

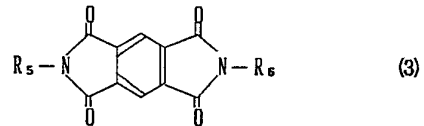
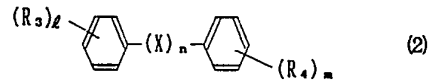
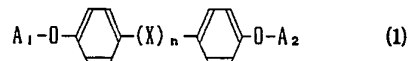
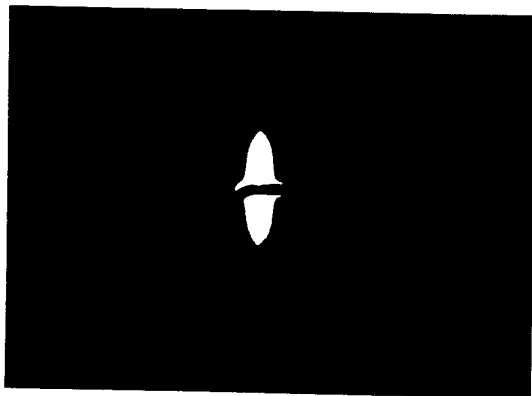


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類5 D01F 6/92, 1/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 91/02111</p> <p>(43) 国際公開日 1991年2月21日 (21. 02. 1991)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00993 (22) 国際出願日 1990年8月3日(03. 08. 90)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平1/202538 1989年8月4日(04. 08. 89) JP 特願平1/202539 1989年8月4日(04. 08. 89) JP 特願平1/202540 1989年8月4日(04. 08. 89) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社 (KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 石井保夫 (ISHII, Yasuo)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市大谷845-71 Wakayama, (JP) 田中 勉 (TANAKA, Tsutomu)[JP/JP] 〒440 愛知県豊橋市富士見台6-2-1 Aichi, (JP) 鈴木信行 (SUZUKI, Nobuyuki)[JP/JP] 〒641 和歌山県和歌山市舟津町1丁目3-1 Wakayama, (JP) 鈴江重俊 (SUZUE, Shigetoshi)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市鳴神997-5 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 古谷 肇, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 DE (欧州特許)*, ES (欧州特許), GB (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: POLYESTER FIBER

(54) 発明の名称 ポリエステル繊維



(57) Abstract

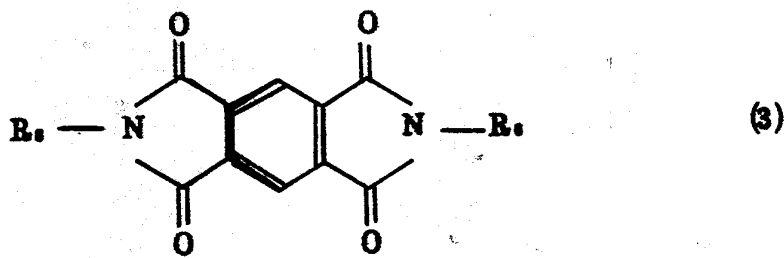
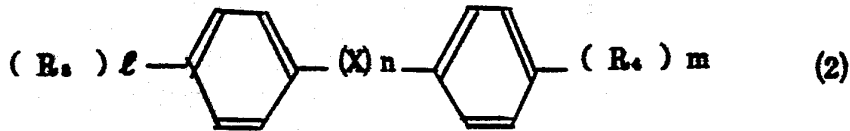
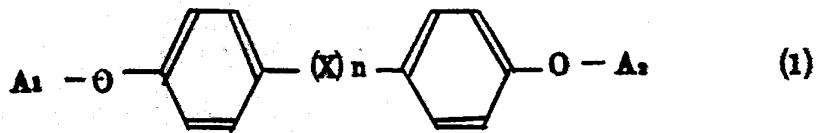
A polyester fiber mainly comprising repeating units of ethylene terephthalate and a method of producing the same, wherein a compound represented by general formula (1), (2) or (3) is added as a melt viscosity depressant. It now becomes possible to lower the melt viscosity without lowering the limiting viscosity and to facilitate the spinning of a polyester with a high melt viscosity, thus giving a high-strength fiber.

\* 送って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルからなる繊維およびその製造方法に関するものであって、一般式(1)、(2)又は(3)で表わされる化合物を溶融粘度低下剤として添加することを特徴とする。

そのことによって、極限粘度の低下なく溶融粘度を低下させることを可能とし、高い溶融粘度のポリエステルの紡糸を容易とし、高強度の繊維を得ることができる。



情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア  
AU オーストラリア  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ共和国  
CG コンゴ  
CH スイス  
CM カメルーン  
DE 西ドイツ  
DK デンマーク

ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB イギリス  
GR ギリシャ  
HU ハンガリー  
IT イタリア  
JP 日本  
KP 朝鮮民主主義人民共和国  
KR 大韓民国  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリランカ  
LU ルクセンブルグ  
MC モナコ

MG マダガスカル  
ML マリ  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
PL ポーランド  
RO ルーマニア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SN セネガル  
SU ソビエト連邦  
TD チャード  
TG トーゴ  
US 米国

## 明 細 書

## ポ リ エ ス テ ル 繊 維

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はポリエステル樹脂用の熔融粘度低下剤及び紡糸が容易で、高強度のポリエステル繊維に関するものである。

