

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年1 月16 日 (16.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/004548 A1

- (51) 国際特許分類: **C08G 63/85**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06840
- (22) 国際出願日: 2002 年7 月5 日 (05.07.2002)
- (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2001-204474 2001 年7 月5 日 (05.07.2001) JP
特願2002-25212 2002 年2 月1 日 (01.02.2002) JP
特願2002-58513 2002 年3 月5 日 (05.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1 丁目6 番7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚本 亮二 (TSUKAMOTO,Ryoji) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 前田 純博, 外(MAEDA,Sumihiro et al.); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町2 丁目1 番1 号 帝人株式会社 知的財産センター内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 03/004548 A1

(54) Title: POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE POLYESTER

(54) 発明の名称: ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル

(57) Abstract: A polytrimethylene terephthalate polyester which is composed mainly of trimethylene terephthalate repeating units, contains at least one compound selected from the group consisting of alkali metal compounds, alkaline earth metal compounds and manganese compounds in an amount of 10 to 150 ppm in terms of metal element(s), and satisfies the relationship (I): $0 \leq P/M \leq 1$ (I) wherein P is the molar amount of phosphorus contained in the polyester; and M is the total molar amount of alkali metals, alkaline earth metals and manganese contained therein.

[続葉有]



(57) 要約:

トリメチレンテレフタレート繰り返し単位から主としてなり、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びマンガ化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属元素換算で10～150ppm含有し、且つ含有するアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素及びマンガ元素の合計元素量と、含有するリン元素量とのモル比率が下記式（I）の範囲にある、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル。

$$0 \leq P/M \leq 1 \quad (I)$$

（但し、Pはポリエステル中のリン元素のモル量を、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素及びマンガ元素の合計モル量をそれぞれ示す。）

明 細 書

ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル

技術分野

- 5 本発明はポリエステルに関し、更に詳しくは光照射後の黄変の少ない、耐光性の改善されたポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルに関する。

背景技術

- 10 ポリエステルはよく知られている通り、その優れた性能ゆえに幅広く繊維、樹脂、フィルム等に用いられている。特にポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル繊維は寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、耐光性等に優れ、衣料・非衣料を問わず、さまざまな分野で活用されている。
- 15 そのような中で近年、従来のポリトリメチレンテレフタレートでは実現が難しい、風合いや染色性を発現させるべく、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル繊維及びそれからなる織編物が注目されている（例えば特開平 1 1 - 2 0 0 1 7 5 号公報等）。しかしながらこのポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル繊維は、ポリエチレンテレフタレートと比べて光照射における黄変度合いが大きく、耐光性に劣るという問題を有している。
- 20

- 25 このポリトリメチレンテレフタレートの白度を向上させる方法としては、例えば WO 9 9 / 1 1 7 0 9 号公報などでは重合時にリン化合物を添加することが提案されている。しかし、この方法では溶融安定性は改良されても、耐光性の改良は期待できない。

一方、ポリエステル繊維の耐光性を改良する方法として、例えば特開平 3 - 2 3 4 8 1 2 号公報ではポリエチレンテレフタ

レートにマンガ化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物を添加する方法が記載されている。しかし、この方法はポリエチレンテレフタレート繊維の強度劣化抑制に関するものであり、黄変防止、特にポリトリメチレンテレフタレート繊維の黄変防止とは異なる技術であった。

また、ポリトリメチレンテレフタレートにマンガ化合物を添加する技術としては米国特許第 5 8 7 2 2 0 4 号明細書にアンチモン化合物触媒と併用できる触媒としてマンガ化合物を使用することが記載されているが、この方法では耐光性が改良されることが記載はなく、更にアンチモン化合物を使用しているため、繊維化する際に口金異物が発生しやすくなる問題を有していた。

発明の開示

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、光照射後の黄変の少ない、耐光性の改善されたポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルを提供することにある。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルとは、トリメチレンテレフタレート繰り返し単位から主としてなるポリエステルである。

ここで、「トリメチレンテレフタレート繰り返し単位から主としてなる」とは、ポリエステルの構成する全繰り返し単位のうち、トリメチレンテレフタレート繰り返し単位が 85 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上を占めることをいう。

本発明のポリエステルは、アルカリ金属化合物、アルカリ土

類金属化合物及びマンガ化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属元素換算で10～150ppm含有している必要がある。これらの元素量が10ppm未満であると、最終的に得られるポリエステル繊維の耐光性が不十分なものとなる。一方、150ppmを越える場合には、ポリエステルポリマー自身の黄色味が大きくなるほか、再熔融時の黄変、分子量低下が大きくなるため、好ましくない。該元素量は好ましくは150～120ppmであり、特に20～100ppmの範囲にあることが好ましい。

10 本発明で用いるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等を挙げることができ、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム等を挙げることができる。

