

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4700336号
(P4700336)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月11日(2011.3.11)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02
CO8G 63/183	(2006.01)	CO8G 63/183
CO8G 63/84	(2006.01)	CO8G 63/84
CO8G 63/85	(2006.01)	CO8G 63/85
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00

請求項の数 12 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-370880 (P2004-370880)	(73) 特許権者	302011711
(22) 出願日	平成16年12月22日(2004.12.22)		帝人ファイバー株式会社
(65) 公開番号	特開2006-176625 (P2006-176625A)		大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号
(43) 公開日	平成18年7月6日(2006.7.6)	(74) 代理人	100099678
審査請求日	平成19年7月9日(2007.7.9)		弁理士 三原 秀子
前置審査		(72) 発明者	塚本 亮二
			愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内
		審査官	岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合ポリエステル組成物、その製造方法及び繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真比重5.0以上の金属元素の含有量が0~10質量ppm以下であり、エチレンテレフタレート繰り返し単位が全繰り返し単位中50モル%以上99.5モル%未満の共重合ポリエステルと整色剤を含む共重合ポリエステル組成物であって、共重合ポリエステル組成物の全質量を基準として整色剤を0.1~10質量ppm含有し、該整色剤が窒素雰囲気下中、昇温速度10 /分の条件で熱天秤にて測定したときの質量減少開始温度が250

以上である整色用色素から選ばれ、青色系整色用色素と紫色系整色用色素を質量比90:10~40:60範囲で含まれており、該整色剤の濃度20mg/Lのクロロホルム溶液について光路長1cmにおいて波長380~780nm領域の可視光吸収スペクトルを測定したとき、最大吸収波長が540~600nmの範囲にあり、且つ該最大吸収波長における吸光度に対する下記各波長での吸光度の割合が下記数式(1)~(4)のすべてを満たし、

共重合ポリエステルに共重合されている成分が下記一般式(I)~(III)記載のジカルボン酸のいずれか少なくとも1つに該当する共重合ポリエステル組成物。

$$0.00 \leq A_{400} / A_{max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{max} \leq 0.70 \quad (2)$$

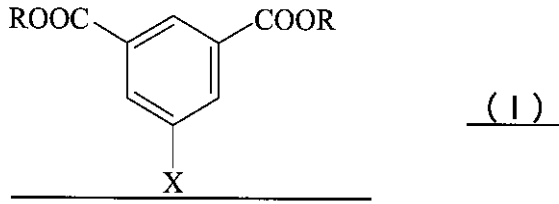
$$0.55 \leq A_{600} / A_{max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 A_{400} 、 A_{500} 、 A_{600} 及び A_{700} はそれぞれ波長400nm、

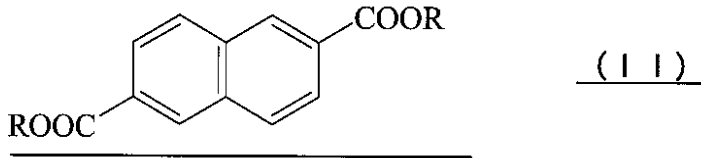
500 nm、600 nm及び700 nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度を、 $A_{m a x}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

【化1】



10

【化2】



【化3】



20

[上記式中、Rは水素又は炭素数1～10のアルキル基を表し、Xは水素、炭素数1～10のアルキル基又はスルホン酸アルカリ金属塩基を表し、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表す。]

【請求項2】

共重合ポリエステルに共重合されている成分が上記一般式(I)記載のジカルボン酸のいずれか少なくとも1つに該当する請求項1記載の共重合ポリエステル組成物。

【請求項3】

上記一般式(I)で表される化合物が、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル若しくはイソフタル酸ジエチルエステル、ナトリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル若しくはナトリウムスルホイソフタル酸ジエチルエステル、リチウムスルホイソフタル酸、又はリチウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル若しくはリチウムスルホイソフタル酸ジエチルエステルである請求項1～2のいずれか1項記載の共重合ポリエステル組成物。

30

【請求項4】

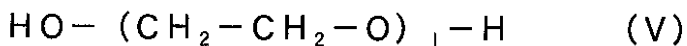
共重合ポリエステルに共重合されている成分が下記一般式(IV)～(VI)記載のグリコールのいずれか少なくとも1つに該当する請求項1～3のいずれか1項記載の共重合ポリエステル組成物。

【化4】

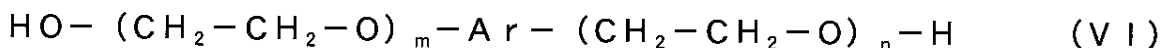


40

【化5】



【化6】



50

[上記式中、Zは炭素数3～10の脂肪族基を表し、lは2から5の整数、m、nはそれぞれ独立した1から5の整数を表し、Arはo，m，p-フェニレン基、4，4'-イソプロピリデンジフェニレン基又は4，4'-スルホニルジフェニレン基を表す。]

【請求項5】

上記一般式(I)で表される化合物の中でスルホン酸金属塩基を有する化合物又は上記一般式(III)で表される化合物が1.0～20モル%共重合されている請求項2～4のいずれか1項記載の共重合ポリエステル組成物。

【請求項6】

上記一般式(II)又は(IV)～(VI)で表される化合物が3.0～40モル%共重合されている請求項2～5のいずれか1項記載の共重合ポリエステル組成物。

10

【請求項7】

共重合ポリエステル組成物の色相が140、2時間熱処理により結晶化を進めた後のL*a*b*表色系におけるカラーa*値が-9～0、カラーb*値が-2～10の範囲である請求項1～6のいずれか1項記載の共重合ポリエステル組成物。

【請求項8】

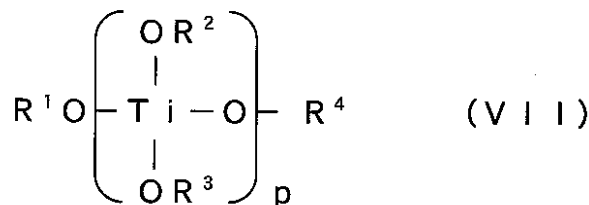
共重合ポリエステルが、ジカルボン酸成分及びグリコール成分をエステル化反応又はエステル交換反応させチタン化合物を含む重縮合触媒を用いて重縮合反応を行い製造されたものである請求項1～7のいずれか1項記載の共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項9】

