

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第5区分
 【発行日】平成20年5月8日(2008.5.8)

【公開番号】特開2006-265792(P2006-265792A)
 【公開日】平成18年10月5日(2006.10.5)
 【年通号数】公開・登録公報2006-039
 【出願番号】特願2005-88332(P2005-88332)
 【国際特許分類】

D 0 1 F 6/62 (2006.01)
 D 0 1 F 6/92 (2006.01)
 D 0 3 D 1/00 (2006.01)
 D 0 3 D 15/00 (2006.01)
 D 0 3 D 15/02 (2006.01)
 D 2 1 F 1/10 (2006.01)
 D 2 1 F 7/08 (2006.01)

【 F I 】

D 0 1 F 6/62 3 0 6 E
 D 0 1 F 6/62 3 0 2 E
 D 0 1 F 6/92 3 0 1 F
 D 0 1 F 6/92 3 0 7 D
 D 0 3 D 1/00 D
 D 0 3 D 1/00 Z
 D 0 3 D 15/00 E
 D 0 3 D 15/02 B
 D 2 1 F 1/10
 D 2 1 F 7/08 A

【手続補正書】

【提出日】平成20年3月24日(2008.3.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

前記チタン化合物由来のチタン残渣をチタン原子換算で2.0～50ppm、前記リンをリン原子換算で0.5～100ppmそれぞれ含有し、これらチタン原子(Ti)とリン原子(P)のモル比率Ti/Pが0.3～1.5であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル繊維。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

なお、本発明のポリエステル繊維においては、前記有機チタン化合物の加水分解物が、テトライソプロピルチタネートの含水エチレングリコールによる部分加水分解物であること、前記チタン化合物由来のチタン残渣をチタン原子換算で3～50ppm、前記リンをリン

原子換算で0.5～100ppmそれぞれ含有し、これらチタン原子(Ti)とリン原子(P)のモル比率Ti/Pが0.3～15であること、
繊維の極限粘度が0.65以上、かつカルボキシル末端基濃度が30当量/ポリエステル繊維 10^6 g以下であること、
モノフィラメントであること、

次に示す方法で測定したモノフィラメントの平均直径が0.05～0.50mmであり、この平均直径に対する線径斑率が5%以下の円形断面モノフィラメントであること、

<モノフィラメントの直径の測定方法>

(1)レーザー外形測定器(アンリツ(株)製SLB DIA MEASURING SYSTEM KL151Aまたは他社同等品)を使用してモノフィラメント30カ所の直径(mm)を小数点以下3桁まで測定する。

(2)測定値30点の平均直径を算出する(小数点以下4桁目を四捨五入し小数点以下3桁まで求める)。

(3)線径斑率は、各測定値の最大直径値(A)と最小直径値(B)の差を線径斑とし、測定値30点の平均直径(X)から下式によって求める。

$$[(A) - (B)] / (X) \times 100 = \text{線径斑率}(\%)$$

さらにカルボジイミド基を含有する化合物を0.01～3.0重量部含有し、かつ未反応状態のカルボジイミド化合物を0.001～2.0重量部含有しているモノフィラメントであること、

前記カルボジイミド基を含有する化合物が、アルキル置換芳香族モノカルボジイミド化合物およびポリ(アルキル置換芳香族カルボジイミド)化合物から選ばれた少なくとも1種であること、および

さらにポリオレフィン系ポリマーおよび/またはポリスチレン系ポリマーを0.01～1.0重量部含有すること

が、いずれも好ましい条件であり、これらの条件の少なくとも一つの条件を満たすことによって一層優れた効果の取得を期待することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、これらのポリエステルには、共重合成分として、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、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等のジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、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、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオキシ化合物、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(-オキシエトキシ)安息香酸等のオキシカルボン酸およ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。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

なお、本発明における触媒とは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーにおいて、以下の(1)～(3)の反応の全てまたは一部の素反応の反応促進に実質的に寄与する化合物を指す

。

- (1) ジカルボン酸成分とジオール成分との反応であるエステル化反応、
- (2) ジカルボン酸のエステル形成性誘導体成分とジオール成分との反応であるエステル交換反応、
- (3) 実質的にエステル化反応またはエステル交換反応が終了し、得られたPET低重合体を脱ジオール反応にて高重合度化せしめる重縮合反応。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