本発明で用いる、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、15 マンガン化合物としては、酢酸塩、安息香酸塩、塩酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、炭酸塩などが使用されるが、ポリエステルポリマー中への溶解性の観点から酢酸塩、安息香酸塩であることが好ましい。更に、これらの化合物は水和物であってもよく、無水物であってもよい。

20 更に、本発明のポリエステルは、含有するアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素及びマンガ元素の合計元素量と、含有するリン元素量とのモル比率が下記式（I）の関係を満足する必要がある。

$$0 \leq P/M \leq 1 \quad (I)$$

25 （但し、Pはポリエステル中のリン元素のモル量を、Mはアル

カリ金属元素、アルカリ土類金属元素及びマンガン元素の合計モル量をそれぞれ示す。)

上記式 (I) において、 P/M が 1 を越える場合には、最終的に得られる繊維の耐光性が不十分なものとなる。 P/M は 0 ~ 0.8 の範囲にあることが好ましく、特に 0 ~ 0.6 の範囲にあることが好ましい。

本発明のポリエステルは、下記の (a) ~ (d) の各要件を同時に満足することが好ましい。

(a) 固有粘度が 0.5 ~ 1.6 の範囲にあること。

(b) ジプロピレングリコール含有量が 0.1 ~ 2.0 重量% の範囲にあること。

(c) 環状ダイマーの含有量が 0.01 ~ 5 重量% の範囲にあること。

(d) 結晶化後の色相 b 値が -5 ~ 10 の範囲にあること。

ここで、各要件について説明するならば、固有粘度が上記の範囲内にあるときには、最終的に得られる繊維の機械的強度が充分高く、また取り扱い性も更に良好となる。該固有粘度は 0.55 ~ 1.5 の範囲にあることが更に好ましく、特に 0.6 ~ 1.4 の範囲にあることが好ましい。

次に、ジプロピレングリコール含有量が上記の範囲内にあるときには、ポリエステルの耐熱性、最終的に得られる繊維の機械的強度が充分高くなる。該ジプロピレングリコール含有量は 0.15 ~ 1.8 重量% の範囲内にあることが更に好ましく、特に 0.2 ~ 1.5 重量% の範囲にあることが好ましい。

また、環状ダイマーの含有量が上記の範囲内にあるときには、ポリエステルの製糸性が良好である。該環状ダイマー含有量は 0.02 ~ 1.8 重量% の範囲にあることが更に好ましく、特に 0.03 ~ 1.5 重量

%の範囲にあることが好ましい。

更に、結晶化後の色相b値が上記の範囲内にあるときには、最終的に得られる繊維製品の外観が良好となる。該色相b値は-4~9の範囲にあることが更に好ましく、特に-3~8の範囲にあることが好ましい。

- 5 本発明のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルはその特性を損なわない範囲、好ましくは全ジカルボン酸成分を基準として10モル%以下の範囲でテレフタル酸成分、トリメチレングリコール成分以外の成分が共重合されていても良い。

- これら共重合成分としては例えばイソフタル酸、オルトフタル酸、ナ
10 フタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、5-スルホキシイソフタル酸金属塩、5-スルホキシイソフタル酸ホスホニウム塩等の芳香族ジカルボン酸、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメ
15 チレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、シクロヘキサンジオール等の脂肪族グリ
20 ンジオール等の脂環式グリコール、o-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェ
25 ニル、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロ

パン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ジフェニルスルホン等の芳香族グリコール、ヒドロキノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、レゾルシン、カテコール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェノール類等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもどちらでも良い。

本発明のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルは従来公知の方法で製造することができる。すなわち、テレフタル酸の低級アルキルエステル成分とトリメチレングリコール成分とをエステル交換反応触媒の存在下でエステル交換反応させて、ビスグリコールエステル及び／又はその初期縮合物を得、次いで重合反応触媒の存在下で重合反応させるエステル交換法、あるいはテレフタル酸とトリメチレングリコールとを直接エステル化して低重合度のオリゴマーを製造した後に、重合反応触媒の存在下で重合反応させる直接重合法等を採用することが出来る。

また、ポリエステルポリマーの分子量を高めること、末端カルボキシル基量を低下させること、等を目的として固相重合することも従来公知の方法で好ましく実施することが出来る。

本発明において、エステル交換反応触媒として用いる化合物としては、マンガン系化合物、コバルト系化合物、カルシウム系化合物、チタン系化合物、ナトリウム系化合物、カリウム系化合物、亜鉛系化合物、マ

グネシウム系化合物等を挙げることができ、これらは単独で用いても、二種以上を併用してもよい。また、重縮合触媒として用いるチタン系化合物は、予めエステル交換反応前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒とに兼用することもできる。

- 5 本発明の重合反応触媒として使用されるチタン系化合物としてはチタンテトラアルコキシド単独、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物とチタンテトラアルコキシドとの反応物、チタンテトラアルコキシドとホスホン酸系化合物との反応物、チタンテトラアルコキシドとホスフィン酸系化合物との反応物、チタンテトラアルコキシドとホスフェート系化合物との反応物、ならびに、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物とチタンテトラアルコキシドとの反応物に更に、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物あるいはホスフェート系化合物とを反応させた化合物が好ましく使用され、
- 10 チタンテトラアルコキシドとしては特にチタンテトラブトキシドが好ましく使用される。
- 15