チタン化合物が、下記一般式(VII)で表わされる化合物と下記一般式(VIII)で表わされる芳香族多価カルボン酸若しくは無水物とを反応させた生成物である請求項8記載の共重合ポリエステルの製造方法。

20

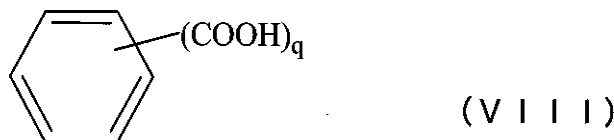
【化7】



30

[上記式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ互いに独立に、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基を示し、mは1～4の整数を示し、かつmが2、3又は4の場合、2個、3個又は4個のR²及びR³は、互いに異なってもよい。]

【化8】



[上記式中、qは2～4の整数を表わす。]

40

【請求項10】

整色剤が、共重合ポリエステルの製造工程における重縮合反応工程が終了するまでの任意の段階で添加される請求項8～9のいずれか1項に記載の共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項11】

整色剤として青色系整色用色素と紫色系整色用色素を質量比90：10～40：60範囲で併用する請求項8～10のいずれか1項記載の共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項12】

請求項1～7のいずれか1項記載の共重合ポリエステルの組成物を熔融紡糸することによ

50

って得られる共重合ポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は共重合ポリエステル組成物、その製造方法及び繊維に関する。さらに詳しくは、真比重5.0以上の金属元素、特にアンチモン、ゲルマニウムの含有量が極めて少なく、色相に優れ、繊維製造時等の成形性に優れているという性能を有した共重合ポリエステル組成物その製造方法及び繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、又はその他の成形物に広く利用されている。特にポリエチレンテレフタレートはその特性、価格の面から非常に幅広い用途で利用されている。

【0003】

またポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、用途に応じて様々な改質がなされており、様々な成分を共重合させた共重合ポリエステルが広く知られている。このような共重合ポリエステルを得るために通常用いられるポリエチレンテレフタレートは、通常例えばテレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させて、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を生成させる。次いでこの反応生成物を重縮合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されており、この製造工程のいずれかの段階で共重合成分であるテレフタル酸以外のジカルボン酸成分やエチレングリコール以外のグリコール成分等を添加して共重合ポリエステルを製造している。

【0004】

これらのポリエステルにおいては、重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度及び得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。この点について従来から検討の結果、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ色相の良好なポリエステルが得られるなどの理由からアンチモン化合物が最も広く使用されている。

【0005】

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用したポリエステルの例えば長時間にわたって連続的に溶融紡糸し繊維化しようとした場合、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、溶融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生することがある。するとこれが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び/又は断糸などを発生するという成形性の問題がある。

【0006】

またペットボトル用などのポリエステル触媒としては、一般的にゲルマニウム化合物が使用されているが、ゲルマニウムは稀少金属であり、高価な為、得られる製品の価格が高くなってしまふことが問題となっている。

【0007】

このようなアンチモン化合物やゲルマニウム化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されている。このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような口金異物の堆積に起因する成形性の問題は解決できる。しかし、得られたポリエステル自身が黄色く着色されており、また溶融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。この着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルの添加して黄味を抑えることが一般的に行われている。確かにコバルト化

10

20

30

40

50

合物を添加することによってポリエステルの色相（ b^* 値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの溶融熱安定性がさらに低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという問題がある。

【0008】

また、他のチタン化合物として、水酸化チタン、又は γ -チタン酸をポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている（それぞれ例えば特許文献1、特許文献2参照。）。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方後者の方法では γ -チタン酸が変質し易いため、その保存、取扱いが容易でない。したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色相（ b^* 値）のポリマーを得ることも困難である。

10

【0009】

このような問題を解決する為に、チタン化合物と特定のリン化合物とを反応させて得られた生成物を（例えば特許文献3、特許文献4参照。）、またチタン化合物と特定のリン化合物の未反応混合物あるいは反応生成物を（例えば特許文献5参照。）、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。確かにこの方法によればポリエステルの溶融熱安定性は向上し、得られるポリマーの色相も大きく改善されるが、これらの方法ではポリエステル製造時の重合反応速度が遅い為、ポリエステルの生産性がやや劣ってしまう問題を有している。

【0010】

ポリエステルの成形の安定性を向上させるには、前記のように触媒としてアンチモン化合物を使用しないことが有効な手段であるが、アンチモン化合物を使用しない方法では、系のカラー（色相）が低下してしまうため、従来は使用に供することができなかった。したがって触媒としてアンチモン化合物を使用せず、かつ色相に優れたポリエステルが求められていた。

20

【0011】

一方ポリエステルの色相を改善する試みとしては染料を混練したポリエステルが開示されているが（例えば特許文献6～8参照。）、色相改善のレベルとしてはまだ十分なものではなかった。

【0012】

【特許文献1】特公昭48-2229号公報

【特許文献2】特公昭47-26597号公報

【特許文献3】国際公開第01/00706号パンフレット

【特許文献4】国際公開第03/008479号パンフレット

【特許文献5】国際公開第03/027166号パンフレット

【特許文献6】特開平3-231918号公報

【特許文献7】特開平11-158257号公報

【特許文献8】特開平11-158361号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は色相に優れ、長時間連続的に紡糸しても、口金への付着物の発生量が非常に少なく、優れた成形性を有する共重合ポリエステル組成物を提供することにある。また別の目的は鮮明な外観を有し、染色性の改善された繊維を得ることができる共重合ポリエステル組成物を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、真比重5.0以上の金属元素の含有量が0～10質量ppm以下であり、エチレンテレフタレート繰り返し単位が全繰り返し単位中50モル%以上99.5モル%未満の共重合ポリエステルと整色剤を含む共重合ポリエステル組成物であって、共重合

