(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-160568
(P2017-160568A)
(43)公開日　平成29年9月14日(2017.9.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
D01F 6/92	(2006.01)	D01F	6/92	301T	4L035

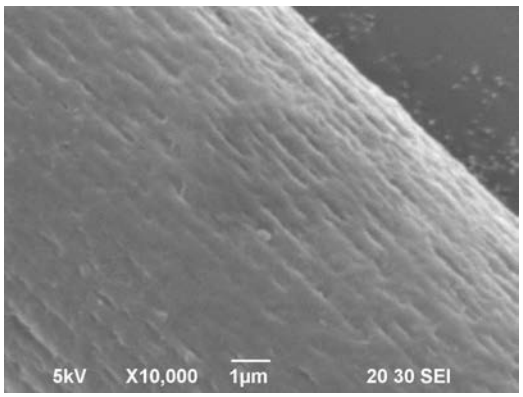
審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2016-47042(P2016-47042)
(22)出願日　平成28年3月10日(2016.3.10)

(71)出願人　000228073
日本エステル株式会社
愛知県岡崎市日名北町４番地１
(71)出願人　592197315
ユニチカトレーディング株式会社
大阪府大阪市中央区本町二丁目５番７号
(72)発明者　山内　直哉
愛知県岡崎市日名北町４番地１　日本エステル株式会社　岡崎工場内
(72)発明者　田中　知樹
愛知県岡崎市日名北町４番地１　日本エステル株式会社　岡崎工場内
(72)発明者　天満　悠太
愛知県岡崎市日名北町４番地１　日本エステル株式会社　岡崎工場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】潜在濃染性ポリエステル繊維、濃染性ポリエステル繊維、及び濃染性ポリエステル繊維の製造方法

(57)【要約】
【課題】濃染性に優れた潜在濃染性ポリエステル繊維、濃染性ポリエステル繊維を提供する。
【解決手段】リン化合物とアルカリ土類金属化合物とに由来する生成粒子、又は、リン化合物とアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物とに由来する生成粒子を含有する潜在濃染性ポリエステル繊維である。潜在濃染性ポリエステル繊維において、前記生成粒子の生成粒子径が０．０５～０．５μmである。単繊維の表面において微細孔が形成されている濃染性ポリエステル繊維である。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
リン化合物とアルカリ土類金属化合物とに由来する生成粒子、又は、リン化合物とアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物とに由来する生成粒子を含有する潜在濃染性ポリエステル繊維であって、
前記生成粒子の平均粒子径が０．０５～０．５μｍであることを特徴とする、潜在濃染性ポリエステル繊維。
【請求項２】
単繊維の表面において微細孔が形成されている濃染性ポリエステル繊維であって、
前記微細孔の個数は、前記単繊維表面における５μｍ×５μｍサイズの領域中に１０個以上であり、
前記微細孔の長軸が０．９μｍ以下、かつ短軸が０．６μｍ以下であり、及び
前記微細孔の深さが１００～４００ｎｍであることを特徴とする、濃染性ポリエステル繊維。
【請求項３】
筒編地として黒色染色加工を施したときのＬ値が１４．０以下である、請求項２に記載の濃染性ポリエステル繊維。
【請求項４】
請求項２又は３に記載の濃染性ポリエステル繊維を製造する方法であって、
ジカルボン酸成分とジオール成分とをエステル化反応させて、ポリエステルオリゴマーを生成する工程と、
前記ポリエステルオリゴマーに、リン化合物と、リン化合物とアルカリ土類金属化合物とを添加するか、又は、リン化合物とアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物とを添加し、次いで重縮合反応を行ってポリエステル樹脂組成物を得る工程と、
前記ポリエステル樹脂組成物を紡糸してポリエステル繊維を得る工程と、
前記ポリエステル繊維をアルカリ減量させる工程と、を含むことを特徴とする、濃染性ポリエステル繊維の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アルカリ減量処理を行った後に染色した際の濃染性に優れる潜在濃染性ポリエステル繊維、染色時の濃染性に優れる濃染性ポリエステル繊維、及び濃染性ポリエステル繊維の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリエステル繊維は、耐熱性又は機械的特性などの多くの特性に優れるため、衣料用途又は産業用途に広く利用されている。しかしながら、ポリエステル繊維はその繊維構造が強固であるため、染色した場合に濃染性に劣る場合がある。そこで、ポリエステル繊維の濃染性を改良するために様々な手法が提案されている。例えば、特許文献１では、ポリエステル繊維中に不活性微粒子（例えば、シリカ微粒子）を含有させ、アルカリで減量処理して不活性微粒子を除去し繊維表面に微細な凹凸を形成することで、濃染性を発現させる手法が記載されている。
【０００３】
また、特許文献２には、濃染性が向上されたポリエステル繊維を得るために、不活性微粒子をポリエステル繊維中に含有させることに代えて、ポリエステル樹脂組成物の合成系に、特定量の金属化合物（例えば、酢酸カルシウム）、及び特定のリン化合物を添加して、粒子を形成する手法が記載されている。このポリエステル樹脂組成物を紡糸してポリエステル繊維を得、粒子を例えばアルカリ減量処理により除去し、繊維表面に微細な凹凸を形成している。
【先行技術文献】