## 〔従来技術〕

従来、ポリエステル樹脂は合成繊維として広く使用されているが、合成繊維の強度を増すには、ポリマーの重合度を大きくすれば良いとされている。しかしながらポリマーの重合度を上げると当然熔融粘度が上昇し加工性が悪くなり生産性が低下する。熔融粘度を低下させるには、熔融温度を高くする事も一つの方法であるが、樹脂の分解が促進されるため、ポリマー重合度を低下させ、重合度の大きな繊維を得るという目的を達し得ない。

重合度の大きなポリエステルフィラメントは産業用の高強力糸の分野に使われているが、更に強度を上げたいという要求があり、このためには樹脂の熔融粘度を下げる必要がある。また、ステープル糸においては、ポリマーの熔融粘度を下げることはノズルからの押し出し能力の向上又は動力の低減につながり、生産性を上げることに寄与する。

最近実用化されだした高速紡糸の分野でも吐出量上げるために樹脂の熔融粘度を下げるのが有効である。

これらの問題を解決するため、滑剤の添加が考えられたが、例えばエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸、ステアリ

ルアルコール等を樹脂中に添加しても熔融粘度は下がるが同時に樹脂の重合度も低下させる事がわかっている。

一方、ポリエステル繊維は元来風合いが悪くきしみ感がある。これを解決するためファインデニール化、アルカリ減量加工、柔軟処理剤加工等が行なわれている。

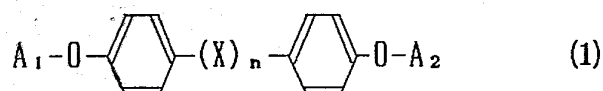
これらの従来技術はファインデニール化については「染色工業」(小林重信著) 38巻, 288~299 頁に、アルカリ減量加工については「J. Soc. Dyers Colorists」(I. E. Haden著) 78巻, 9頁, 1962年、「The Textile Mfr.」(B. C. M. Dorset著) 293頁 (1963年7月号) に、柔軟処理剤加工については米国特許第3377249号に記載がある。

#### [発明の開示]

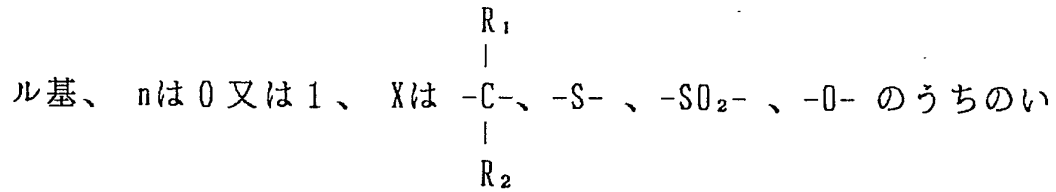
本発明が解決しようとする課題は、ポリエステル樹脂の重合度を本質的に低下させないで熔融粘度を低下し得る熔融粘度低下剤を見出すこと、並びにこれを用いて紡糸が容易で、強度の優れたポリエステル繊維を得ることである。

本発明に用いる化合物(1), (2)及び(3)は各々特開昭58-93752、特開昭57-2824 及び特開昭62-18463に開示されている。

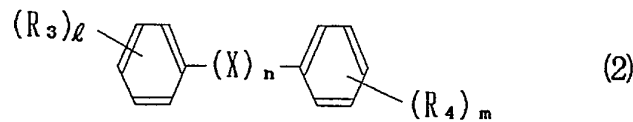
本発明はエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル(a)に一般式(1), (2)又は(3)で表される化合物(b)を添加して熔融紡糸するポリエステル繊維の製造方法である。



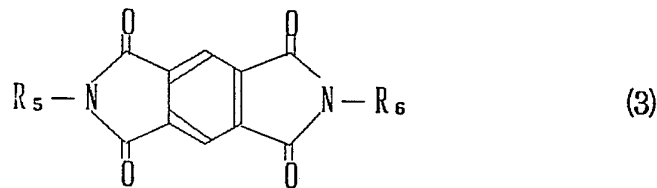
(式中、 $A_1$ ,  $A_2$ は炭素数6~18のアルキル基又はアリアルアルキ



のいずれかである。尚ここで $R_1$ ,  $R_2$ はH又は炭素数4以下のアルキル基を示す。)



(式中、 $R_3$ ,  $R_4$ は炭素数6~18のアルキル基、 $l$ ,  $m$ は $l+m$ が1以上3以下となる整数、 $n$ 及び $X$ は前記に同じ。)



(式中、 $R_5$ ,  $R_6$ は炭素数12~22の直鎖アルキル基を示す。)

本発明において、好ましくは一般式(1)又は(2)で表される化合物を添加して熔融紡糸した後、60~100℃で予熱延伸後150~250℃で緊張下に熱処理を施す。

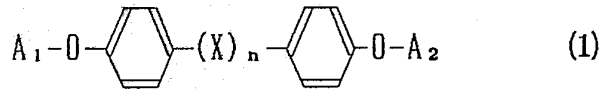
原料ポリエステル樹脂がフェノール/テトラクロロエタン(60/40)中25℃で、0.8以上の極限粘度を有することが好ましい。

延伸倍率が4倍以上であることが好ましい。

更に本発明は上記の製造方法で得られたポリエステル繊維を提供し、これは、得られるポリエステル繊維の強度が7g/d以上であることが好ましい。

[発明の詳細な開示]

即ち本発明は、一般式(1)