50

ポリエステル組成物の全質量を基準として整色剤を0.1～10質量ppm含有し、該整色剤が窒素雰囲気下中、昇温速度10 /分の条件で熱天秤にて測定したときの質量減少開始温度が250 以上である整色用色素から選ばれ、青色系整色用色素と紫色系整色用色素を質量比90：10～40：60範囲で含まれており、該整色剤の濃度20mg/Lのクロロホルム溶液について光路長1cmにおいて波長380～780nm領域の可視光吸収スペクトルを測定したとき、最大吸収波長が540～600nmの範囲にあり、且つ該最大吸収波長における吸光度に対する下記各波長での吸光度の割合が下記数式(1)～(4)のすべてを満たし、

共重合ポリエステルに共重合されている成分が下記一般式(I)～(III)記載のジカルボン酸のいずれかが少なくとも1つに該当する共重合ポリエステル組成物、及びこれを熔融成形して得られる繊維であり、これによって上記の課題が解決できる。

$$0.00 \leq A_{400} / A_{max} \leq 0.20 \quad (1)$$

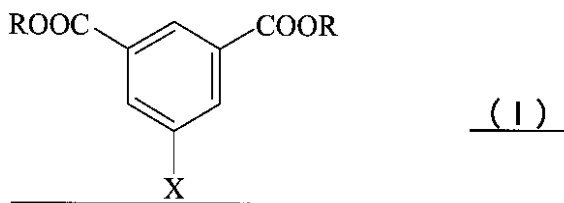
$$0.10 \leq A_{500} / A_{max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{max} \leq 1.00 \quad (3)$$

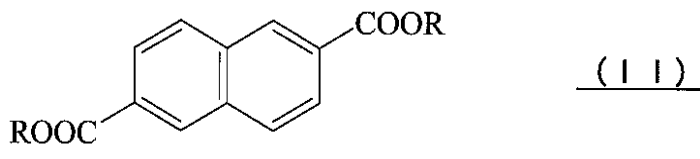
$$0.00 \leq A_{700} / A_{max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 A_{400} 、 A_{500} 、 A_{600} 及び A_{700} はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度を、 A_{max} は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

【化9】



【化10】



【化11】



[上記式中、Rは水素又は炭素数1～10のアルキル基を表し、Xは水素、炭素数1～10のアルキル基又はスルホン酸アルカリ金属塩基を表し、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表す。]

【発明の効果】

【0015】

本発明によればポリエステルの優れた特性を保持しながら、SbやGe触媒を使用しないポリエステルの欠点であった色相の悪化を解消することができる。また、口金への付着物の発生量が非常に少なく、優れた成形性を有するポリエステルを提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下本発明を詳しく説明する。本発明における共重合ポリエステルとは、テレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコール成分を重縮合反応せしめて得

10

20

30

40

50

られるエチレンテレフタレート繰り返し単位が全繰り返し単位中50モル%以上99.5モル%未満であるポリエステルのことである。すなわち、本発明の共重合ポリエステルとはエチレンテレフタレート繰り返し単位以外の成分が0.5モル%以上50モル%未満共重合されている必要がある。

【0017】

本発明における真比重5.0以上の金属元素とは通常ポリエステル中に含有される触媒や金属系の整色剤、艶消剤等に含有されている金属化合物に由来するものである。具体的には、アンチモン、ゲルマニウム、マンガン、コバルト、セリウム、錫、亜鉛、鉛又はカドミウム等が該当する。これらに対し、チタン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム又はカリウム等はここでいう真比重5.0以上の金属には該当しない。

10

【0018】

本発明の共重合ポリエステル組成物は真比重5.0以上の金属元素の含有量が0~10質量ppm以下である必要がある。含有される金属の種類によってその特徴、特性は変わるが、例えばアンチモン金属含有量が10質量ppmより多い場合、熔融紡糸時やフィルムの製膜時に異物となって口金やダイ周辺に付着し、長期間の連続成形性に悪影響を与える。ゲルマニウム金属の場合は、それ自体が高価な為、含有量が多くなると得られる共重合ポリエステルの価格が上昇してしまい好ましくない。また、鉛、カドミウムなどの金属場合は金属元素そのものに毒性がある為、共重合ポリエステル中に多量に含有していることは好ましくない。該真比重5.0以上の金属元素の含有量は0~7質量ppm以下であることが好ましく、0~5質量ppm以下であることが更に好ましい。

20

【0019】

本発明の共重合ポリエステル組成物はその全質量を基準として整色剤を0.1~10質量ppm含有する必要がある。なおその整色剤とは、有機の多芳香族環系染料又は顔料を表す。具体的には後述のように青色系整色用色素、紫色系整色用色素、赤色系整色用色素、橙色系整色用色素等が挙げられる。これらは単一種で用いても複数種を併用して用いても良い。後述のような可視光吸収スペクトルに関する要件を満たしやすい点において、複数種を併用することが好ましい。さらにその整色剤は、濃度20mg/Lのクロロホルム溶液について光路長1cmにおいて波長380~780nm領域の可視光吸収スペクトルを測定したとき、最大吸収波長が540~600nmの範囲にあり、且つ該最大吸収波長における吸光度に対する下記各波長での吸光度の割合が下記数式(1)~(4)のすべてを満たす必要がある。

30

$$0.00 \leq A_{400} / A_{max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 A_{400} 、 A_{500} 、 A_{600} 及び A_{700} はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度を、 A_{max} は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

【0020】

ここで可視光吸収スペクトルとは、通常分光光度計によって測定されるスペクトルであるが、本発明の共重合ポリエステル組成物に含有される整色剤溶液の可視光吸収スペクトルの最大吸収波長が540nm未満の場合は得られる共重合ポリエステルの赤味が強くなり、また600nmを超える場合は得られる共重合ポリエステルの青味が強くなる為好ましくない。最大吸収波長の範囲は545~595nmの範囲が好ましく、550~590nmの範囲が更に好ましい。

40

【0021】

また本発明の共重合ポリエステル組成物に含有される整色剤の濃度20mg/Lのクロロホルム溶液について光路長1cmにおいて可視光吸収スペクトルを測定したとき、最大吸収波長での吸光度に対する上記に示す各波長での吸光度の割合が上記数式(1)~(4)のいずれか一つでも外れる場合、得られる共重合ポリエステルの着色が大きくな