【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開昭５５－１０７５１２号公報
【特許文献２】特開２０１１－０６３６４６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかし、特許文献１に記載された技術においては、ポリエステル繊維の濃染性が十分ではなく、さらに紡糸時における毛羽又は糸切れの発生により商品価値又は生産性が低下するという問題がある。また、特許文献２に記載された技術を用いたとしても、繊維表面に存在する凹凸の形状が細長い溝状となり、十分な濃染性を達成することが困難である。本発明の目的は、こうした従来技術の問題点を改良し、染色時の濃染性に優れる濃染性ポリエステル繊維を得ようとすることである。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者らは、上記の課題を解決するために、濃染性ポリエステル繊維の単繊維表面に形成される微細孔と濃染性との関係について検討した。その結果、単繊維表面に特定のサイズ及び深さを有する微細孔が特定個数で（高密度で）存在する濃染性ポリエステル繊維は、染色するとブラックフォーマル衣料用途などに好適な濃染性を達成し得ることを知見し、本発明を完成させた。
すなわち、本発明は以下の（１）～（４）を要旨とする。
【０００７】
（１）リン化合物とアルカリ土類金属化合物とに由来する生成粒子、又は、リン化合物とアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物とに由来する生成粒子を含有する潜在濃染性ポリエステル繊維であって、前記生成粒子の平均粒子径が０．０５～０．５μｍであることを特徴とする、潜在濃染性ポリエステル繊維。
【０００８】
（２）単繊維の表面において微細孔が形成されている濃染性ポリエステル繊維であって、前記微細孔の個数は、前記単繊維表面における５μｍ×５μｍサイズの領域中に１０個以上であり、前記微細孔の長軸が０．９μｍ以下、かつ短軸が０．６μｍ以下であり、及び前記微細孔の深さが１００～４００ｎｍであることを特徴とする、濃染性ポリエステル繊維。
【０００９】
（３）筒編地として黒色染色加工を施したときのＬ値が１４．０以下である、（２）の濃染性ポリエステル繊維。
【００１０】
（４）（２）又は（３）の濃染性ポリエステル繊維を製造する方法であって、ジカルボン酸成分とジオール成分とをエステル化反応させて、ポリエステルオリゴマーを生成する工程と、前記ポリエステルオリゴマーに、リン化合物とアルカリ土類金属化合物とを添加するか、又は、リン化合物とアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物とを添加し、次いで重縮合反応を行ってポリエステル樹脂組成物を得る工程と、前記ポリエステル樹脂組成物を紡糸してポリエステル繊維を得る工程と、前記ポリエステル繊維をアルカリ減量させる工程と、を含むことを特徴とする、濃染性ポリエステル繊維の製造方法。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によれば、アルカリ減量処理を行った後の濃染性（潜在濃染性）に優れる潜在濃染性ポリエステル繊維を得ることができる。さらに、本発明の濃染性ポリエステル繊維は、単繊維表面に特定サイズ及び深さを有する微細孔が特定個数存在するため、染色時の濃染性に優れる。さらに本発明の製造方法によれば、こうした濃染性ポリエステル繊維を生産性よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】実施例１にて得られた本発明の濃染性ポリエステル繊維の単繊維表面を撮影した写真である。
【図２】実施例１にて得られた本発明の潜在濃染性ポリエステル繊維の単繊維表面を撮影した写真である。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、本発明について詳細に説明する。
本発明の潜在濃染性ポリエステル繊維は、特定サイズの生成粒子を含有する。この生成粒子は、リン化合物とアルカリ土類金属化合物とに由来するか、又は、リン化合物とアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物とに由来する。なお、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物を、単に金属化合物と称する場合がある。本発明において、潜在濃染性とは、ポリエステル繊維に対してアルカリ減量処理を施して生成粒子を脱落させ、単繊維表面に微細孔を形成することで発現する濃染性をいう。
【００１４】
生成粒子とは、シリカ微粒子のような公知の不活性微粒子とは異なるものであり、後述のリン化合物と金属化合物とをあらかじめ反応させずに個別にポリエステル樹脂組成物の製造段階（合成反応系）に添加することで、リン化合物と金属化合物とが反応し形成される粒子である。
【００１５】
生成粒子の平均粒子径は０．０５～０．５μｍであり、より好ましくは０．０８～０．４μｍである。平均粒子径が上記範囲であると、アルカリ減量処理により濃染性ポリエステル繊維を得た場合に、後述のような適切なサイズ及び深さを有する微細孔を、高密度（特定範囲の個数）で形成し得る生成粒子となり、またポリエステル繊維を紡糸する際に溶融ポリマーをろ過するフィルターが目詰まりすることもなく、圧力の上昇又は糸切れの発生を抑制することができる。生成粒子の平均粒子径は、例えば、リン化合物と金属化合物との組み合わせ、又はリン化合物と金属化合物との添加量を好ましいものとすることで、上記の範囲に制御することができる。本発明におけるリン化合物と金属化合物との好ましい組み合わせ、及びリン化合物と金属化合物との添加量については後述する。また、本発明における微細孔のサイズ、深さ、及び個数の範囲についても後述する。なお、生成粒子を用いずにシリカ微粒子のような公知の不活性微粒子を添加させた場合は、凝集により微粒子が粗大化してしまい、適切なサイズ及び深さを有する微細孔を高密度で形成することができず、本発明の効果を奏することはできない。
【００１６】
リン化合物としては、例えば、リン酸類、ホスホン酸類、又はホスフィン酸類が挙げられる。なかでも、生成粒子の平均粒子径が大きすぎることがなく、ポリエステル繊維の濃染性（又は潜在濃染性）及び製糸工程の安定性が良好となるため、脂肪族のリン酸類が好ましく、特にリン酸エステルが好ましい。濃染性に優れる観点から、リン酸エステルの中でもリン酸トリエチル（トリエチルホスフェート）が特に好ましい。
【００１７】
アルカリ金属化合物とは、特に、カルボン酸のアルカリ金属塩であり、その具体例として、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、又は安息香酸カリウムが挙げられる。なかでも、生成粒子の平均粒子径が最適な範囲となり、ポリエステルの重合反応時の副生成物を抑制できることから、酢酸リチウムが好ましい。
【００１８】
アルカリ土類金属化合物とは、特に、カルボン酸のアルカリ土類金属塩であり、その具体例として、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、シュウ酸マグネシウム、プロピオン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸カルシウム

、又は酢酸マンガンが挙げられる。特にカルボン酸のマグネシウム塩を用いた場合は、ポリエステル樹脂中に形成される生成粒子の粒子径が過大となることがなく、濃染性及びポリエステル繊維の製糸工程の安定性が良好となるため好ましい。なかでも、濃染性及び取扱性に優れるために、酢酸マグネシウムが特に好ましい。

【００１９】

リン化合物と金属化合物との好ましい組み合わせは、生成粒子の平均粒子径を上記範囲に制御し、濃染性に顕著に優れるポリエステル繊維（潜在濃染性ポリエステル繊維、濃染性ポリエステル繊維）を得る観点から、リン酸エステルと酢酸の金属塩との組み合わせが好ましく、より好ましくはトリエチルホスフェート（リン酸トリエチル）と酢酸マグネシウムとの組み合わせであり、さらに、これらに加えて酢酸リチウムを併用することが最も好ましい。なお、金属化合物として酢酸リチウムを単独で用いた場合は、生成粒子が粗大になり過ぎる傾向がある。すなわち、本発明においては、生成粒子の平均粒子径を上記範囲に制御し、濃染性を顕著に向上させるという相乗効果を奏するために、リン化合物としてトリエチルホスフェート（リン酸トリエチル）と、金属化合物として酢酸マグネシウム及び酢酸リチウムとの併用が最適なのである。

【００２０】

潜在濃染性ポリエステル繊維の好ましい単繊維繊度は、製糸性又は取扱性などの観点から、例えば、０．３ｄｔｅｘ以上４ｄｔｅｘ以下であることが好ましい。また、潜在濃染性ポリエステル繊維の断面形状は特に限定されない。

【００２１】

潜在濃染性ポリエステル繊維において、繊維表面にて、上記のような平均粒子径の生成粒子がアルカリ減量されて脱落することにより、単繊維表面に微細孔（凹凸形状）が形成された本発明の濃染性ポリエステル繊維とすることができる。微細孔と濃染性との関係性について以下に述べる。通常、ポリエステル繊維表面に光が入射すると、この入射光が反射することでギラツキが発生し、深みのある色合い又は十分な濃染性を発現することができない。しかし、本発明においては特定サイズ及び深さの微細孔が高密度で存在することにより、単繊維表面に入射光が反射する際に散乱と再散乱とを繰り返した後、反射光が繊維表面に再度入射することで繊維中に吸収される光を増加させることができる。すなわち、入射光を繊維表面へ多重散乱させて反射光を低減し、優れた濃染性と深みある色合いとを発揮することができる。

【００２２】

入射光の多重散乱を促進させて濃染性を高めるために、濃染性ポリエステル繊維の単繊維表面において、可視光の波長（３８０～７８０ｎｍ）に適切に対応するようなサイズ及び深さの微細孔が高密度に存在することが必要である。つまり本発明は、可視光が良好に多重散乱しうるための微細孔のサイズ、深さ及び個数と、濃染性との関係を初めて見出し達成されたものである。こうした微細孔のサイズ及び深さを達成するためには、潜在濃染性ポリエステル繊維の生成粒子の平均粒子径を上記のような範囲とすることが肝要である。詳しくは、微細孔のサイズは長軸が０．９μｍ以下、かつ短軸が０．６μｍ以下であり、長軸が０．４～０．９μｍかつ短軸が０．２～０．６μｍであることが好ましい。長軸が０．５～０．８μｍかつ短軸が０．３～０．５ｍであることがより好ましく、長軸が０．５～０．７μｍかつ短軸が０．４～０．５μｍであることがさらに好ましい。

【００２３】

さらに、入射光の多重散乱を促進するために、微細孔は単繊維表面における５μｍ×５μｍサイズの領域に、１０個以上の個数で存在するものであり、２０個以上の個数で存在することがより好ましく、３０個以上の個数で存在することがさらに好ましく、３５個以上の個数で存在することが特に好ましく、４０個以上の個数で存在することが最も好ましい。５μｍ×５μｍの領域における微細孔の個数の上限は、特に限定されないが、１００個程度であり、微細孔の個数は７０個以下であることがより好ましく、５０個以下であることがさらに好ましい。

【００２４】

さらに、入射光の多重散乱を促進するために、微細孔の深さが１００～４００ｎｍであり、１５０～３５０ｎｍであることがより好ましく、２００～３００ｎｍであることが特に好ましい。微細孔の深さが１００ｎｍ未満では多重散乱を促進することができない。また、微細孔の深さが４００ｎｍを超えると微細孔生成に必要な生成粒子径が粗大になってしまい、単繊維表面に微細孔を高密度に存在させることができない。なお、微細孔の深さは、単繊維表面からの距離が最も大きい個所において測定された値である。