- ここでチタンテトラアルコキシドと、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフェート系化合物とのモル比はチタンテトラアルコキシドに対して1.5～2.5程度であることが特に好ましい。
- 20

- また、チタンテトラアルコキシドと反応させるホスホン酸系化合物としては、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、ト
- 25

リルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2, 3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸等を挙げることができる。

また、ホスフィン酸系化合物としては、フェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、プロピルホスフィン酸、イソプロピルホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、トリルホスフィン酸、キシリルホスフィン酸、ビフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジプロピルホスフィン酸、ジイソプロピルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、ジトリルホスフィン酸、ジキシリルホスフィン酸、ジビフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アントリルホスフィン酸、2-カルボキシフェニルホスフィン酸、3-カルボキシフェニルホスフィン酸、4-カルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 6-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3, 4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 4-トリカルボキシフェニルホス

フィン酸、2, 3, 5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4, 5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4, 6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、ビス(2-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3-ジカルボキシルシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 6-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 4-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 4, 5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、及びビス(2, 4, 6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸等を挙げることができる。

さらに、ホスフェート系化合物としては、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ-n-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-ドデシル)フェニルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モ

ノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェート等のモノアルキルホスフェート類、モノアリールホスフェート類が例示される。

- 5 本発明のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでいてもよい。

- また、本発明のポリエステルにおいては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びマンガ化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属元素換算で150を越えて10000ppmまでの高濃度に含有させた、金属化合物高濃度含有ポリエステルとした後、
10 ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルに対して、該金属化合物高濃度含有ポリエステルの0.5～50重量%熔融混練して、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル中のアルカリ金属化合物、
15 アルカリ土類金属化合物及びマンガ化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が金属元素換算で、10～150ppmとなるように含有させてもよい。

- この場合、金属化合物高濃度含有ポリエステルの量が0.5重量%以下であると、金属化合物をポリエステル中に均一に分散させることが難しくなり、50重量%を越えると、金属化合物高濃度含有ポリエステルの使用量が多すぎる為、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルの製造効率が劣る。金属化合物高濃度含有ポリエステルの用いる場合、その使用量は0.7～40重量%の範囲とすることが好ましく、1～
20 30重量%の範囲が更に好ましい。
25

- また、金属化合物高濃度含有ポリエステルを用いようとする場合には、その金属元素含有量が150 ppm以下であると、最終的に得られる繊維の耐光性を十分なレベルにする為に、金属化合物高濃度含有ポリエステルを多量に使用する必要が出てくる。一方、10000 ppmを越える場合には、金属化合物高濃度含有ポリエステル自身の黄色味が大きくなる他、熱分解による分子量低下が著しくなる為、最終的に得られる繊維の品質をコントロールすることが難しくなる。このため、金属元素含有量は300～8000 ppmの範囲がさらに好ましく、500～5000 ppmの範囲が特に好ましい。
- 10 また、金属化合物高濃度含有ポリエステルのポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルに熔融混練させる方法としては特に制限はないが、例えば二軸押出機等で熔融したポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルにサイドフィーダー等で固体又は熔融した金属化合物高濃度含有ポリエステルのチップを添加する方法、ポリトリメチレンテレフタレート
- 15 系ポリエステルと金属化合物高濃度含有ポリエステルのチップブレンドした後、熔融混練する方法、バッチ方式で重合されるポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルの重合反応段階で金属化合物高濃度含有ポリエステルのチップを重合反応釜内に添加する方法等が挙げられる。
- 20 本発明のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルよりなる繊維は、本発明のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルの238℃～275℃の範囲で熔融紡糸して製造すればよく、熔融紡糸温度がこの範囲にあれば、紡糸時の断糸が発生することもない。該熔融紡糸温度は239～270℃の範囲であることが更に好ましく、特に240℃
- 25 ～265℃の範囲であることが好ましい。また、熔融紡糸する際の紡糸

速度は400～5000m/分の範囲内で設定すればよく、紡糸速度がこの範囲にあれば、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取することもできる。該紡糸速度は500～4700m/分の範囲とすることが更に好ましく、特に600～4500m/分の範囲とすることが好ましい。

なお、この紡糸時に使用する口金の形状について特に制限は無く、円形、異形、中実、中空等のいずれも採用することができる。

また、本発明における、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル延伸糸は上述のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルの繊維を巻き取ってから、あるいは一旦巻き取ることなく連続的に延伸処理することによって、延伸糸を得ることができる。

本発明のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルの繊維及びポリエステルの延伸糸は、その固有粘度が0.5～1.5の範囲にあることが好ましい。該固有粘度がこの範囲内にあるときには、最終的に得られる繊維の機械的強度が充分高く、また取り扱いが良好となる。該固有粘度は0.52～1.4の範囲にあることが更に好ましく、特に0.55～1.3の範囲にあることが好ましい。