50

り好ましくない。上記式(1)~(4)を満たし、さらにそれぞれ下記数式(5)~(8)のいずれか1つ以上を満たすことがより好ましく、更に下記数式(5)~(8)すべてを満たしていることが好ましい。

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.15 \quad (5)$$

$$0.30 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.60 \quad (6)$$

$$0.60 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 0.95 \quad (7)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.03 \quad (8)$$

[上記数式中、 A_{400} 、 A_{500} 、 A_{600} 及び A_{700} はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度を、 A_{\max} は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

10

【0022】

更に本発明の共重合ポリエステル組成物に含有される上述の整色剤の含有量が、0.1質量ppm未満の場合、共重合ポリエステルの黄色味が強くなる。一方、10質量ppmを超える場合、明度が弱くなり見た目に黒味が強くなる為好ましくない。該整色剤の含有量は0.3質量ppm~9質量ppmの範囲が好ましく、0.5質量ppm~8質量ppmの範囲にあることが更に好ましい。

【0023】

本発明に使用する整色剤は、窒素雰囲気下中、昇温速度10℃/分の条件で熱天秤にて測定したときの質量減少開始温度が250℃以上である整色用色素から選ばれることが好ましい。ここで、熱天秤で測定したときの質量減少開始温度とは、JIS K-7120に記載の質量減少開始温度(T_1)のことであり、整色剤が有している耐熱性の指標となる。該質量減少開始温度が250℃未満である場合、整色剤の耐熱性が不十分であることから最終的に得られる共重合ポリエステルの着色の原因となり好ましくない。該質量減少開始温度は300℃以上であることが更に好ましい。また共重合ポリエステル組成物が溶融状態にある温度下で分解しないことが更に好ましい。

20

【0024】

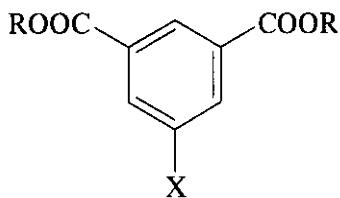
本発明の共重合ポリエステルは上述の通り、エチレンテレフタレート繰り返し単位以外の成分が全繰り返し単位中0.5モル%以上50モル%未満共重合されている必要がある。ここで本発明の共重合ポリエステルに共重合されているエチレンテレフタレート繰り返し単位以外の成分としては下記一般式(I)~(VII)で表される化合物であることが好ましい。好ましくは共重合成分が下記一般式(I)~(III)記載のジカルボン酸のいずれか少なくとも1つに該当することである。又、共重合成分が下記一般式(IV)~(VI)記載のグリコールのいずれか少なくとも1つに該当することも好ましい。

30

【0025】

【化1】

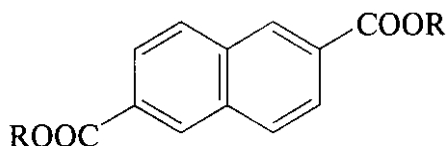
(I)



40

【化2】

(II)



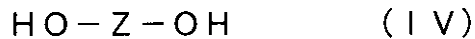
【化3】



[上記式中、Rは水素又は炭素数1～10のアルキル基を表し、Xは水素、炭素数1～10のアルキル基又はスルホン酸アルカリ金属塩基を表し、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表す。]

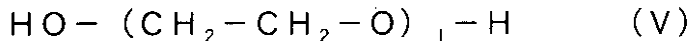
【0026】

【化4】

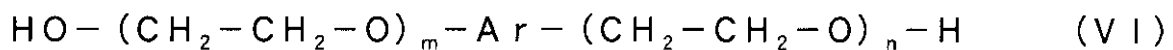


10

【化5】



【化6】



[上記式中、Zは炭素数3～10の脂肪族基を表し、lは2から5の整数、m、nはそれぞれ独立した1から5の整数を表し、Arはp, m, o-フェニレン基、4, 4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4, 4'-スルホニルジフェニレン基を表す。]

【0027】

20

ここで上記一般式(I)で表される化合物としては、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル若しくはイソフタル酸ジエチルエステル、ナトリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル若しくはナトリウムスルホイソフタル酸ジエチルエステル、リチウムスルホイソフタル酸、又はリチウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル若しくはリチウムスルホイソフタル酸ジエチルエステル等が好ましく例示される。

【0028】

上記一般式(III)で表される化合物としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル若しくは2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジエチルエステルが例示される。

30

【0029】

上記一般式(III)で表される化合物としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、又はこれらのジメチルエステル、若しくはジエチルエステルが例示され、特にアジピン酸、セバシン酸、又はこれらのジメチルエステルが好ましく例示される。

【0030】

上記一般式(IV)で表される化合物としては、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、又はデカメチレングリコール等が例示され、特にトリメチレングリコール、又はテトラメチレングリコールが好ましく例示される。

40

【0031】

上記一般式(V)で表される化合物としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、又はテトラエチレングリコール等が例示され、特にジエチレングリコールが好ましく例示される。ここで、通常ポリエチレンテレフタレート中には重合反応時の副反応によって、0.7～4.5モル%程度のジエチレングリコールが共重合されているが、本発明の共重合ポリエステルとしてジエチレングリコールを共重合する場合は、この副反応によって生じるジエチレングリコールも合わせた量を共重合成分とする。

【0032】

上記一般式(VI)で表される化合物としては、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキ

50

シベンゼン)、2,2'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルスルホン等が好ましく例示される。

【0033】

これら共重合成分は通常、ポリエチレンテレフタレート欠点を改良する為に目的に応じて適正量を共重合するが、共重合量が0.5モル%未満では十分な改良の効果が発現されず、50モル%以上になると本来ポリエチレンテレフタレートが有している高い耐熱性、耐光性、耐溶剤性等の特徴が失われる為好ましくない。