【００２５】

本発明の濃染性ポリエステル繊維は、上述したように、微細孔のサイズ、個数、及び深さを、同時に特定の範囲とすることにより、入射光を多重散乱させて反射光を低減させ、優れた濃染性を発現することができる。具体的には、本発明の濃染性ポリエステル繊維を筒編地とした後に黒色染色加工を施したときのＬ値は１４．０以下であることが好ましく、１３．５以下であることがより好ましく、１３．２以下であることがさらに好ましい。Ｌ値の測定方法の詳細は、実施例において後述する。

【００２６】

本発明の濃染性ポリエステル繊維の製造方法について、以下に述べる。本発明の製造方法は、ジカルボン酸成分とジオール成分とをエステル化反応させて、ポリエステルオリゴマーを生成する工程（工程（Ｉ））、前記ポリエステルオリゴマーに、リン化合物とアルカリ土類金属化合物とを添加するか、又は、リン化合物とアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物とを添加し、次いで重縮合反応を行ってポリエステル樹脂組成物を得る工程（工程（ＩＩ））、前記ポリエステル樹脂組成物を紡糸してポリエステル繊維を得る工程（工程（ＩＩＩ））、及び前記ポリエステル繊維をアルカリ減量させる工程（工程（ＩＶ））を含む。上述したように本明細書においては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物を金属化合物と称する場合がある。

【００２７】

＜工程（Ｉ）＞

ジカルボン酸としては、主にテレフタル酸を用いることができる。本発明の効果を損なわない範囲で、目的に応じて他の成分が共重合されていてもよい。テレフタル酸以外の成分としては、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、５－テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、アジピン酸、セバシン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、又は１，４－シクロヘキシルジカルボン酸などが挙げられる。

【００２８】

ジオール成分としては、主にエチレングリコールを用いることができる。本発明の効果を損なわない範囲で、目的に応じて他の成分が共重合されていてもよい。エチレングリコール以外の成分としては、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ジエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール（ネオペンチレングリコール）、ジプロピレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジメチロールプロピオン酸、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、又はポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールなどが挙げられる。

【００２９】

工程（Ｉ）では、ジカルボン酸（テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸）とジオール（エチレングリコールを主成分とするジオール）とをエステル化反応させて、ポリエステルオリゴマーを得る。ここで、ポリエステルオリゴマーとはジカルボン酸成分及びジオール成分が、それぞれテレフタル酸及びエチレングリコールの場合には、ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートを含み、さらに、一分子内にエチレンテレフタレートの繰り返し単位を２以上含み、かつ、いまだポリエチレンテレフタレートと呼べるほど極限粘度・分子量・重合度が上がっておらず、末端がカルボキシル基又はヒドロキシエチル基である化合物を表す。そのようなポリエステルオリゴマーが生成するまで、例えば、２５０

℃の温度で３～８時間エステル化反応を行うことができる。エステル化反応の反応率を検知するために、生成する水の量を測定することができる。

【００３０】

ポリエステルオリゴマーにはトリメリット酸、トリメシン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸モノカリウム塩などの多価カルボン酸、グリセリン、ペンタエリトリトール、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロールプロピオン酸カリウムなどの多価ヒドロキシ化合物を、本発明の目的を達成する範囲内で共重合してもよい。

【００３１】

＜工程（ＩＩ）＞

上記のポリエステルオリゴマーに金属化合物とリン化合物とを添加し、次いで重縮合反応を行って、ポリエステル樹脂組成物を得る。工程（ＩＩ）においては、重縮合反応とともに、リン化合物と金属化合物との反応が起こり、ポリエステル樹脂に不溶である上述したような生成粒子が形成する。

【００３２】

リン化合物と金属化合物の添加順については、リン化合物を先としてもよいし、リン化合物を後にしてもよく、また、リン化合物と金属化合物とを混合して同時添加としてもよい。

