ＰＥＧ）（三洋化成工業製ＰＥＧ４０００）に変更して重縮合反応を実施したこと、混練時のＰ－ＥＰＱ添加量を０．７重量％としたこと以外は実施例Ｂ－１２と同様に実施した。

[0333] 重合吐出時のカッティングにおいてミスカットが多く、得られた繊維強度は２．０ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ａ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ａ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0334] （比較例Ｂ－１０）

実施例Ｂ－１１で、混練時に添加するフェノール系酸化防止剤をペンタエリトリトールテトラキス［3-（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル)プロピオナート］（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０）に変更し、添加量を４．８重量％に変更したこと以外は、実施例Ｂ－１１と同様に実施した。

[0335] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．６ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は４．０％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

[0336] （比較例Ｂ－１１）

比較例Ｂ－１０で、混練時に添加するフェノール系酸化防止剤をビス［３，３－ビス（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）酪酸］エチレン（

クラリアントケミカルズ製、ＨＯＳＴＡＮＯＸ　Ｏ３）に変更し、添加量を３．２重量部に変更したこと以外は、比較例Ｂ－１０と同様に実施した。

[0337] 重合吐出に問題なく、得られた繊維強度は２．１ｃＮ／ｄｔｅｘであった。このときのパック交換頻度の評価結果は「Ａ」であった。熱水処理後の吸湿率差（△ＭＲ）は３．９％であった。水洗濯処理後の黄変抑制は「Ｃ」であり、水洗濯処理後の酸化発熱は「Ｃ」であった。また、窒素酸化物堅牢度試験結果は４－５級であった。

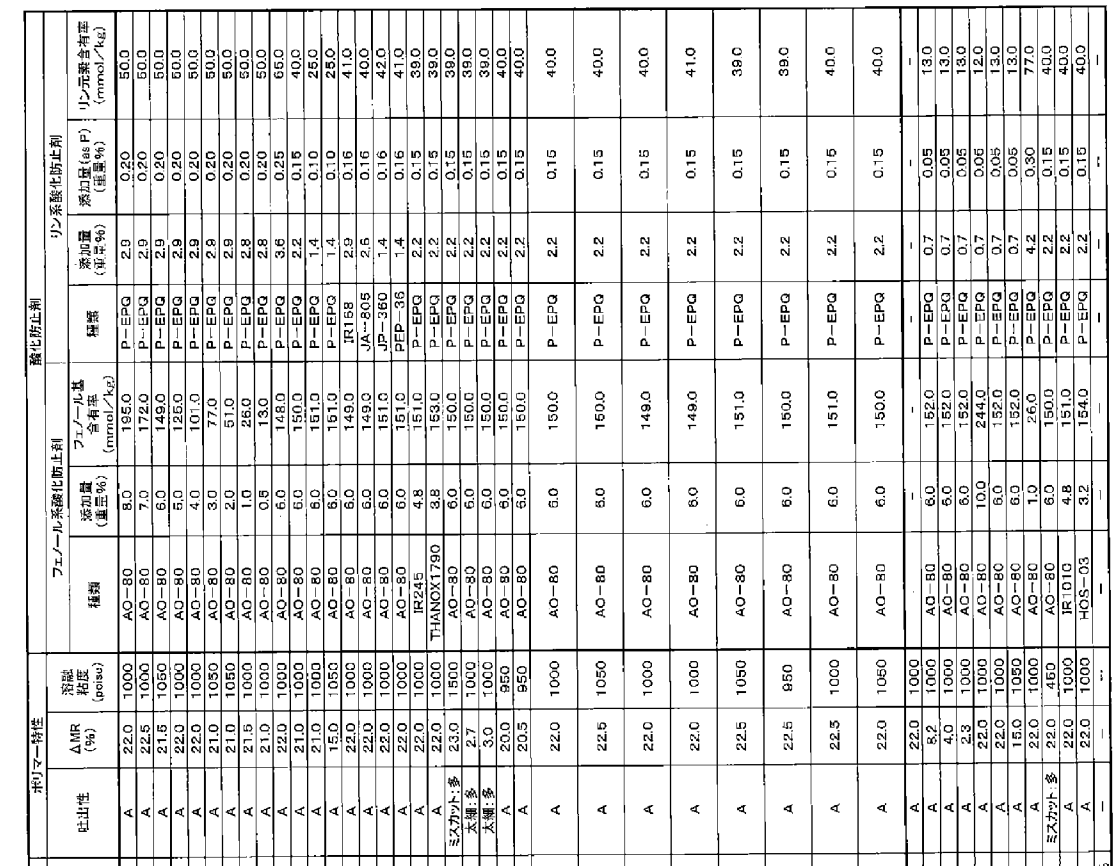
[0338] （比較例Ｂ－１２）

実施例Ｂ－１１で、重合槽温度が２４０℃のときに、得られたエステル化物を移行したこと以外は実施例Ｂ－１１と同様に実施した。

[0339] 重縮合反応時に頭打ちが発生し、設定粘度のポリマーを得ることが出来なかった。

[0340]