【0034】

共重合成分の好ましい共重合量はその成分によっても異なるが、上記一般式(I)で表される化合物の中でスルホン酸アルカリ金属塩基を有する化合物、及び上記一般式(III)で表される化合物の場合、1.0モル%以上20モル%以下の範囲が好ましく、1.5モル%以上10モル%以下の範囲が更に好ましい。それ以外の化合物については3モル%以上40モル%以下の範囲が好ましく、5モル%以上20モル%未満の範囲が更に好ましい。

10

【0035】

本発明の共重合ポリエステル組成物の固有粘度(溶媒:オルトクロロフェノール、測定温度:35)は特に制限は無いが、通常、繊維やフィルム、ボトル等の樹脂成形品において通常使用することが出来る範囲であることが好ましく、具体的には0.40~1.00の範囲にあることが好ましい。また、該共重合ポリエステル組成物は固相重合によって固有粘度を高めることも好ましく実施される。

20

【0036】

本発明の共重合ポリエステル組成物の色相は特に厳密な制限はないが、本発明に使用されるべき整色剤が添加されていないと、得られる共重合ポリエステル組成物の色相が黄色味を帯びた色相となり好ましくない。該共重合ポリエステル組成物の色相は、140、2時間熱処理により結晶化を進めた後のL*a*b*表色系におけるカラーa*値が-9~0、カラーb*値が-2~10の範囲にあることが好ましい。該カラー値は含有される整色剤の量によって変化してくるが、カラーa*値が-9より小さい場合、共重合ポリエステル組成物は緑色味が強くなり、0より大きい場合は赤味が強くなり好ましくない。またカラーb*値が-2より小さい場合、共重合ポリエステル組成物は青味が強くなり、10より大きい場合は黄色味が強くなるため好ましくない。

30

【0037】

また本発明における共重合ポリエステル組成物は、必要に応じて少量の添加剤、例えば酸化防止剤、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、遮光剤又は艶消剤等を含んでいてもよい。

【0038】

本発明における共重合ポリエステルの製造方法は、通常知られているポリエステルの製造方法が用いられる。すなわち、まずテレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させる、又はテレフタル酸ジメチル(以下DMTと称することがある。)の如きテレフタル酸成分の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させ、ジカルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を製造する。共重合成分については、ジカルボン酸成分の低級アルキルエステルを使用する場合はテレフタル酸の低級アルキルエステルと同時期に添加して、エステル交換反応させる場合に使用可能である。共重合成分としてフリーのジカルボン酸成分、グリコール成分の場合は直接エステル化反応、あるいはエステル交換反応を開始させる前、反応終了後のいずれに添加してもよいが、フリーのジカルボン酸成分をエステル交換反応に使用する場合は、エステル交換反応終了後に添加した方がよい。次いでこの反応生成物を重縮合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって目的とする共重合ポリエステルが製造される。

40

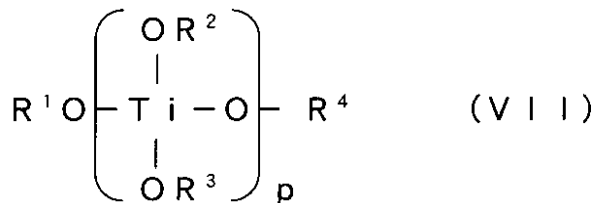
【0039】

50

更に詳説すると、共重合ポリエステルを製造する際において用いる重縮合触媒は、チタン化合物及び/又はアルミニウム化合物であることが好ましい。ここで、チタン化合物としては特に限定されず、ポリエステルの重縮合触媒として一般的なチタン化合物、例えば、酢酸チタンやテトラ-*n*-ブトキシチタンなどが挙げられる。チタン化合物としてより好ましいのは、下記一般式(VII)で表わされるチタン化合物、又は一般式(VIII)で表わされるチタン化合物と下記一般式(VIII)で表わされる芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物とを反応させた生成物を用いることである。

【0040】

【化7】

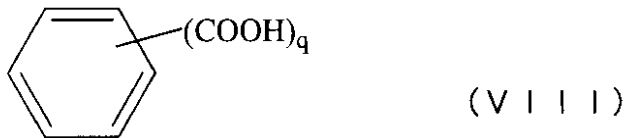


10

[上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ互いに独立に、炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基を示し、 m は1~4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、互いに異なってもよい。]

【0041】

【化8】



20

[上記式中、 q は2~4の整数を表わす。]

【0042】

一方、アルミニウム化合物としても特に限定はないが、触媒活性の点で有機アルミニウム化合物であることが好ましく、中でもアルミニウムアセチルアセトネートなどが安定で取扱いが容易な点において優れているので好ましい。また、これらチタン化合物とアルミニウム化合物はそれぞれの化合物を単独で用いても、両化合物を併用して用いても、又はそれぞれの化合物を2種以上を併用しても良いが、チタン化合物を単独で用いるのが特に好ましい。なかでも最も好ましいのが上記一般式(VII)で表わされる化合物、又は上記一般式(VII)で表わされる化合物と上記一般式(VIII)で表わされる芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物とを反応させた生成物を単独で用いることである。

30

【0043】

一般式(VII)で表わされるチタン化合物の中でテトラアルコキサイドチタン及び/又はテトラフェノキサイドチタンとしては、 R^1 ~ R^4 が炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基であれば特に限定されないが、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン又はテトラフェノキシチタンなどが好ましく用いられる。また、かかるチタン化合物と反応させる一般式(VIII)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘメリット酸若しくはピロメリット酸又はこれらの無水物が好ましく用いられる。上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物の全部又は一部を溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0~200の温度で30分以上反応させれば良い。また必要に応じてチタン化合物滴下後、残りの芳香族多価カルボン酸又はその無水物を加えればよい。

40

【0044】

本発明の共重合ポリエステル組成物は上述した通り、チタン化合物及び/又はアルミニウム化合物を重縮合触媒として用いられていることが好ましいが、更に耐熱性や色相を改

50

善すべく、リン化合物を安定剤として併用することが好ましい。該リン化合物としては特に制限はないが、好ましくはリン酸、亜リン酸、ホスホン酸若しくはホスフィン酸又はこれらのアルキル、アリアルエステル、ホスホノアセート系化合物が特に好ましい。該リン化合物の共重合ポリエステル組成物中への添加方法は、エステル交換反応又はエステル化反応が実質的に終了した後であればいつでもよいが、通常はエステル化反応、若しくはエステル交換反応が終了した後すぐに添加し、その後重縮合反応せしめることが好ましい。