【００３３】

金属化合物の添加量は、ポリエステルを構成する酸成分１モルに対して１０×１０$^{-4}$～１００×１０$^{-4}$モルであることが好ましく、より好ましくは３０×１０$^{-4}$～８０×１０$^{-4}$モルである。含有量が１０×１０$^{-4}$以上であると、ポリエステル繊維の濃染性を良好とするのに十分なサイズの生成粒子を形成することができ、かつポリエステル繊維表面に濃染性を良好とするために必要な前述の個数の微細孔を発現させることができる。１００×１０$^{-4}$モル以下であると、粗大粒子の発生を抑制できるので、紡糸する際に溶融したポリエステル樹脂組成物をろ過するフィルターの目詰まりが発生せず、ポリエステル繊維の製糸工程の安定性を良好に保つことができる。

【００３４】

リン化合物の添加量は、ポリエステルを構成する酸成分１モルに対して１０×１０$^{-4}$～１００×１０$^{-4}$モルであることが好ましく、より好ましくは２０×１０$^{-4}$～９０×１０$^{-4}$モルである。含有量が１０×１０$^{-4}$モル以上であると、ポリエステル繊維の濃染性を良好とするのに十分なサイズの生成粒子を形成することができ、かつポリエステル繊維表面に濃染性を良好とするために必要な前述の個数の微細孔を発現させることができる。１００×１０$^{-4}$モル以下であると、粗大な生成粒子の発生を抑制できるので、紡糸する際に溶融したポリエステル樹脂組成物をろ過するフィルターの目詰まりが発生せず、ポリエステル繊維の製糸工程の安定性を良好に保つことができる。なお、金属化合物とリン化合物とのモル比は、製糸安定性及び潜在濃染性に優れるために、（金属化合物）／（リン化合物）＝０．５～１．５であることが好ましい。

【００３５】

次いで、重縮合触媒（例えば、エチレングリコール溶液）を添加し重縮合反応を行って、ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。重縮合反応系には、必要に応じて、共重合モノマー又は着色防止剤のような添加剤を、エチレングリコール溶液又は分散液として添加してもよい。この場合、エチレングリコールを留去（減圧下でエチレングリコールを除去）することによって重縮合反応を開始し、引き続き留去しながら反応を行った後、常法によってストランドを払い出し、チップ化することができる。ここで、生成粒子の生成は重縮合触媒が添加されてから開始される。そして、溶液が留去されるにつれて生成物の溶解度が低下し、この生成物が粒子として析出する。