[表9]

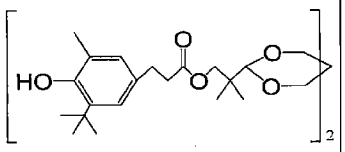
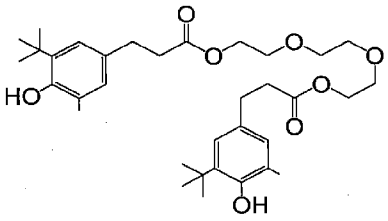
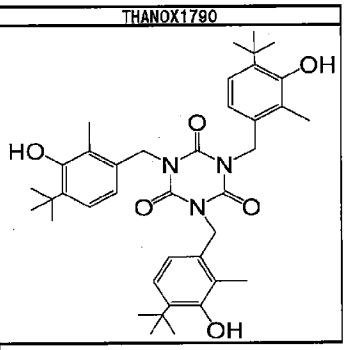
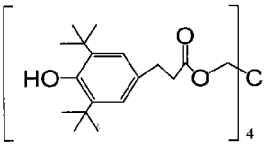
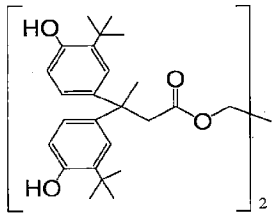


[0341] 実施例及び比較例で使用したフェノール系化合物(フェノール系酸化防止剤)及びリン系酸化防止剤の化学構造式は表１０及び表１１のとおりである。本

発明で用いたリン系酸化防止剤の各種物性について表１３に示す。

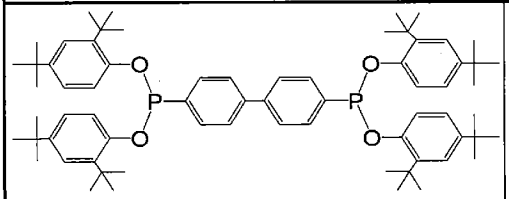
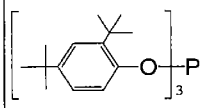
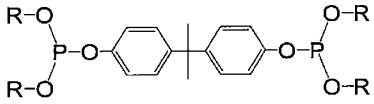
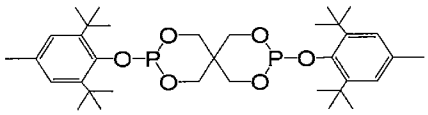
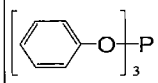
[0342] [表10]

【表10】

AO-80	IR245	THANOX1790
		
IR1010	**HOS-03**	
		

[0343] [表11]

【表11】

P-EPQ	IR168	JA-805
		 R:C12～C15アルキル基
PEP-36	**JP-360**	
		

[0344]

[表12]