また、ポリエステルポリマー中のチタン化合物（二酸化チタン粒子を除く）由来のチタン残渣であるチタン原子およびリン残渣をリン原子以外の金属原子（M）量とリン残渣であるリン原子（P）量のモル比率M/Pは、0.05～2.0であることが、ポリエステルの重縮合反応性、熱安定性および耐加水分解性の点で必要であり、M/Pが0.05未満では、重縮合反応性や耐加水分解性が劣り、一方、2.0を越えると、熱安定性や耐加水分解性に劣ることになるため好ましくない。M/Pは、好ましくは0.1～1.8であり、より好ましくは0.2～1.6である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

<モノフィラメントの直径の測定方法>

- (1) レーザー外形測定器（アンリツ（株）製SLB DIA MEASURING SYSTEM KL151Aまたは他社同等品）を使用してモノフィラメント30カ所の直径（mm）を小数点以下3桁まで測定する。
- (2) 測定値10点の平均直径を算出する（小数点以下4桁目を四捨五入し小数点以下3桁まで求める）。
- (3) 線径斑率は、各測定値の最大直径値（A）と最小直径値（B）の差を線径斑とし、測定値30点の平均直径（X）から下式によって求める。

$$\frac{(A) - (B)}{(X)} \times 100 = \text{線径斑率}(\%)$$

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

本発明のポリエステル繊維の製造の一例を以下に示す。原料のポリエステルには、有機チタン化合物の加水分解物であるチタン化合物を主たる重縮合反応触媒とし、かつ二酸化チタン粒子を含有してなるポリエステルポリマーであり、チタン化合物由来のチタン残渣をチタン原子換算で1.0～100ppm、リン残渣をリン原子換算で0.1～200ppmそれぞれ含有し、チタン原子（Ti）とリン原子（P）のモル比率Ti/Pが0.1～2.0であり、チタン、リン以外の金属原子を金属原子換算で0.1～300ppm含有し、さらに金属原子（M）とリン原子（P）のモル比率M/Pが0.05～2.0のポリエステルポリマーを準備し、必要に応じてカルボジイミド化合物やポリカルボジイミド化合物、ポリオレフィン系ポリマーおよび/またはポリスチレン系ポリマーを混合し、プレッシャーメルターもしくは1軸や2軸エクストルーダに計量供給し、溶融混練した後、エ

クストルーダ先端に設けた計量ギアポンプを介して紡糸口金より押し出し、冷却・延伸・熱セットを行うなどの方法で製造する。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

[ポリエステル繊維中の未反応状態のカルボジイミド化合物の含有量の測定方法]

(1) 100 ml メスフラスコに試料約 200 mg を秤取する、

(2) ヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム (容量比 1 / 1) 2 ml を加えて試料を溶解させる、

(3) 試料が溶解したら、クロロホルム 8 ml を加える、

(4) アセトニトリル/クロロホルム (容量比 9 / 1) を徐々に加えポリマーを析出させながら 100 ml とする、

(5) 試料溶液を目開き 0.45 μm のディスクフィルターで濾過し、HPLC で定量分析する。HPLC 分析条件は次の通り、

カラム：Inertsil ODS - 2 4.6 mm × 250 mm

移動相：アセトニトリル/水 (容量比 94 / 6)

流量：1.5 ml / min .

試料量：20 μl

検出器：UV (280 nm)。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

この固相重合 PET を用いた以外は、実施例 1 と同様に溶融紡糸を行い、断面形状が円形のモノフィラメントを得た。この溶融紡糸を 24 時間継続したところから、吐出溶融糸条に曲がり現象やびく付き現象が発生するようになったが、48 時間の溶融紡糸を行った。48 時間で溶融紡糸を中断する直前のモノフィラメントの平均直径は 0.219 mm であり、線径斑は 9.8 % であり、モノフィラメントの [] は 0.822 であった。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0121】

[比較実施例 6 ~ 9]

比較実施例 6 は、実施例 1 にリン酸 85 重量 / 重量 % 水溶液に 250 ppm 添加し得られるポリマーに対してリン原子換算で 73.7 ppm、酢酸コバルト・四水塩を 200 ppm 添加し得られるポリマーに対して他金属原子換算で 55.9 ppm にそれぞれ変更した例、比較実施例 7 は、実施例 1 の二酸化チタン粒子の添加量を 0.02 重量部に変更した例、比較実施例 8 は、実施例 1 に酢酸コバルト・四水塩を 80 ppm 添加し得られるポリマーに対して他金属原子換算で 27.4 ppm に変更した例、比較実施例 9 は、実施例 1 のテトライソプロピルチタネートの部分加水分解物を得られるポリマーに対してチタン原子換算で 80 ppm、リン酸 85 重量 / 重量 % 水溶液を 660 ppm 添加し得られるポリマーに対してリン原子換算で 184.0 ppm にした以外は、実施例 1 と同様にして溶融重合と固相重合さらには溶融紡糸を行い断面形状が円形のモノフィラメントを得た例で