【００３６】

ポリエステル樹脂組成物の極限粘度（固有粘度）は、０．５～１．５ｄＬ／ｇであることが好ましい。極限粘度がこの範囲であると、樹脂組成物を紡糸して得られるポリエステ

ル繊維の物性が低下せず、ポリエステル樹脂組成物又はポリエステル繊維が製造し易い。
【００３７】
＜工程（ＩＩＩ）＞
公知の紡糸方法（例えば、溶融紡糸法）を採用して、工程（ＩＩ）で得られたポリエステル樹脂組成物を紡糸しポリエステル繊維を得る。例えば、まず溶融紡糸工程として、紡糸口金から吐出孔よりマルチフィラメント糸を吐出する。このマルチフィラメント糸を、公知の方法で未延伸糸として巻き取った後に延伸を行ってもよいし、吐出後一旦巻き取ることなく延伸した後、巻き取ってもよい。また、３０００～９０００ｍ／分の速度で巻き取った上で、別途延伸せずにそのままの状態で糸加工、又は製織編に使用してもよい。このポリエステル繊維は潜在濃染性を有するものであり、本発明の潜在濃染性ポリエステル繊維である。
【００３８】
紡糸条件は特に限定されないが、例えば、紡糸温度が２７０～３００℃であり、引き取り速度が１０００～２０００ｍ／分で一旦巻き取った未延伸糸を、延伸温度が７０～１００℃であり、熱セット温度が１２０～１９０℃であり、延伸速度が２００～１０００ｍ／分であり、延伸倍率が未延伸糸の最大延伸倍率の０．６５～０．８５倍程度で延伸するＦＤＹ法が挙げられる。最大延伸倍率とは、延伸温度８０℃、熱セット温度１４５℃、及び延伸速度６００ｍ／分の条件下で未延伸糸が切断されるまで延伸した時の倍率をいう。
【００３９】
なお、紡糸及び延伸の手法として、例えば、ＰＯＹ法（２０００ｍ／分以上の高速紡糸により、半未延伸糸として巻き取る方法）、ＨＯＹ法（５０００ｍ／分以上の超高速紡糸により、高配向未延伸糸として巻き取る方法）又はスピンドロー法（２００ｍ／分以上で紡糸し、一旦巻き取ることなく続けて延伸する方法）が挙げられる。
【００４０】
＜工程（ＩＶ）＞
工程（ＩＩＩ）で得られるポリエステル繊維の表面に塩基性化合物を接触させてアルカリ減量処理を施し、単繊維表面に存在する生成粒子を脱落させて、微細孔を形成する。これにより、本発明の濃染性ポリエステル繊維が得られる。アルカリ減量処理により、単繊維表面において適切なサイズ及び深さを有する微細孔を高密度で形成させることができ、この微細孔に起因して優れた濃染性が発現する。この塩基性化合物との接触は、例えば塩基性化合物の水溶液で処理することにより行うことができる。塩基性化合物との接触は、ポリエステル繊維を必要に応じて延伸加熱処理又は仮撚加工などの処理に供した後で行ってもよいし、ポリエステル繊維を布帛とした後に行ってもよい。
【００４１】
工程（ＩＶ）で使用する塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、炭酸ナトリウム、又は炭酸カリウムなどが挙げられる。中でも水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムが好ましい。塩基性化合物水溶液の濃度は、塩基性化合物の種類又はアルカリ減量処理条件などによって異なるが、例えば０．１～３０質量％の範囲である。処理温度は、例えば、常温～１００℃の範囲である。ポリエステル繊維のアルカリ減量率はポリエステル繊維の質量に対して例えば２質量％以上であることが好ましく、５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上がさらに好ましい。