【表12】

	紡系特性	複合繊維特性							布帛特性			
	パック交換頻度	フェノール基含有率（mmol／kg）	リン元素含有率（mmol／kg）	T/R	強度（cN／dtex）	伸度（%）	備考	ΔMR（%）	水洗濯処理後黄変抑制	酸化発熱試験	窒素酸化物堅牢度
実施例B－1	A	35	9.5	0.10	2.5	40	-	4.0	A	S	4-5級
実施例B－2	A	32.0	9.5	0.11	2.5	39	-	4.1	A	S	4-5級
実施例B－3	A	28.0	9.0	0.10	2.4	40	-	4.1	A	S	4-5級
実施例B－4	A	23.0	9.0	0.09	2.4	40	-	4.0	A	A	4-5級
実施例B－5	A	20.0	9.5	0.11	2.6	41	-	4.0	A	B	4-5級
実施例B－6	A	15.0	9.0	0.11	2.6	41	-	3.9	A	B	4-5級
実施例B－7	A	10.0	10.0	0.09	2.5	41	-	4.0	A	C	4-5級
実施例B－8	A	5.0	10.0	0.09	2.5	39	-	4.2	A	C	4-5級
実施例B－9	A	2.0	9.5	0.10	2.5	39	-	4.2	A	C	4-5級
実施例B－10	A	28.0	12.0	0.10	2.3	40	-	4.0	A	S	4-5級
実施例B－11	A	28.0	7.5	0.11	2.6	40	-	3.9	A	A	4-5級
実施例B－12	A	29.0	4.0	0.11	2.5	40	-	4.0	B	B	4-5級
実施例B－13	A	28.5	4.0	0.12	2.6	40	-	3.1	A	A	4-5級
実施例B－14	A	28.5	4.0	0.10	2.4	40	チップ乾燥時プリードアウト有	4.0	B	A	4-5級
実施例B－15	A	29.0	7.5	0.11	2.6	40	-	4.1	C	A	4-5級
実施例B－16	A	29.5	3.0	0.11	2.4	38	チップ乾燥時プリードアウト有	4.0	C	B	4-5級
実施例B－17	A	29.0	6.5	0.09	2.5	39	チップ乾燥時プリードアウト有	4.0	A	A	4-5級
実施例B－18	A	29.5	7.0	0.11	2.5	39	-	4.1	A	A	4-5級
実施例B－19	A	29.0	7.0	0.11	2.5	39	-	4.1	A	B	4-5級
実施例B－20	A	28.0	7.0	0.10	3.5	40	-	4.0	A	A	4-5級
実施例B－21	A	28.0	7.0	0.09	2.5	39	-	0.7	A	A	4-5級
実施例B－22	A	29.0	7.0	0.09	2.3	39	-	0.8	A	A	4-5級
実施例B－23	A	29.0	7.0	0.11	2.5	40	-	3.7	A	A	4-5級
実施例B－24	A	29.0	7.0	0.10	2.5	40	-	3.8	A	A	4-5級
実施例B－25	A	29.0	7.0	0.10	2.6	39	-	4.0	A	A	4-5級
実施例B－26	A	29.0	7.0	0.11	2.6	41	-	4.0	A	A	4-5級
実施例B－27	A	29.0	7.0	0.11	2.6	40	-	3.9	A	A	4-5級
実施例B－28	S	29.0	7.0	0.11	2.6	40	-	4.1	A	A	4-5級
実施例B－29	S	29.0	7.0	0.10	2.5	40	-	4.0	A	A	4級
実施例B－30	S	29.0	7.0	0.10	2.6	40	-	4.0	A	A	3級
実施例B－31	B	29.0	7.0	0.09	2.5	40	-	4.0	A	A	4-5級
実施例B－32	S	29.0	7.0	0.09	2.6	40	-	4.1	A	A	4-5級
比較例B－1	A	-	-	0.10	2.0	39	-	4.1	A	C	4-5級
比較例B－2	A	30.0	1.5	0.09	2.6	40	-	1.5	A	A	4-5級
比較例B－3	A	29.0	1.0	0.11	2.5	41	-	0.9	A	A	4-5級
比較例B－4	A	29.0	1.5	0.10	2.5	41	-	0.5	A	A	4-5級
比較例B－5	A	45.0	1.5	0.11	2.1	40	-	4.0	C	B	4-5級
比較例B－6	A	27.0	1.5	0.11	2.5	40	-	4.1	C	C	4-5級
比較例B－7	A	29.0	1.0	0.09	2.5	40	-	3.0	C	C	4-5級
比較例B－8	A	4.0	13.0	0.10	2.2	40	-	3.9	A	C	4-5級
比較例B－9	A	29.5	7.0	0.11	2.0	40	-	4.0	A	A	4-5級
比較例B－10	A	29.0	6.0	0.11	2.6	41	-	4.0	C	C	4-5級
比較例B－11	A	28.5	6.5	0.11	2.1	39	チップ乾燥時プリードアウト有	3.9	A	C	4-5級
比較例B－12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0345]

[表13]

【表13】

	5%重量減少温度(℃)	1分子中のリン原子数	融点(℃)
P−EPQ	170	2	85～103
IR168	280	1	183～186
JA−805	220	2	−
PEP−36	300以上	2	234～240
JP−360	80	1	20.0

産業上の利用可能性

[0346] 本発明で得られる海島型複合繊維は、染色等の熱水処理においても高品位かつ吸湿性に優れ、さらには、耐酸化分解性が良好でドライクリーニング処理後の酸化発熱の抑制が可能である。また、本発明で得られるポリエステル組成物は高い吸湿性を有し、優れた繊維特性及び水洗濯処理後の黄変抑制かつ酸化発熱抑制が可能である。これらの特徴から、快適性や品位が要求される用途において好適に用いることができる。具体的には、一般衣料用途、スポーツ衣料用途、寝具用途、インテリア用途、資材用途などが挙げられる。