本発明のポリエステルの繊維及び／又はポリエステルの未延伸糸を用いることによって、サンシャインウェザーメーターを用いて、湿度50％RH、60℃、80時間照射した後の色相b値の増加値が2以下となる布帛を得ることができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けない。尚、実施例中の各値は下記の方法に従っ

て測定を行った。

(1) 固有粘度：

常法に従って、オルトクロルフェノールを溶媒として35℃で測定して求めた。

5 (2) ポリエステル中のカルシウム量、ルビジウム量、マンガン量、コバルト量、リン量の測定：

サンプルポリマーを加熱溶融して、円形ディスクを作成し、株式会社リガク製蛍光X線装置3270型を用いて、常法に従って求めた。

10 (3) ポリエステル中のナトリウム量、カリウム量、リチウム量、マグネシウム量の測定：

サンプルポリマー1gを10mlのオルトクロルフェノールに溶解し、0.5N-HCl 20mlと混合して一晩放置し、上澄みのHCl溶液を株式会社日立製作所社製 Z-6100 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometerを用い、常法に従って求めた。

(4) ジプロピレングリコール量：

サンプルポリマーを過剰量のメタノールとともに封管し、オートクレーブ中260℃、4時間の条件下にメタノール分解し、分解物をガスクロマトグラフィー (HEWLETT PACKARD社製、HP6890 Series GC System) を用い、常法に従ってジプロピレングリコール量を定量し、測定したポリマーの重量を基準とした時のジプロピレンの重量百分率を求めた。

(5) 環状ダイマー含有量：

Waters社製486型液体クロマトグラフにWaters社製GPCカラム TSK gel G2000H8を2本接続した装置を用い

、サンプルポリマー 1 m g をヘキサフルオロイソプロパノール 1 m l に溶解したのち、クロロホルムで 1 0 m l になるまで希釈して得たサンプル溶液を注入し、展開溶剤としてクロロホルムを使用し、予め作成した標準の環状ダイマーの検量線からポリマーの環状ダイマー含有量を求め

5 た。

(6) 結晶化後の色相 b 値：

チップの色相は 1 3 0 °C で 2 時間乾燥後、繊維の色相はメリアス編地となした後、ミノルタ株式会社製色彩色差計（型式：C R - 2 0 0 ）を用いて、常法に従って求めた。

10 (7) 引張強度、引張伸度：

J I S L 1 0 7 0 記載の方法に準拠して測定を行った。

(8) 耐光性評価：

繊維をメリアス編したサンプルをサンシャインウェザーメーター（スガ試験機株式会社製）にて 6 0 °C、8 0 時間、湿度 5 0 % R H、降雨無し
15 の条件で照射を行った。照射前後のサンプルについて、色相 b 値を測定し、色相 b 値の増加値を計算した。

参考例 1

チタンテトラブトキシドと無水トリメリット酸反応物からなる触媒の製造：
20

無水トリメリット酸のトリメチレングリコール溶液（0. 2 %）にテトラブトキシチタンを、無水トリメリット酸 1 モルに対して 0. 5 モル添加し、空气中常圧下で 8 0 °C に保持して 6 0 分間反応させた。その後、常温に冷却し、1 0 倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ
25 、析出物を濾紙で濾過し、1 0 0 °C で 2 時間乾燥させて、目的の触媒を

得た。

参考例 2

チタンテトラブトキシドとフェニルホスホン酸反応物からなる触媒の
5 製造：

フェニルホスホン酸のトリメチレングリコール溶液（0.2%）にテ
トラブトキシチタンを、フェニルホスホン酸 1 モルに対して 0.5 モル
添加し、空气中常圧下で 120℃に保持して 60 分間反応させて、白色
スラリーとして目的の触媒を得た。

10

参考例 3

チタンテトラブトキシドとフェニルホスフィン酸との反応物からなる
触媒の製造：

フェニルホスフィン酸のトリメチレングリコール溶液（0.2%）に
15 テトラブトキシチタンをフェニルホスフィン酸 1 モルに対して 0.5
モル添加し、空气中常圧下で 120℃に保持して 60 分間反応させて、白
色スラリーとして目的の触媒を得た。

実施例 1

20 テレフタル酸ジメチル 100 重量部、トリメチレングリコール 70.
5 重量部及びエステル交換反応触媒として酢酸マンガンの水和物 0.
0316 重量部を、攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを
設けた反応器に仕込み、140℃から徐々に昇温しつつ、反応の結果生
成するメタノールを系外に留出させながら、エステル交換反応を行った
25 。反応開始後 3 時間で内温は 210℃に達した。