【００４２】
本発明の濃染性ポリエステル繊維を他の繊維との複合繊維としてもよい。また、本発明の濃染性ポリエステル繊維の形態は長繊維であっても短繊維であってもよく、必要に応じて捲縮加工、仮撚加工、又は薬液による処理のような後加工が施されていてもよい。
【００４３】
本発明の濃染性ポリエステル繊維は、衣料（特に、ブラックフォーマル）、水着、スポーツインナー、ランジェリー、又はファンデーションのような濃染性が必要とされる繊維製品に好適に用いられる。

【実施例】
【００４４】
以下、実施例に従って本発明を具体的に説明する。本発明はこの実施例に限定されない。
【００４５】
本発明の実施例における測定方法、又は評価方法は、以下の通りである。
（１）極限粘度
フェノールと四塩化エタンとの等質量混合物を溶媒として、温度２０℃の条件下で、常法に基づき測定した。
【００４６】
（２）生成粒子の平均粒子径
潜在濃染性ポリエステル繊維をキサフルオロ-2-プロピルアルコールへ溶解させた溶液に対し、レーザー回折・散乱式粒度分析装置（島津製作所製、「ＳＡＬＤ－７１００」）を用いて測定した。
【００４７】
（３）Ｌ値
潜在濃染性ポリエステル繊維を編機（小池機械製作所製、針本数：３００本、釜径：３．５インチ）を用いて筒編地に編成し、後述の条件でアルカリ減量処理及び染色を施して、濃染性ポリエステル繊維を含む筒編地を得た。この筒編地に対し、色彩色差計（マクベス社製分光光度計　ＣＥ－３１００）を用いてＬ値を測定した。なお、Ｌ値はその値が小さいほど深みのある濃色であることを示す。
【００４８】
（４）微細孔の個数
染色後の筒編地から、濃染性ポリエステル繊維の単繊維をランダムに１０本採取した。この単繊維の表面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて倍率１００００倍で撮影した。撮影写真においてランダムに経５μｍ×横５μｍの検査領域を設定し、この領域内に存在する微細孔の数をカウントした。
【００４９】
（５）微細孔のサイズ
上記（４）にて撮影された写真において、繊維表面に存在する微細孔をランダムに３０個選定した。繊維の長手方向の長さを長軸とし、長手方向に直行する方向の長さを短軸として測定し、それぞれの平均値を求めた。
【００５０】
（６）微細孔の深さ
染色後の筒編地から濃染性ポリエステル繊維の単繊維を１本採取し、長手方向に対して垂直に切断した。この切断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて倍率１００００倍で撮影した。この撮影写真において、繊維表面に存在する微細孔をランダムに３０個選定して微細孔の深さを測定し、平均値を求めた。なお、微細孔の深さは、単繊維表面からの距離が最も大きい個所において測定した。
【００５１】
（７）紡糸性
２４時間継続して操業した際の、紡糸時の糸切れの回数に従って、下記の基準で評価した。
○：糸切れ回数が０～１回
△：糸切れ回数が２～４回
×：糸切れ回数が５回以上
【００５２】
ポリエステル樹脂組成物の製造
＜ポリエステル樹脂組成物Ａ＞
エステル化反応器に、テレフタル酸（ＴＰＡ）とエチレングリコール（ＥＧ）のスラリ