符号の説明

[0347] １．海成分

２．島成分

３．繊維直径

４．最外周に配置された島成分の頂点を結んだ外接円

５．最外層厚み

６．島成分の直径

７．計量プレート

８．分配プレート

９．吐出プレート

１０－（ａ）．計量孔１

１０－（ｂ）．計量孔２

１１－（ａ）．分配溝１

１１－（ｂ）．分配溝２

１２－（ａ）．分配孔１

１２－（ｂ）．分配孔２

１３．吐出導入孔

１４．縮小孔

１５．吐出孔

１６．環状溝

請求の範囲

[請求項1] 下記（１）～（４）の特徴を有する吸湿性に優れた海島型複合繊維。

（１）島成分が吸湿性を有するポリマー

（２）繊維横断面において、最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）が０．０５～０．２５

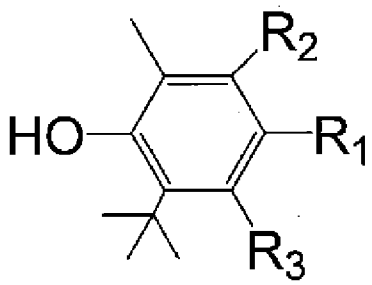
（３）熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）が２．０～１０．０％

（４）フェノール基含有率が１６～１６０ｍｍｏｌ／ｋｇ

なお、最外層厚みとは、繊維の半径と、最外周に配置された島成分の頂点を結んだ外接円の半径との差であり、最外層に存在する海成分の厚みを表す。

[請求項2] 下記化学式（１）で表される構造のフェノール系化合物を含有していることを特徴とする請求項１に記載の吸湿性に優れた海島型複合繊維。

[化1]



…（1）

［上記式中、R_1、R_2、R_3は炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれかを表す。］

[請求項3] リン元素含有率が３～３０ｍｍｏｌ／ｋｇであることを特徴とする請求項１または２に記載の吸湿性に優れた海島型複合繊維。

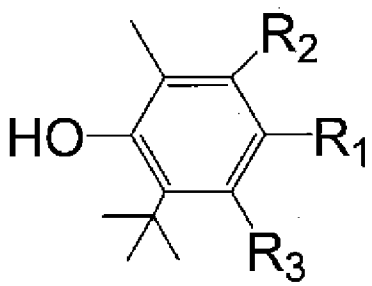
[請求項4] 吸湿性を有するポリマーがポリエチレングリコール共重合ポリマーであることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の吸湿性に優れた海島型複合繊維。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか一項に記載の吸湿性に優れた海島型複合繊

維を少なくとも一部に用いることを特徴とする繊維構造体。

[請求項6] 芳香族ジカルボン酸および、またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールおよび、またはそのエステル形成性誘導体からなるポリエステルに、数平均分子量が５，０００～２０，０００のポリエチレングリコールを１０～５０重量％共重合したポリエステルに、下記化学式（1）で表される構造のフェノール系酸化防止剤を１０．０～２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有し、リン系酸化防止剤をリン量として１５．０～７５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有するポリエステル組成物。

[化2]



…（1）

上記式中、R_1、R_2、R_3は炭化水素基、水酸基、水素原子のいずれかを表す。

[請求項7] 芳香族ジカルボン酸および、またはそのエステル形成性誘導体の５０モル％以上がテレフタル酸および、またはそのエステル形成性誘導体であり、ジオールおよび、またはそのエステル形成性誘導体の５０モル％以上が１，４－ブタンジオールおよび、またはそのエステル形成性誘導体であることを特徴とする請求項６記載のポリエステル組成物。

[請求項8] リン系酸化防止剤が、窒素雰囲気下、１０℃／分の昇温速度でＴＧ－ＤＴＡにて昇温減量評価を行ったとき、５％重量減少温度が１７０℃以上であることを特徴とする請求項６または７記載のポリエステル組成物。

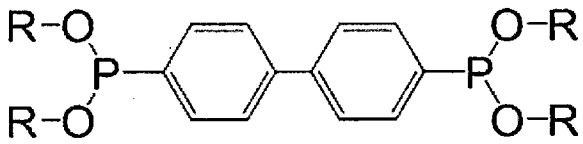
[請求項9] リン系酸化防止剤が、1分子中にリン原子を２個以上含む構造であることを特徴とする請求項６～８のいずれかに記載のポリエステル組