次いで、得られた反応生成物に重合反応触媒としてチタンテトラブト
キシド 0.0526 重量部を加えた後、攪拌機及びグリコール留出コン

デンサーを設けた別の反応器に移し、210℃から265℃に徐々に昇温すると共に、常圧から70Paの高真空に圧力を下げながら重合反応を行った。反応系の熔融粘度をトレースしつつ、固有粘度が0.75となる時点で重合反応を打ち切った。

- 5 熔融ポリマーを反応器底部よりストランド状に冷却水中に押し出し、ストランドカッターを用いて切断してチップ化した。結果を表1、2に示す。

- 得られたチップを孔径0.27mmの円形紡糸孔を36個備えた紡糸口金を有する押出紡糸機を用いて250℃で熔融し、吐出量34g/分、引取速度2400m/分で紡糸し、得られた未延伸糸を、60℃の加熱ローラーと160℃のプレートヒーターとを有する延伸処理機に供し、延伸倍率1.7倍で延伸処理し83d tex/36フィラメントの延伸糸を得た。結果を表3に示す。
- 10

15 実施例2

実施例1において、エステル交換反応触媒として酢酸マンガ
ン・4水和物0.0316重量部と酢酸コバルト・4水和物0
・0038重量部とを併用したこと以外は同様の操作を行った
。結果を表1、2および3に示す。

20

実施例3

- 実施例1において、重合反応触媒としてチタンテトラブトキ
シドから変更し、参考例1で調製した触媒をチタン原子換算で
30ミリモル%使用したこと以外は同様の操作を行った。結果
を表1、2および3に示す。
- 25

実施例4

- 実施例1において、重合反応触媒としてチタンテトラブトキ
シドから変更し、参考例2で調製した触媒をチタン原子換算で
30ミリモル%使用したこと以外は同様の操作を行った。結果
- 30

を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 5

- 5 実施例 1 において、重合反応触媒としてチタンテトラブトキシドから変更し、参考例 3 で調製した触媒をチタン原子換算で 30 ミリモル% 使用したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 6

- 10 実施例 1 において、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチルを 0.009 重量部添加したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 7

- 15 実施例 2 において、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチルを 0.009 重量部添加したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 8

- 20 実施例 1 の操作によって得られたチップを、孔径 0.27 mm の円形紡糸孔を 36 個備えた紡糸口金を有する押出紡糸機を用いて 250℃ で熔融し、吐出量 36 g/分、引取速度 3600 m/分で紡糸し、得られた未延伸糸を、60℃ の加熱ローラーと 160℃ のプレートヒーターとを有する延伸処理機に供し、延伸倍率 1.2 倍で延伸処理し 83 d t e
25 x / 36 フィラメントの延伸糸を得た。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 9

- 30 実施例 1 の操作で得られたチップを孔径 0.27 mm の円形紡糸孔を 36 個備えた紡糸口金を有する押出紡糸機を用いて 250℃ で熔融し、

吐出量 34 g/分、引取速度 2400 m/分で紡糸して一旦巻き取ることなく 60℃の加熱ローラーと 160℃のプレートヒーターとを有する延伸処理機に供し、延伸倍率 1.7 倍で延伸処理し 83 d t e x / 36 フィラメントの延伸糸を得た。結果を表 1、2 および 3 に示す。

5

実施例 10

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、トリメチレングリコール 70.5 重量部及び触媒としてチタンテトラブトキシド 0.0526 重量部、更に酢酸カリウム 0.0126 重量部を、攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から徐々に昇温しつつ、反応の結果生成するメタノールを系外に留出させながら、エステル交換反応を行った。反応開始後 3 時間で内温は 210℃に達した。

次いで、得られた反応生成物を攪拌機及びグリコール留出コンデンサーを設けた別の反応器に移し、210℃から 265℃に徐々に昇温すると共に、常圧から 70 Pa の高真空に圧力を下げながら重合反応を行った。反応系の熔融粘度をトレースしつつ、固有粘度が 0.75 となる時点で重合反応を打ち切った。

熔融ポリマーを反応器底部よりストランド状に冷却水中に押し出し、ストランドカッターを用いて切断してチップ化した。結果を表 1 および 2 に示す。

得られたチップを孔径 0.27 mm の円形紡糸孔を 36 個備えた紡糸口金を有する押出紡糸機を用いて 250℃で熔融し、吐出量 34 g/分、引取速度 2400 m/分で紡糸し、得られた未延伸糸を、60℃の加熱ローラーと 160℃のプレートヒーターとを有する延伸処理機に供し、延伸倍率 1.7 倍で延伸処理し 83 d t e x / 36 フィラメントの延伸糸を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 11

実施例 10 において、酢酸カリウムの使用量を 0.0126 重量部から変更し、0.00758 重量部用いたこと以外は同様の操作を行った

30

。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 1 2

実施例 1 0 において、酢酸カリウム 0. 0 1 2 6 重量部から変更し、
5 酢酸ナトリウム・3水和物 0. 0 1 7 5 重量部を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 1 3

実施例 1 0 において、酢酸カリウム 0. 0 1 2 6 重量部から変更し、
10 酢酸リチウム 0. 0 0 8 5 重量部を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 1 4