【0045】

さらに本発明の共重合ポリエステル組成物の製造方法は上述した共重合ポリエステル製造工程の任意の段階で整色剤を添加することによって製造されることが好ましい。なかでも整色剤が共重合ポリエステル製造工程における重縮合反応工程が終了するまでの任意の段階で添加されることが更に好ましい。特にエステル化反応若しくはエステル交換反応が終了した後に整色剤を添加することが最も好ましい。

【0046】

本発明の共重合ポリエステル組成物の製造方法においては、整色剤として青色系整色用色素と紫色系整色用色素を質量比90：10～40：60の範囲で併用すること、又は青色系整色用色素と赤色系又は橙色系整色用色素を質量比98：2～80：20の範囲で併用することが好ましい。ここで青色系整色用色素とは、一般に市販されている整色用色素の中で「Blue」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が580～620nm程度にあるものを示す。同様に紫色系整色用色素とは市販されている整色用色素の中で「Violet」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が560～580nm程度にあるものを示す。赤色系整色用色素とは市販されている整色用色素の中で「Red」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が480～520nm程度にあるものである。橙色系整色用色素とは市販されている整色用色素の中で「Orange」と表記されているものである。

【0047】

これらの整色用色素としては油溶染料が特に好ましく、具体的な例としては、青色系整色用色素には、C.I. Solvent Blue 11、C.I. Solvent Blue 25、C.I. Solvent Blue 35、C.I. Solvent Blue 36、C.I. Solvent Blue 45 (Telasol Blue RLS)、C.I. Solvent Blue 55、C.I. Solvent Blue 63、C.I. Solvent Blue 78、C.I. Solvent Blue 83、C.I. Solvent Blue 87、C.I. Solvent Blue 94等が挙げられる。紫色系整色用色素には、C.I. Solvent Violet 8、C.I. Solvent Violet 13、C.I. Solvent Violet 14、C.I. Solvent Violet 21、C.I. Solvent Violet 27、C.I. Solvent Violet 28、C.I. Solvent Violet 36等が挙げられる。赤色系整色用色素には、C.I. Solvent Red 24、C.I. Solvent Red 25、C.I. Solvent Red 27、C.I. Solvent Red 30、C.I. Solvent Red 49、C.I. Solvent Red 52、C.I. Solvent Red 100、C.I. Solvent Red 109、C.I. Solvent Red 111、C.I. Solvent Red 121、C.I. Solvent Red 135、C.I. Solvent Red 168、C.I. Solvent Red 179等が例示される。橙色系整色用色素には、C.I. Solvent Orange 60等が挙げられる。

【0048】

ここで青色系整色用色素と紫色系整色用色素を併用する場合、質量比90：10より青色系整色用色素の質量比が大きい場合は、得られる共重合ポリエステルのカラー a

10

20

30

40

50

* 値が小さくなって緑色を呈し、40 : 60より青色系整色用色素の質量比が小さい場合は、カラー a * 値が大きくなって赤色を呈してくる為好ましくない。同様に青色系整色用色素と赤色系又は橙色系整色用色素を併用する場合、質量比98 : 2より青色系整色用色素の質量比が大きい場合は、得られる共重合ポリエステル組成物のカラー a * 値が小さくなって緑色を呈し、80 : 20より青色系整色用色素の質量比が小さい場合は、カラー a * 値が大きくなって赤色を呈してくる為好ましくない。該整色用色素は、青色系整色用色素と紫色系整色用色素を質量比80 : 20 ~ 50 : 50の範囲で併用すること、あるいは青色系整色用色素と赤色系又は橙色系整色用色素を質量比95 : 5 ~ 90 : 10の範囲で併用することが更に好ましい。

【0049】

さらに本発明の共重合ポリエステル繊維を製造する時の製造方法としては特に限定はなく、従来公知の熔融紡糸方法が用いられる。例えば乾燥した共重合ポリエステル組成物を270 ~ 300の範囲で熔融紡糸して製造することが好ましく、熔融紡糸の引き取り速度は400 ~ 5000 m / 分で紡糸することが好ましい。紡糸速度がこの範囲にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また紡糸時に使用する口金の形状についても特に制限は無く、円形、異形、中実、中空などのいずれも採用することが出来る。また延伸は未延伸ポリエステル繊維を一旦巻き取ってから行う、あるいは巻き取ることなく連続的に行うことによって、延伸糸を得ることができる。さらに本発明の共重合ポリエステル組成物は様々な共重合成分によって従来のポリエステルにない特徴を有している為、複合繊維としても使用することができる。

【実施例】

【0050】

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により限定されるものではない。尚、固有粘度、色相、チタン含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層等については、下記記載の方法により測定した。

(ア) 固有粘度：

共重合ポリエステル組成物チップを100、60分間でオルトクロロフェノールに溶解した希薄溶液を、35でウペローデ粘度計を用いて測定した値から求めた。

(イ) ジエチレングリコール (DEG) 含有量：

ヒドラジンヒドラート (抱水ヒドラジン) を用いて共重合ポリエステル組成物チップを分解し、この分解生成物中のジエチレングリコールの含有量をガスクロマトグラフィ - (ヒューレットパカード社製 (HP6850型)) を用いて測定した。

(ウ) 共重合成分含有量 (共重合比率)

共重合ポリエステル組成物サンプルを重水素化トリフルオロ酢酸 / 重水素化クロロホルム = 1 / 1混合溶媒に溶解後、日本電子株式会社製 JEOL A - 600 超伝導 FT - NMR を用いて核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H} - \text{NMR}$) を測定して、そのスペクトルパターンから常法に従って、共重合成分含有量を定量した。