成物。

[請求項10] リン系酸化防止剤の融点が８０℃以上であることを特徴とする請求項６～９のいずれかに記載のポリエステル組成物。

[請求項11] 下記化学式（２）または化学式（３）で表されるリン系酸化防止剤であることを特徴とする請求項６～１０のいずれかに記載のポリエステル組成物。

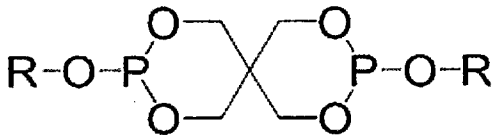
[化3]



・・・（２）

上記式（２）中、Ｒは炭化水素基を表す。

[化4]



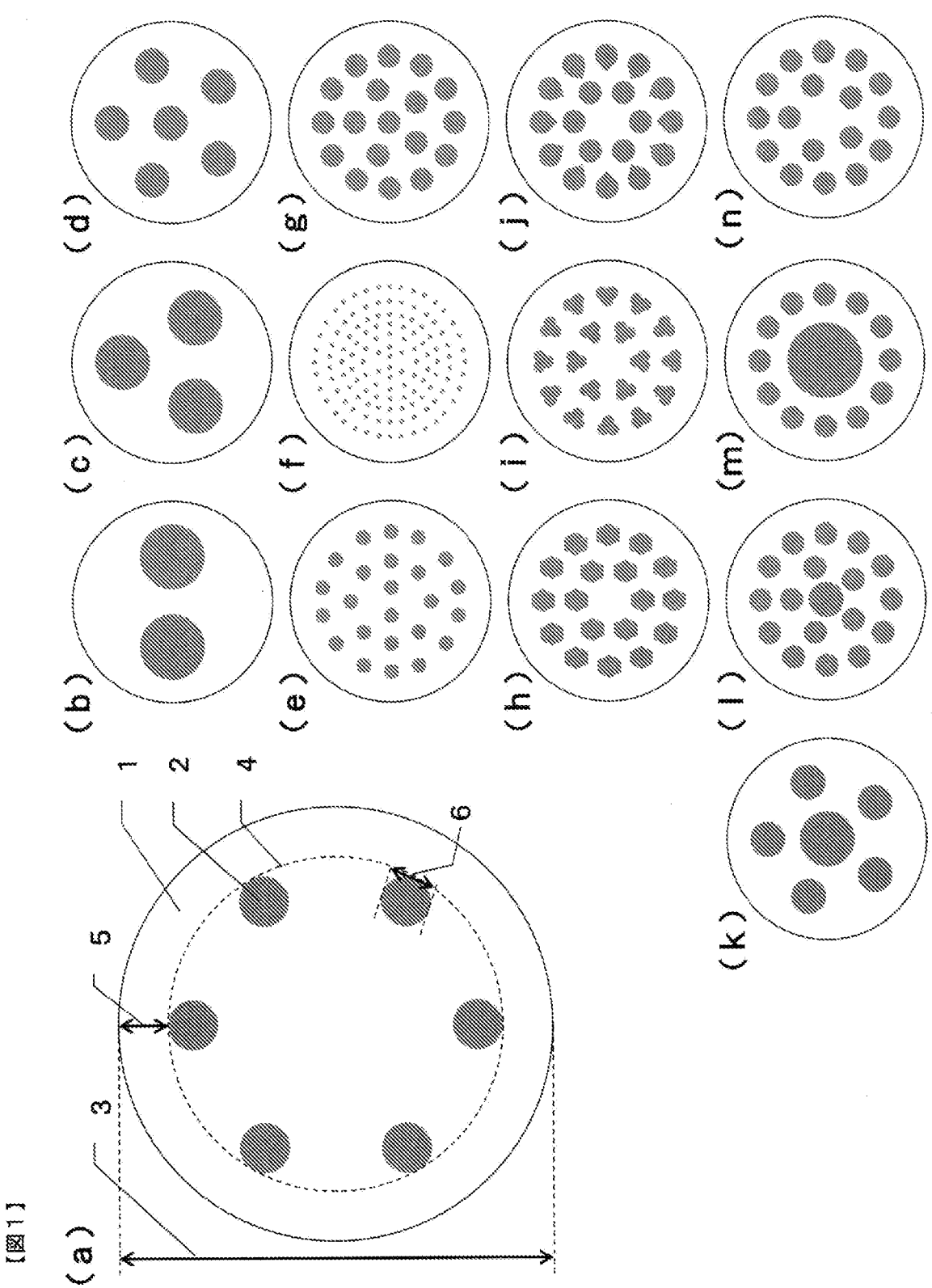
・・・（３）

上記式（３）中、Ｒは炭化水素基を表す。