実施例 1 0 において、酢酸カリウム 0. 0 1 2 6 重量部から変更し、
15 酢酸ルビジウム 0. 0 1 8 6 重量部を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 1 5

実施例 1 0 において、酢酸カリウム 0. 0 1 2 6 重量部から変更し、
20 酢酸カルシウム・1水和物 0. 0 2 2 7 重量部を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 1 6

実施例 1 0 において、酢酸カリウム 0. 0 1 2 6 重量部から変更し、
25 酢酸マグネシウム・4水和物 0. 0 2 7 6 重量部を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 1 7

実施例 1 0 において、チタンテトラブトキシドから変更し、参考例 1
30 で調製した触媒をチタン原子換算で 3 0 ミリモル%使用したこと以外は

同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 18

5 実施例 10 において、チタンテトラブトキシドから変更し、参考例 2 で調製した触媒をチタン原子換算で 30 ミリモル% 使用したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 19

10 実施例 10 において、エステル交換反応終了直後に、反応系内にリン酸トリメチルを 0.009 重量部添加したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 20

15 実施例 10 の操作によって得られたチップを、孔径 0.27 mm の円形紡糸孔を 36 個備えた紡糸口金を有する押出紡糸機を用いて 250℃ で熔融し、吐出量 36 g/分、引取速度 3600 m/分で紡糸し、得られた未延伸糸を、60℃ の加熱ローラーと 160℃ のプレートヒーターとを有する延伸処理機に供し、延伸倍率 1.2 倍で延伸処理し 83 d t e x / 36 フィラメントの延伸糸を得た。結果を表 1、2 および 3 に示す。

実施例 21

25 実施例 10 の操作によって得られたチップを孔径 0.27 mm の円形紡糸孔を 36 個備えた紡糸口金を有する押出紡糸機を用いて 250℃ で熔融し、吐出量 34 g/分、引取速度 2400 m/分で紡糸して一旦巻き取ることなく 60℃ の加熱ローラーと 160℃ のプレートヒーターとを有する延伸処理機に供し、延伸倍率 1.7 倍で延伸処理し 83 d t e x / 36 フィラメントの延伸糸を得た。結果を表 1、2 および 3 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、酢酸マンガン・4水和物を用いることなく、チタンテトラブトキシド 0.0525 重量部を用いてエステル交換反応を行った後、なんら追加添加することなく重合反応を行ったこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、酢酸マンガン・4水和物の添加量を 0.0885 重量部に変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

比較例 3

実施例 6 において、リン酸トリメチルの添加量を 0.027 重量部に変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

比較例 4

実施例 10 において、酢酸カリウムの添加量を 0.0405 重量部に変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

比較例 5

実施例 10 において、リン酸トリメチルの添加量を 0.027 重量部に変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1、2 および 3 に示す。

(表1)

	ポリマー									
	エステル交換反応触媒 種類	シリコン% 種類	重縮合反応触媒 シリコン% (Ti原子換)	リン酸トリメチル シリコン% 種類	アルカリ金属 元素量 (ppm)	アルカリ土類金属 元素量 (ppm)	マンガ ン元素 量	P/M モル比率		
実施例1	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	—	—	66	0.0		
実施例2	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	—	—	66	0.0		
	Co(OAc) ₂ ・4H ₂ O	3								
実施例3	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TMT	30	—	—	66	0.0		
実施例4	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TPO	30	—	—	66	0.5		
実施例5	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TPI	30	12.5	—	66	0.5		
実施例6	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	12.5	—	66	0.5		
実施例7	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	—	—	66	0.5		
	Co(OAc) ₂ ・4H ₂ O	3								
実施例8	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	—	—	66	0.0		
実施例9	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	—	—	66	0.0		
実施例10	KOAc	25	TBT	30	—	51	—	0.0		
実施例11	KOAc	15	TBT	30	—	31	—	0.0		
実施例12	Na(OAc) ₂ ・3H ₂ O	25	TBT	30	—	51	—	0.0		
実施例13	LiOAc	25	TBT	30	—	9	—	0.0		
実施例14	RbOAc	25	TBT	30	—	111	—	0.0		
実施例15	Ca(OAc) ₂ ・H ₂ O	25	TBT	30	—	52	—	0.0		
実施例16	Mg(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	—	32	—	0.0		
実施例17	KOAc	25	TMT	30	—	51	—	0.0		
実施例18	KOAc	25	TPO	30	—	51	—	0.0		
実施例19	KOAc	25	TBT	30	12.5	—	—	0.5		
実施例20	KOAc	25	TBT	30	—	51	—	0.0		
実施例21	KOAc	25	TBT	30	—	51	—	0.0		
比較例1	TBT	30	—	—	—	—	—	—		
比較例2	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	70	TBT	30	—	—	185	0.0		
比較例3	Mn(OAc) ₂ ・4H ₂ O	25	TBT	30	37.5	—	66	1.5		
比較例4	KOAc	70	TBT	30	—	142	—	0.0		
比較例5	KOAc	25	TBT	30	37.5	51	—	1.5		