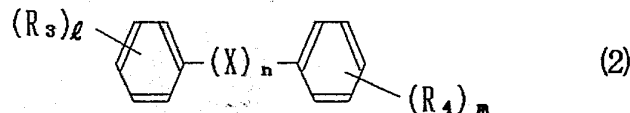


(式中、 $A_1$ ,  $A_2$ は炭素数6~18のアルキル基又はアリアルアルキ

ル基、 $n$ は0又は1、 $X$ は  $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_2 \end{array}$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ のうちのい

のいずれかである。尚ここで $R_1$ ,  $R_2$ はH又は炭素数4以下のアルキル基を示す。)

又は、一般式(2)

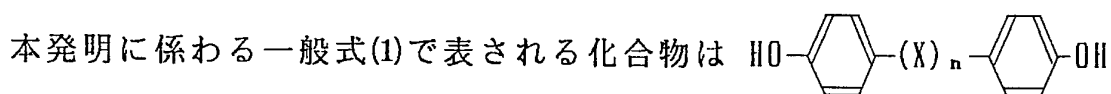


(式中、 $R_3$ ,  $R_4$ は炭素数6~18のアルキル基、 $\ell$ ,  $m$ は $\ell+m$ が1以上3以下となる整数、 $n$ 及び $X$ は前記に同じ。)

で表される化合物よりなるポリエステル樹脂用溶融粘度低下剤、及び原料ポリエステル樹脂に上記のポリエステル樹脂用溶融粘度低下剤を添加混合してなるポリエステル樹脂組成物を溶融紡糸して得られるポリエステル繊維を提供するものである。

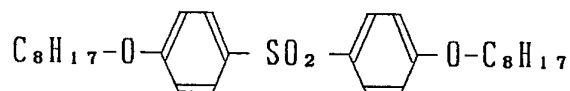
本発明に係る式(1)の化合物において $A_1$ ,  $A_2$ の炭素数は上記範囲内において任意に選ぶ事ができる。 $A_1$ ,  $A_2$ の炭素数が6未満では分子量が低すぎて溶融温度で沸騰して気泡を生じる場合があり、また18を越えると樹脂との相溶性が悪くなるため効果が不十分で

ある。A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>は具体的にはn-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基等の直鎖アルキル基や、2-ヘキシルデシル基、メチル分岐オクタデシル基等の分岐アルキル基、又はベンジル基、2-フェニルエチル基等のアリールアルキル基である。

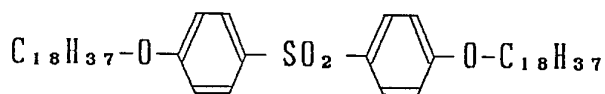


で表される芳香族グリコールに対し、NaOH、KOH等のアルカリ触媒下に炭素数6~18のハロゲン化アルキル及び/又はハロゲン化アリールアルキルを反応させる事により容易に得られる。

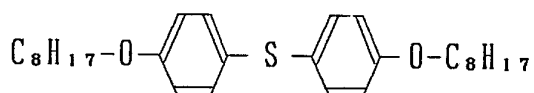
本発明に係わる一般式(1)で表される化合物の具体例は次のようなものである。



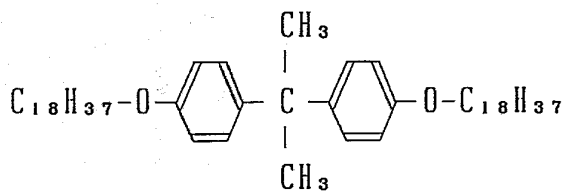
(以下本発明化合物①と略記する)



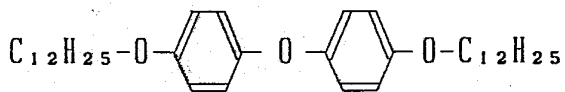
(以下本発明化合物②と略記する)



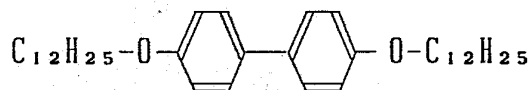
(以下本発明化合物③と略記する)



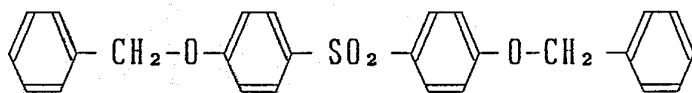
(以下本発明化合物④と略記する)



(以下本発明化合物⑤と略記する)



(以下本発明化合物⑥と略記する)



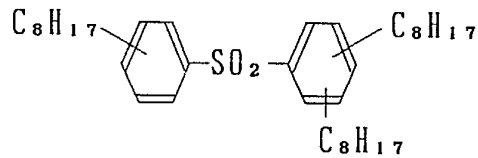
(以下本発明化合物⑦と略記する)

また、本発明に係る式(2)の化合物において $R_3$ 、 $R_4$ は直鎖又は側鎖を有するアルキル基であり、その炭素数は上記範囲内において任意に選ぶ事ができる。 $R_3$ 、 $R_4$ の炭素数が6未満では分子量が低すぎて熔融温度で沸騰して気泡を生じる場合があり、また18を越えると樹脂との相溶性が悪くなるため効果が不十分である。 $R_3$ 、 $R_4$ は具体的にはヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基等である。