[請求項12] 請求項６～１１のいずれかに記載のポリエステル組成物を島成分または芯成分に用いて得られる海島型または芯鞘型の複合繊維。

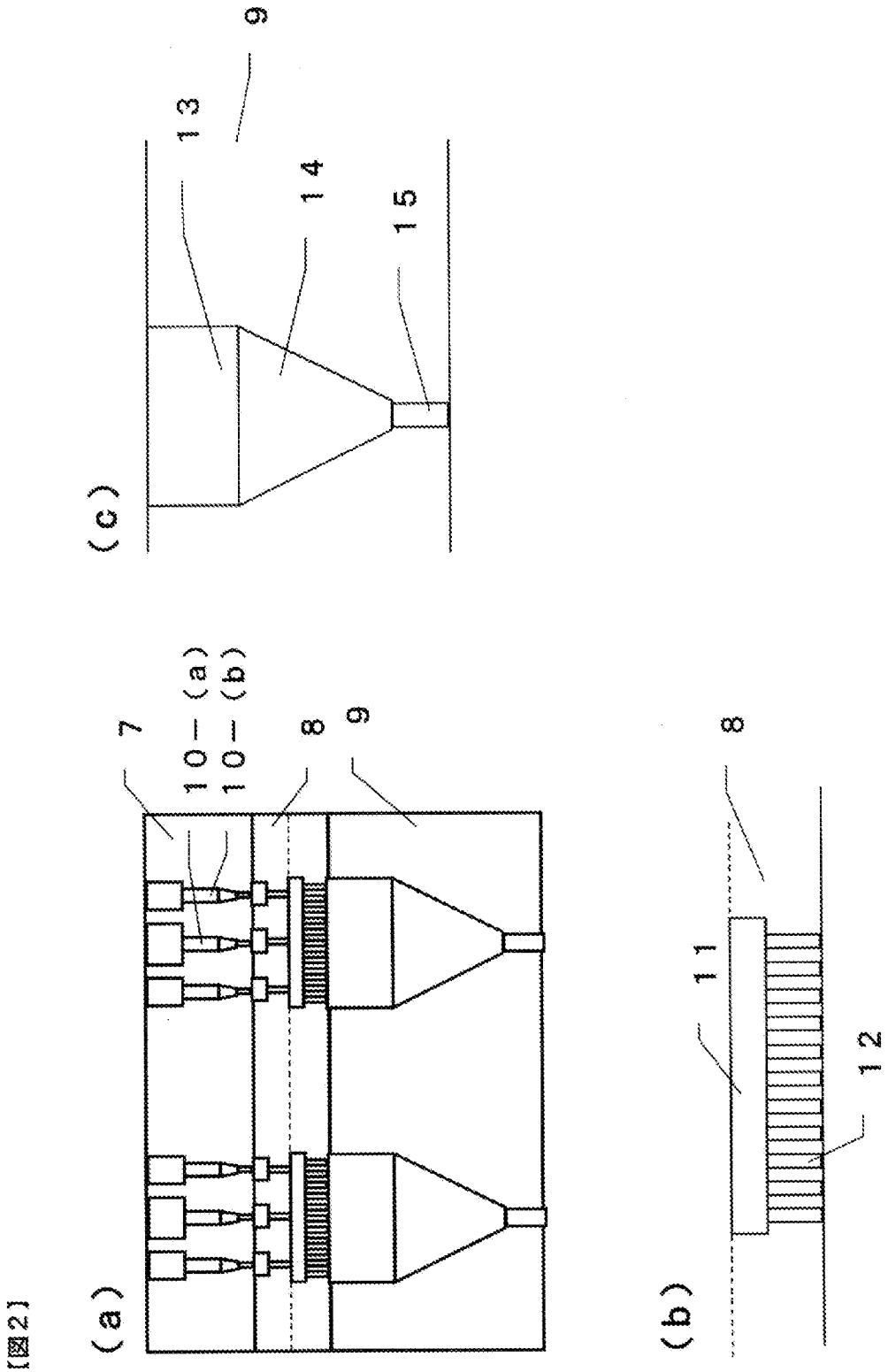
[請求項13] 請求項６～１１のいずれかに記載の共重合ポリエステルの製造方法であって、芳香族ジカルボン酸と、１，４－ブタンジオールを５０モル％以上含むジオールを用いてエステル化反応を行い、あらかじめポリエチレングリコールを仕込んだ重縮合槽に、重合槽の温度が２１０℃以下のときに、該エステル化反応によって得られたエステル化生成物を移行し、重縮合反応を開始する共重合ポリエステルの製造方法。

[図1]