表中の略号は各々次の通りを示す。

Mn(OAc)₂・4H₂O : 酢酸マンガニン・4水和物

Co(OAc)₂・4H₂O : 酢酸コバルト・4水和物

KOAc : 酢酸カリウム

NaOAc・3H₂O : 酢酸ナトリウム・3水和物

LiOAc : 酢酸リチウム

RbOAc : 酢酸ルビジウム

Ca(OAc)₂・H₂O : 酢酸カルシウム・1水和物

Mg(OAc)₂・4H₂O : 酢酸マグネシウム・4水和物

TBT : チタンテトラブトキシド

TMT : チタンテトラブトキシド・無水トリメチル酸 1/2反応物

TPO : チタンテトラブトキシド・7-エチルホスホン酸 1/2反応物

TPI : チタンテトラブトキシド・7-エチルホスフィン酸 1/2反応物

(表2)

	ポリマー			
	固有粘度	ジプロピレンダリコール量 重量%	環状ダイマ-含有量 (重量%)	結晶化後色相 b 値
実施例1	0.75	0.23	2.0	6.8
実施例2	0.75	0.23	2.1	4.9
実施例3	0.75	0.25	2.1	6.5
実施例4	0.75	0.26	2.0	6.0
実施例5	0.75	0.24	2.1	6.2
実施例6	0.75	0.23	2.0	5.9
実施例7	0.75	0.24	2.1	4.8
実施例8	0.75	0.23	2.0	6.8
実施例9	0.75	0.23	2.0	6.8
実施例10	0.75	0.21	2.1	6.6
実施例11	0.75	0.22	2.0	5.0
実施例12	0.75	0.23	2.1	6.0
実施例13	0.75	0.22	1.9	5.5
実施例14	0.75	0.24	2.1	7.2
実施例15	0.75	0.23	2.2	6.0
実施例16	0.75	0.21	2.0	5.6
実施例17	0.75	0.22	2.1	6.7
実施例18	0.75	0.20	2.1	6.8
実施例19	0.75	0.21	1.9	5.5
実施例20	0.75	0.21	2.1	6.6
実施例21	0.75	0.21	2.1	6.6
比較例1	0.75	0.21	2.0	5.1
比較例2	0.75	0.25	2.1	10.5
比較例3	0.75	0.22	2.0	5.5
比較例4	0.75	0.25	2.1	10.5
比較例5	0.75	0.22	2.0	5.5

(表3)

	延伸糸						布帛の耐光性			
	紡糸速度 m/分	延伸倍率 倍	固有粘度	縫度 dtex	引張強度 cN/dtex	引張伸度 %	色相 b 値			
							光照射前	光照射後	照射前後増加分	
実施例1	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.7	2.9	0.2	
実施例2	2400	1.7	0.71	83	3.0	42	2.3	2.6	0.3	
実施例3	2400	1.7	0.71	83	2.9	41	2.6	2.9	0.3	
実施例4	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.5	3.0	0.5	
実施例5	2400	1.7	0.71	83	3.2	43	2.4	3.0	0.6	
実施例6	2400	1.7	0.72	83	3.0	40	2.4	3.0	0.6	
実施例7	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.1	2.8	0.7	
実施例8	3600	1.2	0.71	83	3.1	42	2.8	3.0	0.2	
実施例9	2400	1.7	0.71	83	3.0	43	2.7	3.0	0.3	
実施例10	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.6	2.7	0.1	
実施例11	2400	1.7	0.72	83	3.0	42	2.4	2.7	0.3	
実施例12	2400	1.7	0.71	83	2.9	41	2.3	3.3	1.0	
実施例13	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.3	3.4	1.1	
実施例14	2400	1.7	0.71	83	3.2	43	3.0	2.7	-0.3	
実施例15	2400	1.7	0.72	83	3.0	40	2.0	3.0	1.0	
実施例16	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.1	3.3	1.2	
実施例17	2400	1.7	0.72	83	3.0	41	2.7	2.8	0.1	
実施例18	2400	1.7	0.72	83	3.0	39	2.5	2.8	0.3	
実施例19	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.3	2.6	0.3	
実施例20	3600	1.2	0.71	83	3.1	42	2.7	2.8	0.1	
実施例21	2400	1.7	0.71	83	3.0	43	2.7	2.9	0.2	
比較例1	2400	1.7	0.73	83	3.3	42	2.2	4.7	2.5	
比較例2	2400	1.7	0.71	83	2.9	39	5.6	5.8	0.2	
比較例3	2400	1.7	0.72	83	3.1	41	2.5	4.7	2.2	
比較例4	2400	1.7	0.71	83	2.9	39	5.6	5.8	0.2	
比較例5	2400	1.7	0.72	83	3.1	41	2.5	4.7	2.2	