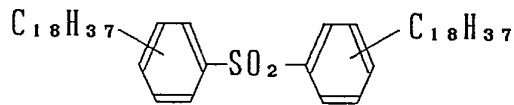
本発明に係わる一般式(2)で表される化合物は公知の方法で容易

に得ることができる。例えばビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等に、炭素数6～18の $\alpha$ -オレフィンを塩化アルミニウム又は三フッ化ホウ素エチルエーテル等の触媒存在下に反応させることにより得られる。

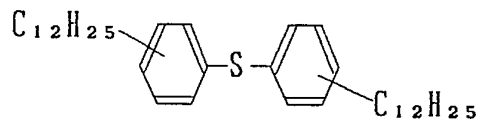
本発明に係わる一般式(2)で表される化合物の具体例は次のようなものである。



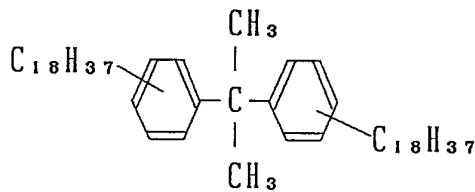
(以下本発明化合物⑧と略記する)



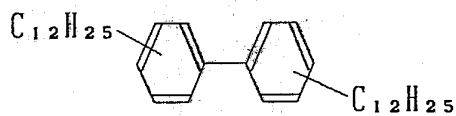
(以下本発明化合物⑨と略記する)



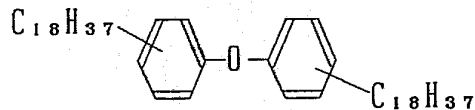
(以下本発明化合物⑩と略記する)



(以下本発明化合物⑪と略記する)

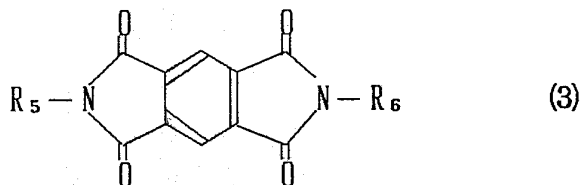


(以下本発明化合物⑫と略記する)



(以下本発明化合物⑬と略記する)

即ち発明は、一般式(3)



(式中、R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>は炭素数12~22の直鎖アルキル基を示す。)

で表される化合物よりなるポリエステル樹脂用溶融粘度低下剤、及び原料ポリエステル樹脂に上記のポリエステル樹脂用溶融粘度低下剤を添加混合してなるポリエステル樹脂組成物を溶融紡糸して得られるポリエステル繊維を提供するものである。

本発明に係る式(3)の化合物において R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>の炭素数は上記範囲内において任意に選ぶ事ができる。 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>の炭素数が12未満では分子量が低すぎて溶融温度で沸騰して気泡を生じる場合があり、また22を越えると樹脂との相溶性が悪くなるため樹脂との均一混合が困難になる。

本発明に係わる一般式(3)で表される化合物は無水ピロメリット酸1モルに対し炭素数12~22の2モルのアミンを反応させてジカ

ルボン酸ジアミド化合物とした後、脱水縮合することにより容易に得られる。

本発明に係る原料ポリエステル樹脂はポリエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とするものが好ましく、フェノール/テトラクロロエタン（60/40、重量比）中、25℃の極限粘度が0.8以上であることが望ましい。原料ポリエステルの極限粘度が0.8未満ではポリエステルの溶融粘度は、生産性を著しく阻害する程大きくなり、また目的とする高強力を発現できない場合がある。

スルホン化イソフタル酸ナトリウム等と共重合したポリエステルも使用でき、これはカチオン可染である。

本発明の溶融粘度低下剤はポリエステル樹脂に均一に添加混合され、溶融紡糸時の高温にさらされても発煙したり、着色したりすることは殆どなく、耐熱性に優れている。

本発明のポリエステル樹脂用溶融粘度低下剤を添加したポリエステル樹脂組成物からは、高強力のポリエステル繊維を得ることができる。

更に、一般式(3)で表す溶融粘度低下剤を添加したポリエステル樹脂組成物からは、紡糸条件に係わらず風合いの良いポリエステル繊維を得ることができる。

高強力繊維を製造するにあたっては、高分子量のポリマーチップを使用することが前提となる。このポリマーチップは紡糸の際には、通常 280～300℃で溶融されるが、ポリマー鎖同志の絡み合いのため高分子量のポリマー程溶融粘度が高くなり吐出圧力の増加、曳糸性不良を起こしやすくなる。しかしながら、本発明の溶融粘度低下剤が存在することで紡糸圧力、糸張力が低下し紡糸が円滑になる。

ノズルから吐出された糸は一旦冷却され、固化する。ポリエステル樹脂を射出成型に用いる場合には冷却時の結晶化促進が成型性向上の目的には好ましいのであるが、ポリエチレンテレフタレート樹脂等を溶融紡糸する際には冷却時の結晶化は好ましくない。本発明の溶融粘度低下剤は紡糸ノズルからの冷却過程で樹脂の結晶化をもたらすことはない。冷却され引き取られた未延伸の繊維は次の延伸、熱処理工程で配向結晶化させられ高強力繊維となる。

本発明の溶融粘度低下剤はその目的とする性能を発揮させる為には原料ポリエステル樹脂100部（重量基準、以下同じ）に対して0.1から10部、好ましくは0.5から5部添加する事が必要である。0.1部以下ではその効果は殆ど期待できないし、10部以上では樹脂物性に悪影響があらわれる。