(エ) 色相 (L * 値、a * 値、b * 値)：

・チップ：

共重合ポリエステル組成物チップを285、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ 3.0 ± 1.0 mm のプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを140、2時間乾燥結晶化処理を行った。その後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のハンター L * 及び b * を、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計 (CR - 200型) を用いて測定した。L * は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b * はその値が大きいほど黄着色の度合いが大きいことを示す。また他の詳細な操作は JIS Z - 8729 に準じて行った。

・繊維：

繊維を常法により筒編とした後、編地を4枚重ね合わせ、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計 (CR - 200型) を用いて測定した。

(オ) 真比重 5.0 以上の金属成分定性分析：

共重合ポリエステル組成物サンプルを硫酸アンモニウム、硫酸、硝酸、過塩素酸とともに混合して約300で9時間湿式分解後、蒸留水で希釈し、理学電機工業株式会社製ICP発光分析装置(JY170 ULTRACE)を用いて定性分析し、真比重5.0以上の金属元素の有無を確認した。1質量ppm以上の存在が確認された金属元素について、その元素含有量を示した。

(カ) チタン、アルミニウム、アンチモン、リン、マンガン、カルシウム含有量：

共重合ポリエステル組成物中のアルミニウム元素量、アンチモン元素量、マンガン元素量、リン元素量は粒状のポリエステル組成物サンプルをスチール板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成形体を作成し、蛍光X線装置(理学電機工業株式会社製ZSX100e型)を用いて求めた。共重合ポリエステル組成物中のポリエステルに可溶性のチタン元素量については、共重合ポリエステル組成物中サンプルをオルトクロロフェノールに溶解した後、0.5規定塩酸で抽出操作を行った。この抽出液について日立製作所製Z-8100型原子吸光光度計を用いて定量を行った。ここで0.5規定塩酸抽出後の抽出液中に酸化チタンの分散が確認された場合は遠心分離機で酸化チタン粒子を沈降させた。次に傾斜法により上澄み液のみを回収して、同様の操作を行った。これらの操作により共重合ポリエステル組成物中に酸化チタンを含有していてもポリエステルに可溶性のチタン元素の定量が可能となる。

(キ) 紡糸口金に発生する付着物の層(口金異物堆積高さ)：

共重合ポリエステル組成物をチップとなし、これを290で溶融し、孔径0.15mm、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分で2日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステル組成物の溶融物のフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

(ク) 整色剤の質量減少開始温度：

理学電機工業株式会社製TAS-200熱天秤を用いてJIS K7120に従い、窒素雰囲気下中昇温速度10/分で測定した。

【0051】

[参考例1] チタン触媒Aの合成

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液(0.2質量%)にテトラ-n-ブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80に保持して60分間反応せしめた。その後常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させた。析出物をろ紙によって濾過し、100で2時間乾燥せしめ、目的の化合物を得た。これをチタン触媒Aとする。

【0052】

[参考例2] 整色剤(整色用色素)の可視光吸収スペクトル測定、整色剤調製

表1に示す整色用色素を室温で濃度20mg/Lのクロロホルム溶液とし、光路長1cmの石英セルに充填し、対照セルにはクロロホルムのみを充填して、日立分光光度計U-3010型を用いて、380~780nmの可視光領域での可視光吸収スペクトルを測定した。整色用色素2種を混合する場合は合計で濃度20mg/Lとなるようにした。最大吸収波長とその波長における吸光度に対する、400、500、600及び700nmの各波長での吸光度の割合を測定した。更に粉末の整色用色素の熱質量減少開始温度を測定した。結果を表1に示す。尚、実施例、比較例でこれら整色剤をポリエステル製造工程で添加する場合は、100の温度で、原料として用いるグリコール溶液に対し、濃度0.1質量%となるように溶解又は分散させて調製した。

【0053】

【 表 1 】

	整色剤名称	混合質量 比率	最大吸収波長 (nm)	吸光度の割合 ^{*1}			重量減少開始 温度 (°C)
				400nm	500nm	600nm	
整色剤A	C. I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	60:40	580	0.10	0.41	0.76	360
整色剤B	C. I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	80:20	580	0.12	0.35	0.78	380

* 1 最大吸収波長の吸光度に対する各波長下での吸光度の割合

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

[実施例 1]

・共重合ポリエステル組成物チップの製造

テレフタル酸ジメチル 90 質量部とイソフタル酸ジメチル 10 質量部とエチレングリコール 70 質量部の混合物に、参考例 1 で調製したチタン触媒 A 0.016 部を加圧反応が可能な SUS 製容器に仕込んだ。0.07 MPa の加圧を行い 140 から 240 に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート 0.023 質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後反応生成物に表 1 に示す整色剤 A の 0.1 質量% エチレングリコール溶液 0.3 部と二酸化チタンの 20 質量% エチレングリコール 1.5 質量部を添加して重合容器に移し、290 まで昇温し、30 Pa 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.65、ジエチレングリコール含有量が 1.7 モル% である共重合ポリエステル組成物を得た。さらに常法に従いチップ化した。結果を表 2、3 に示す。

10

・共重合ポリエステル繊維の製造

チップを 140、5 時間乾燥後、紡糸温度 285、巻取速度 400 m/分 で 333 dtex / 36 fil の原糸を作り、4.0 倍に延伸して 83.25 dtex / 36 fil の延伸糸を得た。得られた延伸糸は更に常法により筒編みとした。結果を表 4 に示す。

【 0055 】

[参考例 2、実施例 3 - 5、比較例 1]

実施例 1 において、共重合成分、整色剤を表 2 に示す種類、量になるように変更したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3、4 に示す。

20

【 0056 】

[実施例 6]

実施例 1 において、テレフタル酸ジメチルを 100 質量部使用し、イソフタル酸ジメチルは使用せず、エチレングリコールを 60 質量部使用し、共重合成分として表 2 に示す化合物を使用して、表 2 に示す共重合量となるように調整したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3、4 に示す。

【 0057 】

[実施例 7 - 9]

実施例 6 において、共重合成分、整色剤を表 2 に示す種類、量になるように変更したこと以外は実施例 6 と同様に実施した。結果を表 3、4 に示す。

30

【 0058 】

[実施例 10]