産業上の利用の可能性

- 本発明によれば、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル₅の耐光性を改善することができ、また製糸条件などの成形条件も厳しく制約されることがないので、幅広い要求に対応する成型品の製造に適した、ポリトリメチレンテレフタレート系₅ポリエステルを提供することができ、その工業的意義は大きい。

請 求 の 範 囲

1. トリメチレンテレフタレート繰り返し単位から主として
なり、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びマン
5 ガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を
金属元素換算で10～150ppm含有し、且つ含有するアル
カリ金属元素、アルカリ土類金属元素及びマンガ元素の合計
元素量と、含有するリン元素量とのモル比率が下記式（I）の
範囲にある、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル
10 。

$$0 \leq P/M \leq 1 \quad (I)$$

（但し、Pはポリエステル中のリン元素のモル量を、Mはアル
カリ金属元素、アルカリ土類金属元素及びマンガ元素の合計
モル量をそれぞれ示す。）

- 15 2. 下記（a）～（d）の各要件を同時に満足する、請求の
範囲1記載のポリエステル。

（a）固有粘度が0.5～1.6の範囲にあること。

（b）ジプロピレングリコール含有量がポリエステルの全重量
を基準として0.1～2.0重量%の範囲にあること。

- 20 （c）環状ダイマーの含有量がポリエステルの全重量を基準と
して0.01～5重量%の範囲にあること。

（d）結晶化後の色相b値が-5～10の範囲にあること。

3. アルカリ金属化合物がリチウム化合物、ナトリウム化合物、カリ
ウム化合物、ルビジウム化合物からなる群から選ばれた化合物である、
25 請求の範囲1に記載のポリエステル。

4. アルカリ土類金属化合物が、マグネシウム化合物及び／又はカル
シウム化合物である、請求項の範囲1に記載のポリエステル。

5. マンガン化合物が酢酸マンガ、安息香酸マンガ、塩化マンガ

ンからなる群から選ばれた化合物である、請求の範囲 1 に記載のポリエステル。

6. 請求の範囲 1 に記載のポリエステルを製造するにあたり、重合触媒としてチタン系化合物を用いる、ポリトリメチレンテレフタレート系
5 ポリエステルの製造方法。

7. チタン系化合物がチタンテトラアルコキシドである、請求の範囲 6 に記載の製造方法。

8. チタン系化合物が、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とチタンテトラアルコキシドとの反応物である、請求の範囲 6 に記載の製造方法。
10

9. チタン系化合物が、チタンテトラアルコキシドとホスホン酸系化合物との反応物である、請求の範囲 6 に記載の製造方法。

10. チタン系化合物が、チタンテトラアルコキシドとホスフィン酸系化合物との反応物である、請求の範囲 6 に記載の製造方法。
15

11. チタン系化合物が、チタンテトラアルコキシドとホスフェート系化合物との反応物である、請求の範囲 6 に記載の製造方法。

12. チタン系化合物が、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とチタンテトラアルコキシドとの反応物と、ホスホン酸系化合物との反応物である、請求の範囲 6 に記載の製造方法。
20

13. チタン系化合物が、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とチタンテトラアルコキシドとの反応物と、ホスフィン酸系化合物との反応物である、請求の範囲 6 に記載の製造方法。
25

14. チタン系化合物が、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とチタンテトラアルコキシドとの反応物と、ホスフェート系化合物との反応物である、請求の範囲 6 に記載の製造方法。

30 15. 請求の範囲 1 に記載のポリトリメチレンテレフタレート系ポリ

エステルを熔融温度 238～275℃、紡糸速度 400～5000m/分の速度で熔融紡糸して得られる、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル繊維。

16. 請求の範囲 15 に記載の繊維を、一旦巻き取ってから又は一旦
5 巻き取ることなく連続的に延伸処理して得られる、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル延伸糸。

17. 請求の範囲 15 に記載のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル繊維からなり、サンシャインウェザーメーターを用いて、60℃、80時間照射した後の色相 b 値の増加値が 2 以下である、ポリエステルよりなる布帛。
10

18. 請求の範囲 15 に記載のポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル延伸糸からなり、サンシャインウェザーメーターを用いて、60℃、80時間照射した後の色相 b 値の増加値が 2 以下である、ポリエステルよりなる布帛。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G63/85

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.Cl⁷ C08G63/00-63/91Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-109552 A (Toray Industries, Inc.), 18 April, 2000 (18.04.00), Column 1, lines 13 to 19; column 2, line 47 to column 3, line 4 (Family: none)	1-18

☐ 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	---

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2002 (04.10.02)Date of mailing of the international search report
15 October, 2002 (15.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/85

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. Cl⁷ C08G 63/00- 63/91

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 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002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)

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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-109552 A (東レ株式会社) 2000. 04. 18、第1欄第13-19行、第2欄第47行- 第3欄第4行 (ファミリーなし)	1-18

☐ 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

04. 10. 02

国際調査報告の発送日

15.10.02

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)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456