ある。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 8】

【表 4】

表 4

No.	同相重合PET No.	48時間貯糸後の口金吐出孔周辺の 堆積物の付着状態	ポリエステルモノフィラメント中の金属量						ポリエステルモノフィラメントの特性					
			TiO ₂ (重量部)	Ti (ppm)	P (ppm)	M(他金属) (ppm)	Ti/P (-)	M/P (-)	極限粘度 [η]	TIC量 (重量部)	COOH (eq/t)	強力保持率 (%)		
実施例 8	実施例 1	極微少	0.40	10	6.5	8.5	1.00	1.10	0.813	0.14	2.2	79		
比較実施例 14	比較実施例 5	PETオリゴマーと 劣化PET混合物が環状に付着	0	10	0	0	-	-	0.778	0.07	4.5	48		
実施例 9	実施例 2	少	3.00	80	48.8	63.8	1.06	1.10	0.799	0.12	3.2	75		
実施例 10	実施例 3	微少	0.10	3	1.6	2.1	1.20	1.10	0.803	0.13	2.5	76		
比較実施例 15	比較実施例 6	PETオリゴマーと 劣化PET混合物が環状にわずかに付着	0.40	10	73.7	55.9	0.09	0.44	0.799	0.11	3.5	51		
実施例 11	実施例 4	微少	0.40	10	19.9	8.5	0.33	0.36	0.793	0.13	2.8	75		
実施例 12	実施例 5	少	0.05	10	0.8	1.1	7.00	1.10	0.792	0.12	3.3	74		
実施例 13	実施例 6	少	0.20	80	3.2	4.3	16.70	1.10	0.802	0.12	3.0	73		
比較実施例 16	比較実施例 7	PETオリゴマーと 劣化PET混合物が環状にわずかに付着	0.02	10	0.3	0.4	21.00	1.10	0.787	0.10	4.2	50		
実施例 14	実施例 7	少	0.40	10	6.5	18.0	1.00	1.86	0.799	0.12	3.4	71		
比較実施例 17	比較実施例 8	PETオリゴマーと 劣化PET混合物が環状にわずかに付着	0.40	10	6.5	27.4	1.00	2.62	0.791	0.11	4.1	44		
比較実施例 18	比較実施例 9	PETオリゴマーと 劣化PET混合物が環状にわずかに付着	0.40	80	184.0	8.5	0.28	0.04	0.803	0.12	3.5	54		

注) 1. TIC量：モノフィラメント中の未反応TIC含有量 (重量部)

2. COOH：モノフィラメント中のカルボキシル末端基濃度 (eq/モノフィラメント10⁶g)

3. 強力保持率：蒸熱処理後の強力保持率 (%)

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0139】

〔実施例15〕

実施例1にて得た固相重合PET91重量部、ポリカルボジイミド化合物で平均分子量約10,000の“STABAXOL”(登録商標)P100を15重量%含有するPETマスターバッチである“STABAXOL”(登録商標)KE-7646(Rhein Chemie社製品)4重量部とポリオレフィン系ポリマーである環状オレフィン(共)重合体“アベル”(登録商標)6015T(三井化学社製品)5重量部からなるポリエステル100重量部に対して、モノカルボジイミド化合物のTICである“Stabilizer”(登録商標)7000(Raschig AG社製品)1.3重量部とフェノール系酸化防止剤であるペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジテトラブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]“IRGANOX”(登録商標)1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製品)0.2重量部を計量しながら、1軸エクストルダに連続供給し、1軸エクストルダ内で約290で3分間混練した熔融ポリマーを、紡糸パック内の絶対濾過精度10 μ mの金属不織布を使用した濾過層を通して円形断面糸用紡糸口金より紡出した。紡出モノフィラメントを70の湯浴で冷却後、常法に従い合計5.0倍に2段延伸で延伸しさらに熱セットを行い、一部のカルボジイミド基がPETと反応したPCD化合物0.6重量部と未反応のMCD化合物を0.16重量%含有し、断面形状が円形のモノフィラメントを得た。