テレフタル酸ジメチル 90 質量部とイソフタル酸ジメチル 10 質量部とエチレングリコール 70 質量部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物 0.063 質量部を攪拌機、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 240 まで徐々に昇温しつつ、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。その後、56 質量% のリン酸水溶液 0.045 質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後反応生成物に表 2 に示す整色剤 A の 0.1 質量% エチレングリコール溶液 0.3 質量部、アルミニウムアセチルアセトナート 0.033 質量部、二酸化チタンの 20 質量% エチレングリコール 1.5 質量部を添加して、攪拌装置、窒素導入口、減圧口及び蒸留装置を備えた反応容器に移し、285 まで昇温し、30 Pa 以下の高真空で重縮合反応を行って、共重合ポリエステル組成物を得た。得られたチップは実施例 1 と同様にして繊維を製造した。結果を表 2 ~ 4 に示す。

40

【 0059 】

[比較例 2]

テレフタル酸ジメチル 90 質量部とイソフタル酸ジメチル 10 質量部とエチレングリコール 70 質量部との混合物に、酢酸マンガン四水和物 0.032 質量部を攪拌機、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 240 まで徐々に昇温しつつ、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。その後、リン酸トリメチル 0.02 質量部を添加し、エステル交換反応を

50

終了させた。次いで、得られた反応生成物を攪拌装置、窒素導入口、減圧口及び蒸留装置を備えた反応容器に移し、三酸化ニアンチモン 0.045 質量部、二酸化チタンの 20 質量%エチレングリコール 1.5 質量部を添加して 290 まで昇温し、30 Pa 以下の高真空で重縮合反応を行って、共重合ポリエステル組成物を得た。得られたチップは実施例 1 と同様にして繊維を製造した。結果を表 2 ~ 4 に示す。

【0060】

【表 2】

水準	共重合成分		エステル交換触媒		重合触媒		整色剤	
	種類	量 mol%	種類	量 mmol%	種類	量 mmol%	種類	量 質量 ppm
実施例 1	DMI	10	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
参考例 2	DMI	10	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 B	2
実施例 3	SIPM	2.5	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
実施例 4	DMN	10	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
実施例 5	DMS	10	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
実施例 6	TMG	10	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
実施例 7	DEG	7	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
実施例 8	BHEPP	10	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
実施例 9	BHEDS	10	チタン触媒 A	5	同左		整色剤 A	2
実施例 10	DMI	10	CAA	70	ALA	20	整色剤 A	2
比較例 1	DMI	10	チタン触媒 A	5	同左		—	—
比較例 2	DMI	10	MNA	25	SBO	30	—	—

DMI : イソフタル酸ジメチル SIPM : 5-ナトリウムスルホインフタル酸ジメチル

DMN : 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル DMS : セバチン酸ジメチル TMG : テトラメチレングリコール

DEG : ジエチレングリコール BHEPP : 2, 2'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン

BHEDS : 4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルスルホン

CAA : 酢酸カルシウム水和物 MNA : 酢酸マンガニン四水和物 ALA : アルミニウムアセチルアセトナート

SBO : 三酸化ニアンチモン

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

【 表 3 】

水準	固有粘度	DEG (mol%)	カラー(色相)			含有元素(質量 ppm)						比重5.0以上の 金属成分定性分析
			L	a	b	Ti*	P\$	Al	Ca	Mn	Sb	
実施例1	0.65	1.7	72.1	-4.0	5.4	25	22					検出されず
参考例2	0.65	1.7	71.8	-3.8	6.1	25	23					検出されず
実施例3	0.50	2.9	72.4	-4.1	5.0	25	24					検出されず
実施例4	0.65	1.6	71.9	-4.1	5.1	25	22					検出されず
実施例5	0.65	1.8	72.3	-4.4	6.5	25	22					検出されず
実施例6	0.65	1.7	72.4	-4.3	5.6	25	23					検出されず
実施例7	0.65	7.0	72.0	-4.5	6.7	25	23					検出されず
実施例8	0.65	1.6	72.5	-4.0	5.5	28	22					検出されず
実施例9	0.65	1.6	72.3	-4.2	5.7	25	23					検出されず
実施例10	0.65	1.4	71.8	-4.1	6.2		125	28	143			検出されず
比較例1	0.65	1.7	78.1	-4.7	10.1	25	22					検出されず
比較例2	0.65	1.3	70.1	-4.8	5.0	0	43	0	70	331		Mn, Sb

DEG：ジエチレングリコール、カラーは共重合ポリエステル組成物のチップを140℃、2時間熱処理した後の値である。

*) Ti：共重合ポリエステル組成物中に含有されるポリエステルに可溶性チタン金属元素濃度

\$) P：共重合ポリエステル組成物中に含有されるリン元素の濃度

【 0 0 6 2 】

【表 4】

評価項目	製糸評価			
	口金異物 堆積高さ (μm)	カラー(色相)		
		L	a	b
実施例1	2	90.2	-2.0	4.3
参考例2	2	89.8	-1.9	4.7
実施例3	4	90.5	-2.0	4.0
実施例4	2	90.0	-2.2	4.2
実施例5	3	90.4	-2.1	5.0
実施例6	3	90.3	-2.2	4.6
実施例7	3	90.4	-2.0	5.4
実施例8	3	90.5	-2.1	4.2
実施例9	2	90.1	-2.1	4.2
実施例10	3	89.7	-2.0	5.0
比較例1	2	92.1	-2.4	8.4
比較例2	48	88.7	-2.4	4.0

10

20

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明によれば共重合ポリエステル優れた特性を保持しながら、S bやG e触媒を使用しないポリエステルの欠点であった色相の悪化を解消することができる。また、口金への付着物の発生量が非常に少なく、優れた成形性を有する共重合ポリエステル組成物を提供することが出来る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 1 F 6/84 (2006.01) D 0 1 F 6/84 3 0 1 F

(56)参考文献 特開2003 - 238673 (JP, A)
特開2004 - 183143 (JP, A)
特開2003 - 171455 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 3
C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 3 / 9 1
C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9
D 0 1 F 6 / 8 4