本発明の溶融粘度低下剤を原料ポリエステル樹脂に添加する方法は、樹脂製造時或いは製造後適当な工程で添加しても良いし、また紡糸時に樹脂ペレット又は溶融した樹脂に混合添加しても良い。

本発明の高強力ポリエステル繊維は、原料ポリエステル樹脂及び本発明の溶融粘度低下剤を均一に混合し、溶融状態で紡出し、冷却後延伸、熱処理を施すことにより得られる。紡出された糸は冷却後一旦未延伸糸として巻き取った後に予熱延伸し引き続き緊張下に熱処理してもよいし、紡出糸を巻き取らずに引き取りローラーで引き取り、引き続き加熱ローラー上で延伸、熱処理してもよい。

延伸、熱処理は通常のポリエステル繊維と変わることなく行なうことができる。延伸時の好ましい予熱温度は60～100℃、熱処理の好ましい温度は150～250℃である。高強力繊維を得るた

めの延伸倍率は4倍以上にすることが望ましい。

本発明に係るポリエステル樹脂はポリエチレンテレフタレート  
を主たる繰り返し単位とするものが好ましく、他の成分、例えば  
ポリエチレングリコール、POE(2)ビスフェノールA、スルホン化  
イソフタル酸ナトリウム、1,4-ブタンジオール等が一部共重合  
したものでよい。

本発明に係るカチオン可染ポリエステル繊維はポリエステル樹  
脂の構成成分としてスルホン化イソフタル酸ナトリウムなどが一  
部共重合したものを原料として用いたポリエステル繊維である。

[図面の簡単な説明]

図1、図2は各々比較例2及び実施例6で得られた4倍延伸糸  
の小角X線散乱像を示すX線写真である。

[実施例]

以下実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明は、  
これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

ポリエチレンテレフタレート樹脂に表1に示す化合物を添加後、  
押出機にて熔融混合し、得られたストランドを水冷後カッティン  
グし試料とした。この樹脂組成物のメルトフローインデックスを  
温度275℃、荷重2160gにおける直径2.095mm、長さ8mmのオリ  
フィスから10分間に押し出される熔融樹脂量として測定した。メ  
ルトフローインデックスが大きい程熔融粘度が低いと言える。メ  
ルトフローインデックス測定後の試料をフェノール/テトラクロ

ロエタン（60/40、重量比）溶液に溶解し、25℃における極限粘度 $[\eta]$ を測定した。 $[\eta]$ が添加剤無添加のものと同じものは、本質的に樹脂重合度の低下がないと言える。結果を表1に示す。

表 1

化 合 物	樹脂に対する添加量 (重量%)	メルトフロー インデックス ( $\text{cm}^3/10\text{分}$ )	$[\eta]$ ( $\text{dl/g}$ )
無 添 加	—	12.1	0.771
本発明化合物①	3	23.1	0.770
本発明化合物①	5	38.2	0.768
本発明化合物②	5	35.7	0.771
本発明化合物③	5	38.4	0.768
本発明化合物④	5	34.1	0.767
本発明化合物⑤	5	37.1	0.772
本発明化合物⑥	5	36.2	0.770
本発明化合物⑦	5	35.9	0.766
本発明化合物⑧	5	36.5	0.768
本発明化合物⑨	5	34.8	0.770
本発明化合物⑩	5	35.8	0.767
本発明化合物⑪	5	34.1	0.770
本発明化合物⑫	5	35.5	0.770
本発明化合物⑬	5	36.4	0.767

### < 結 果 >

本発明の化合物は本質的に極限粘度の低下なく熔融粘度を低下させることを可能にし、高い熔融粘度のポリエステルを容易にする。

#### 実施例 2

極限粘度 1.2 のポリエチレンテレフタレート樹脂 100 重量部に対し、熔融粘度低下剤として本発明化合物①を 5 重量部添加し、ドライブレンドした。エクストルーダー型熔融紡糸機にブレンド物を投入し、紡出部の温度を 290℃ とし、直径 0.5mm の紡糸ノズルから 3 g / 分の割合で吐出した。紡出糸をノズルの直下 2.5m の位置で 1000m / 分で巻き取った。巻き取られた未延伸糸を油浴中で 80℃ で 5 倍に延伸し、170℃ で定長条件下 30 分熱処理した。

紡出時のノズル部の圧力は 65kgf / cm<sup>2</sup>、未延伸糸の極限粘度は 0.98、延伸糸の強度は 9.5 g / d であった。

#### 比較例 1

実施例 2 と同様の実験を本発明化合物①を添加せずに行なった。

その結果、紡出時のノズル部の圧力は 100kgf / cm<sup>2</sup>、未延伸糸の極限粘度は 0.97、延伸糸の強度は 9.7 g / d であった。