【図1】

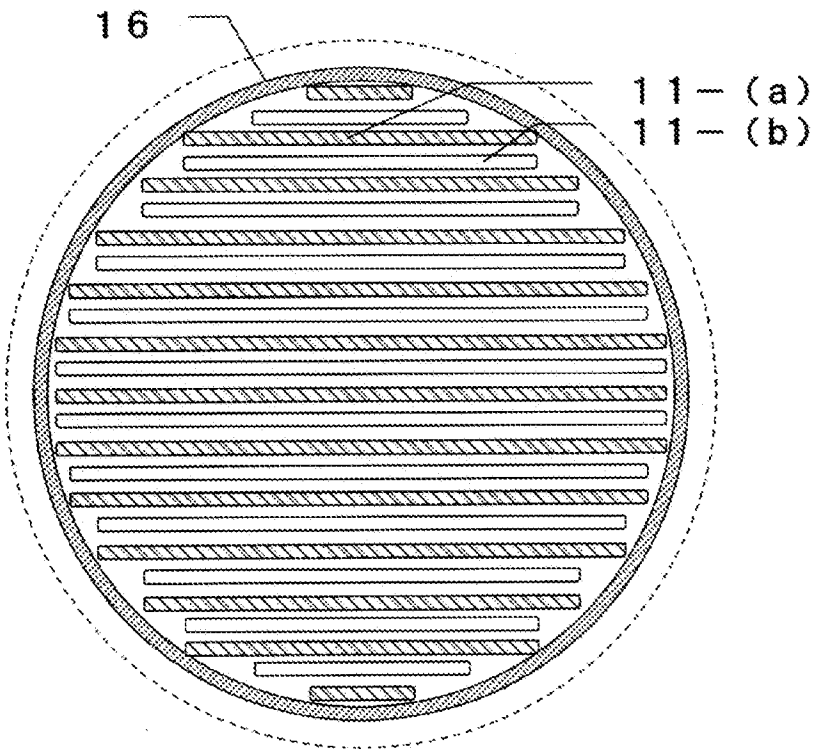
[図2]



[図2]

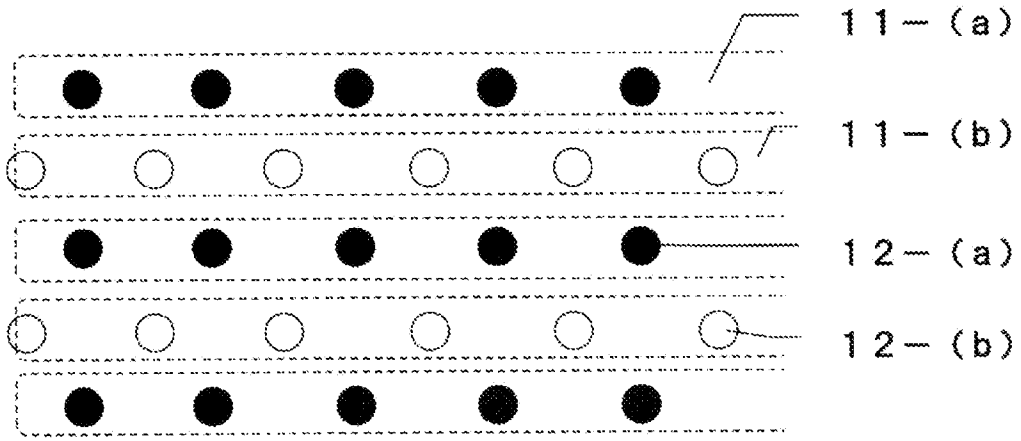
[図3]

【図３】



[図4]

【図４】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/009491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. D01F8/14(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/53(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, D01F1/10(2006.01)i

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)
Int.Cl. C08G63/00-64/42, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D01F1/00-9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2018/012318 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 January 2018, claims, examples & CN 109415846 A & TW 201821664 A	1-12 13
Y	WO 2017/114313 A1 (TORAY FIBERS&TEXTILES RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) 06 July 2017, page 1, lines 5-10, page 5, lines 2-37 & JP 2019-502036 A & CN 106917160 A & KR 10-2018-0097712 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 June 2019 (03.06.2019)	18 June 2019 (18.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/009491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 47-042048 B1 (UNITIKA LTD.) 24 October 1972, claims, page 1, left column, line 16 to right column, bottom line, page 2, left column, lines 9-13 (Family: none)	3, 6-12
Y	JP 60-217257 A (DU PONT-TORAY CO., LTD.) 30 October 1985, claims, page 1, lower right column, line 11 to page 2, upper right column, line 2, stabilizer, examples, comparative examples (Family: none)	3, 6-12
Y	JP 2010-024328 A (DU PONT-TORAY CO., LTD.) 04 February 2010, paragraphs [0023], [0047] (Family: none)	3, 6-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/009491