#### 実施例 3

実施例 2 と同様の実験を熔融粘度低下剤として本発明化合物②を使用して行なった。

その結果、紡出時のノズル部の圧力は 60kgf / cm<sup>2</sup>、未延伸糸の極限粘度は 0.98、延伸糸の強度は 9.4 g / d であった。

#### 実施例 4

実施例 2 と同様の実験を溶融粘度低下剤として本発明化合物⑧を使用して行なった。

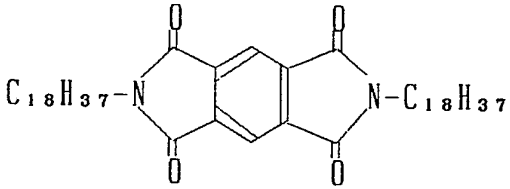
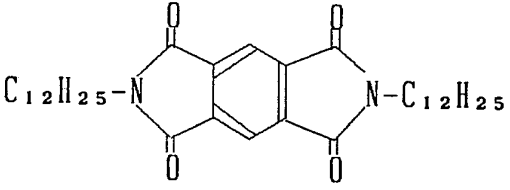
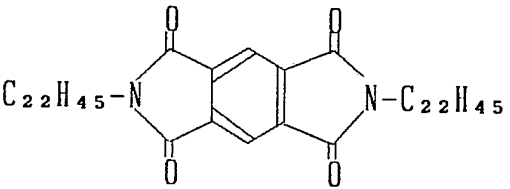
その結果、紡出時のノズル部の圧力は  $65\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、未延伸糸の極限粘度は  $0.98$ 、延伸糸の強度は  $9.5\text{g}/\text{d}$  であった。

実施例 2 ～ 4 に示したように本発明のポリエステル樹脂用溶融粘度低下剤となる化合物を添加することによって、紡糸ノズル圧力を大幅に低下でき、高分子量で高強力のパリエステル繊維の製造が容易になる。

#### 実施例 5

ポリエチレンテレフタレート樹脂に表 2 に示す化合物を添加後、押出機にて溶融混合し、得られたストランドを水冷後カッティングし試料とした。この樹脂組成物のメルトフローインデックスを温度  $275^\circ\text{C}$ 、荷重  $2160\text{g}$  における直径  $2.095\text{mm}$ 、長さ  $8\text{mm}$  のオリフィスから 10 分間に押し出される溶融樹脂量として測定した。メルトフローインデックスが大きい程溶融粘度が低いと言える。メルトフローインデックス測定後の試料をフェノール/テトラクロロエタン (60/40、重量比) 溶液に溶解し、 $25^\circ\text{C}$  における極限粘度  $[\eta]$  を測定した。  $[\eta]$  が添加剤無添加のものと同じものは、本質的に樹脂重合度の低下がないと言える。結果を表 2 に示す。

表 2

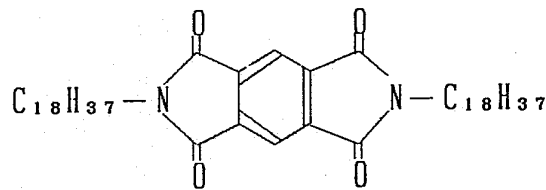
化 合 物	樹脂に対する 添加量 (重量%)	メルトフロー インデックス ( $\text{cm}^3/10\text{分}$ )	$[\eta]$ ( $\text{dl/g}$ )
無 添 加	—	12.1	0.771
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}$	3	27.5	0.772
〃	5	34.1	0.770
 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}$	5	35.6	0.767
 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N}$	5	36.2	0.771

## &lt; 結 果 &gt;

本発明の化合物は本質的に極限粘度の低下なく熔融粘度を低下させることを可能にし、樹脂の紡出圧の低下、紡出速度の向上に有効である。

## 実施例 6

極限粘度 1.0のポリエステル樹脂 100重量部に下記式



で表されるジステアリルピロメリット酸ジイミドを添加後、押出機にて溶融混合し、得られたストランドを水冷後カッティングし、チップ化した。このチップの極限粘度は0.85であった。このチップをエクストルーダー型溶融紡糸機に投入し、紡出部の温度を290℃として直径0.5mmの紡糸ノズルから2g/分の割合で吐出した。紡出糸をノズルの直下2.5mの位置で1000m/分で巻き取った。巻き取られた未延伸糸を油浴中で80℃で延伸倍率を変えて延伸し、170℃で定長条件下30分熱処理した。

紡出時のノズル部の圧力は50kgf/cm<sup>2</sup>、未延伸糸の極限粘度は0.70であった。

延伸倍率を変えた時の延伸、熱処理中の糸切れ頻度及び糸強度を表3に示す。

表 3

延伸倍率	3.5	4	4.5	5	5.5
糸切れ頻度*	○	○	○	○	△
糸強度 (g/d)	4.1	4.7	5.0	5.4	5.6

\* ○：全く糸切れしない

△：一部糸切れする

未延伸糸及び、延伸糸を四塩化炭素で十分洗浄したものは、非常に柔らかな風合いでポリエステル本来のきしみ感はなかった。

#### 比較例 2

極限粘度 1.0のポリエステル樹脂 100重量部になにも加えないで実施例 6 と同じ操作を行なった。

その結果、一度熔融した後のチップ化物の極限粘度は0.85、紡出時のノズル部の圧力は 75kgf/cm<sup>2</sup>、未延伸糸の極限粘度は0.67であった。

延伸倍率を変えた時の糸切れ頻度及び糸強度を表 4 に示す。

表 4

延伸倍率	3.5	4	4.5	5	5.5
糸切れ頻度*	○	○	○	△	×
糸強度 (g/d)	4.2	4.5	4.8	5.0	—

\* ○：全く糸切れしない

△：一部糸切れする

×：殆ど糸切れする

未延伸糸及び、延伸糸を四塩化炭素で十分洗浄したものは、きしみ感があった。

実施例 6 及び比較例 2 より、本発明のポリエステル樹脂用熔融粘度低下剤であるジステアリルピロメリット酸ジイミドは紡糸時の吐出圧力を下げる効果があり、四塩化炭素で洗っても変わらな

い耐久性の風合いを向上する性能があることがわかる。更に延伸挙動においても延伸時の糸切れを低減し延伸倍率を上げる効果があり、本発明に係わる化合物の添加により糸強度を悪化させることはないことがわかる。

このような本発明に係わる化合物の特徴は、この化合物が系中で特殊な配向分布を示すことによるものと推定される。

図1、図2は各々比較例2及び実施例6で得られた4倍延伸糸の小角X線散乱像を示すX線写真である。

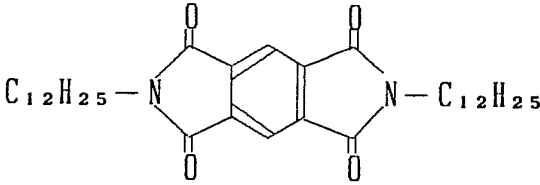
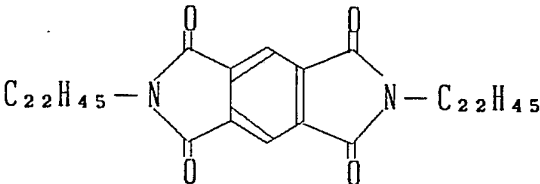
図2よりジステアрилピロメリット酸ジイミドを含む糸はポリエステル本来の長周期回折像の外側に配向した回折像を有する。面間隔47Åに相当するこのピークはジステアрилピロメリット酸ジイミド単体の長周期回折に相当し、本化合物がポリエステル繊維中に配向して結晶化していることは明らかである。

#### 実施例7

実施例6において、ジステアрилピロメリット酸ジイミドの代わりに表5に示す化合物を用いて実施例6と同様の実験を行い、紡出時のノズル圧、未延伸糸の極限粘度及び未延伸糸の風合いを調べた。

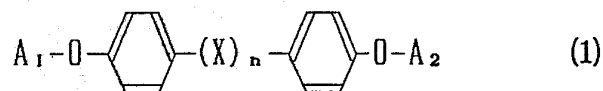
その結果を表5に示す。

表 5

化 合 物	ノズル圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )	極限粘度 (dT{g)	風合い
 <chem>C12H25-N1C(=O)c2ccc3c2C(=O)N(C1)C3</chem>	48	0.68	良好
 <chem>C22H45-N1C(=O)c2ccc3c2C(=O)N(C1)C3</chem>	52	0.67	良好

## 請求の範囲

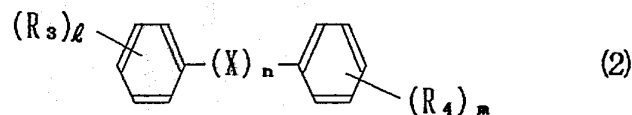
1. エチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とするポリエステル(a)に一般式(1)、(2)又は(3)で表される化合物を添加して熔融紡糸するポリエステル繊維の製造方法。



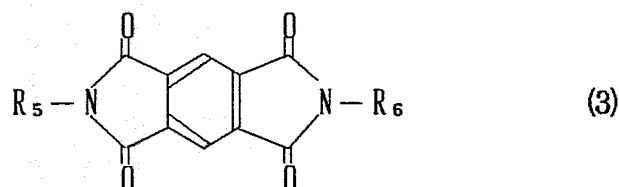
(式中、 $A_1$ 、 $A_2$ は炭素数6~18のアルキル基又はアリアルルキ

ル基、 $n$ は0又は1、 $X$ は  $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_2 \end{array}$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$  のうちのい

のいずれかである。尚ここで $R_1$ 、 $R_2$ はH又は炭素数4以下のアルキル基を示す。)



(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は炭素数6~18のアルキル基、 $l$ 、 $m$ は $l+m$ が1以上3以下となる整数、 $n$ 及び $X$ は前記に同じ。)

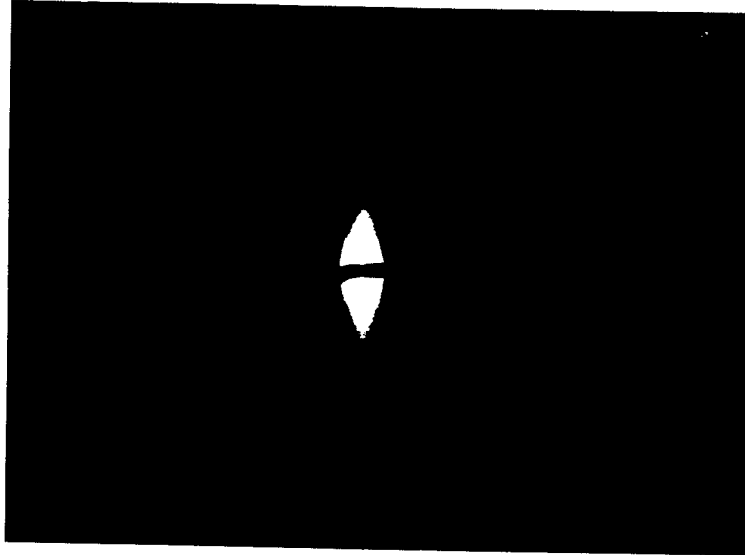


(式中、 $R_5$ 、 $R_6$ は炭素数12~22の直鎖アルキル基を示す。)