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/009491

<Continuation of Box No. III>

(Invention 1) Claims 1-5

Claims 1-5 have a special technical feature of a "sea-island type composite fiber having excellent moisture absorbency and features (1)-(4) below:

(1) the island component is a polymer having moisture absorbency;
(2) the ratio (T/R) of outmost layer thickness T to fiber diameter R in cross-section of the fiber is 0.05-0.25;
(3) difference of coefficient (ΔMR) of moisture absorption after hydrothermal treatment is 2.0-10.0%; and
(4) the phenol group content is 16-160 mmol/kg,

wherein the outermost thickness is a difference between the radius of the fiber and the radius of a circumscribed circle connecting the vertices of the island components located at the outermost periphery, and represents the thickness of the sea component existing in the outermost layer," and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 6-13

Claims 6-13 shares with claim 1 classified as invention 1 the technical feature of containing a compound having a phenol group in the polymer. However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 2, and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, there do not exist other identical or corresponding special technical features between these inventions.

Thus, claims 6-13 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 6-13 have a special technical feature in which in the polyester composition, "the polyester obtained by copolymerizing 10-50 wt% of polyethylene glycol having a number average molecular weight of 5,000 to 20,000 to polyester which consists of an aromatic dicarboxylic acid and/or an ester-forming derivative thereof, a diol and/or an ester-forming derivative thereof, contains 10.0 to 200 mmol/kg of a phenol-based antioxidant having a structure represented by chemical formula (1) below, and 15.0-75.0 mmol/kg of a phosphorus-based antioxidant as a phosphorus amount," and are thus classified as invention 2.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００９４９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D01F8/14(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/53(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, D01F1/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/00-64/42, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D01F1/00-9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ Ａ	WO 2018/012318 A1（東レ株式会社）2018.01.18, 請求の範囲、実施例 & CN 109415846 A & TW 201821664 A	１－１２ １３
Ｙ	WO 2017/114313 A1（TORAY FIBERS&TEXTILES RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.）2017.07.06, 第１頁第５－１０行、第５第２行－第３７行 & JP 2019-502036 A & CN 106917160 A & KR 10-2018-0097712 A	１－１２

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．０６．２０１９	１８．０６．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４７７３
長谷川　大輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 47-042048 B1（ユニチカ株式会社）1972.10.24, 特許請求の範囲、第１頁左欄第１６行－右欄末行、 第２頁左欄第９－１３行 （ファミリーなし）	３，６－１２
Ｙ	JP 60-217257 A（東レ・デユポン株式会社）1985.10.30, 特許請求の範囲、第１頁右下欄第１１行－第２頁右上欄第２行、 安定剤、実施例および比較例 （ファミリーなし）	３，６－１２
Ｙ	JP 2010-024328 A（東レ・デュポン株式会社）2010.02.04, ［００２３］、［００４７］ （ファミリーなし）	３，６－１２

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００９４９１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（発明１）請求項１－５
請求項１－５は、「下記（１）～（４）の特徴を有する吸湿性に優れた海島型複合繊維。
（１）島成分が吸湿性を有するポリマー
（２）繊維横断面において、最外層厚みＴと繊維直径Ｒの比（Ｔ／Ｒ）が０．０５～０．２５
（３）熱水処理後の吸湿率差（ΔＭＲ）が２．０～１０．０％
（４）フェノール基含有率が１６～１６０ｍｍｏｌ／ｋｇ
なお、最外層厚みとは、繊維の半径と、最外周に配置された島成分の頂点を結んだ外接円の半径との差であり、最外層に存在する海成分の厚みを表す」という特別な技術的特徴を有しているので、発明１に区分する。

（発明２）請求項６－１３
請求項６－１３は、発明１に区分された請求項１と、ポリマー中にフェノール基を有する化合物を含有する点で共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献２の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
したがって、請求項６－１３は発明１に区分できない。
そして、請求項６－１３は、ポリエステル組成物において、「芳香族ジカルボン酸および、またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールおよび、またはそのエステル形成性誘導体からなるポリエステルに、数平均分子量が５，０００～２０，０００のポリエチレングリコールを１０～５０重量%共重合したポリエステルに、下記化学式（1）で表される構造のフェノール系酸化防止剤を１０．０～２００．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有し、リン系酸化防止剤をリン量として１５．０～７５．０ｍｍｏｌ／ｋｇ含有する」という特別な技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。