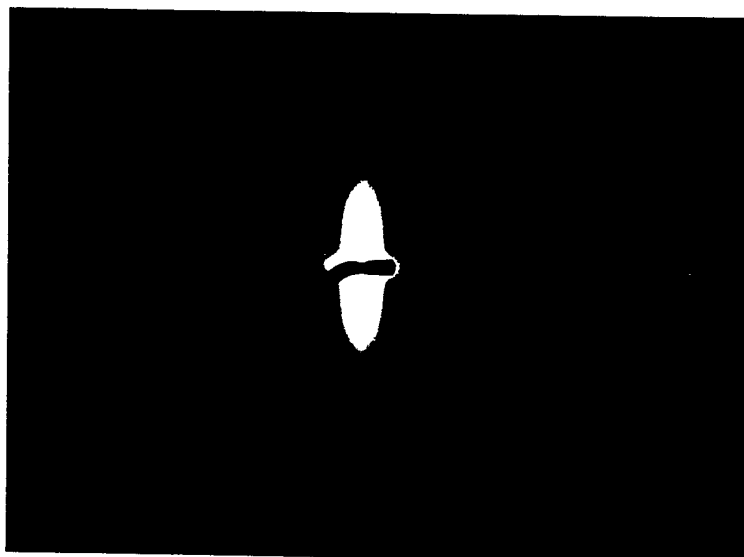
2. 一般式(1)又は(2)で表される化合物に添加して熔融紡糸した後、60~100℃で予熱延伸後150~250℃で緊張下に熱処理を施す請求項1記載の製造方法。

3. 原料ポリエステル樹脂がフェノール/テトラクロロエタン  
(60/40) 中25℃で、0.8以上の極限粘度を有する請求項1記載  
の製造方法。
4. 延伸倍率が4倍以上であるところの請求項2記載の製造方法。
5. 請求項1に記載の製造方法で得られたポリエステル繊維。
6. 得られるポリエステル繊維の強度が7 g/d 以上である請求項  
5記載のポリエステル繊維。
7. 請求項1に記載の製造方法で得られたカチオン可染であるポ  
リエステル繊維。

第 1 図



第 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00993

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl <sup>5</sup>	D01F6/92, D01F1/10			
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	D01F1/10, 6/88-6/96			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>				
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
X	JP, A, 58-179623 (Teijin Ltd.), 20 October 1983 (20. 10. 83), Claim, line 14, upper left column, page 3 to line 15, lower right column, page 5, line 3, upper left column, page 6 to line 17, upper right column, page 8, line 16, upper right column, page 10 to line 4, upper right column, page 11, Examples 8 to 10 (Family: none)	1 - 7		
X	JP, A, 62-64826 (Teijin Ltd.), 23 March 1987 (23. 03. 87), Claim, line 20, upper right column, page 3 to line 19, upper left column, page 4, Examples 70 to 72 (Family: none)	1 - 3, 5 - 6		
X	JP, A, 48-76944 (Toyobo Co., Ltd.), 16 October 1973 (16. 10. 73), Claim, line 20, lower left column, page 1 to line 17, upper right column, page 2, line 8, lower right column, page 2 to line 17, upper right column, page 4, Example (Family: none)	1 - 2, 4 - 5		
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
October 24, 1990 (24. 10. 90)	November 5, 1990 (05. 11. 90)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y

JP, A, 48-76944 (Toyobo Co., Ltd.),  
 16 October 1973 (16. 10. 73),  
 Claim, lines 10 to 17, upper right column,  
 page 4 (Family: none)

8

V.  OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE <sup>1</sup>

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

1.  Claim numbers ....., because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.  Claim numbers ....., 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.  Claim numbers ....., because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI.  OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING <sup>2</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3.  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 claim numbers:
4.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP90/00993

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. <sup>7</sup> D01F6/92, D01F1/10		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	D01F1/10, 6/88-6/96	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
X	JP, A, 58-179623 (帝人株式会社), 20. 10月. 1983 (20. 10. 83), クレーム, 第3頁上左欄第14行-第5頁下右欄 第15行, 第6頁上左欄第3行-第8頁上右欄第17行, 第10頁上右欄第16行-第11行上右欄第4行, 実施例8-10 (ファミリーなし)	1-7
X	JP, A, 62-64826 (帝人株式会社), 23. 3月. 1987 (23. 03. 87), クレーム, 第3頁上右欄第20行-第4頁上左欄 第19行, 実施例70-72 (ファミリーなし)	1-3, 5-6
X	JP, A, 48-76944 (東洋紡績株式会社), 16. 10月. 1973 (16. 10. 73), クレーム, 第1頁下左欄第20行-第2頁上右欄 第17行, 第2頁下右欄第8行-第4頁上右欄	1-2, 4-5
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」先行文献ではあるが、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</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の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 「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 10. 90	05.11.90	
国際調査機関	権限のある職員	4 L 7 1 9 9
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	船越巧子 ⊕

第2ページから続く情報

<p>Y</p>	<p>( ■ 欄の続き )</p> <p>第17行, 実施例(ファミリーなし)</p> <p>JP, A, 48-76944 (東洋紡績株式会社), 16.10月.1973 (16.10.73), クレーム, 第4頁上右欄第10-17行 (ファミリーなし)</p>	<p>8</p>
<p>V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見</p>		
<p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度に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。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p>		
<p>VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見</p>		
<p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p>		