ー（モル比がＴＰＡ：ＥＧ＝１．６）を連続的に供給し、温度２５０℃、圧力５０ｈＰａの条件で反応させ、エステル化反応率９５％のポリエステル低重合体を連続的に得た。このポリエステル低重合体を重縮合反応缶に投入し、容器内を窒素で置換した。次いで、重縮合触媒として三酸化アンチモンをポリエステルを構成する酸成分１モルに対して２．０×１０$^{-4}$モル、リン化合物としてリン酸トリエチルをポリエステルを構成する酸成分１モルに対して６０×１０$^{-4}$モル、酢酸マグネシウムをポリエステルを構成する酸成分１モルに対して５０×１０$^{-4}$モルとなるよう添加した。圧力を徐々に減じて１時間後に１．２ｈＰａ以下とした。この条件で攪拌しながら重縮合反応を４時間行った後、常法により払い出してペレット化し、極限粘度が０．６９ｄＬ／ｇのポリエステル樹脂組成物Ａを得た。

【００５３】

＜ポリエステル樹脂組成物Ｂ＞

金属化合物の添加を、酢酸マグネシウムをポリエステルを構成する酸成分１モルに対して２５×１０$^{-4}$モル、及び、酢酸リチウムをポリエステルを構成する酸成分１モルに対して２５×１０$^{-4}$モルとなるよう変更した以外は、ポリエステル樹脂組成物Ａと同様に実施し、極限粘度が０．６９ｄＬ／ｇであるポリエステル樹脂組成物Ｂを得た。

【００５４】

＜ポリエステル樹脂組成物Ｃ～Ｅ＞

リン化合物及び金属化合物の添加量を、それぞれ、ポリエステルを構成する酸成分１モルに対して表１記載の値となるよう変更した以外は、ポリエステル樹脂組成物Ａと同様に実施した。各々の極限粘度は、ポリエステル樹脂組成物Ｃが０．６９ｄＬ／ｇ、ポリエステル樹脂組成物Ｄが０．６９ｄＬ／ｇ、ポリエステル樹脂組成物Ｅが０．６９ｄＬ／ｇであった。

【００５５】

＜ポリエステル樹脂組成物Ｆ＞

金属化合物の添加を、酢酸リチウムのみを用い、ポリエステルを構成する酸成分１モルに対して５０×１０$^{-4}$モルとなるよう変更した以外は、ポリエステル樹脂組成物Ａと同様に実施し、極限粘度が０．６９ｄＬ／ｇであるポリエステル樹脂組成物Ｆを得た。

【００５６】

実施例１

ポリエステル樹脂組成物Ａを常用の溶融紡糸機に投入し、２４個の紡糸孔が穿設されている口金から紡出させた。紡出した糸条を空気流により冷却し、オイリング装置（油剤供給装置）を通過させて油剤を付与した。この糸条を紡糸速度３２５０ｍ／分にて引取り、丸断面単繊維からなる繊維を得た（８４ｄｔｅｘ２４ｆ）。得られた繊維を常用の延伸機にて、８５℃の熱ローラを介して１．５倍に延伸し、さらに１７０℃のヒートプレートで熱処理を行って巻き取り、延伸糸であるポリエステル繊維（潜在濃染性ポリエステル繊維）を得た（５６ｄｔｅｘ２４ｆ）。

【００５７】

この潜在濃染性ポリエステル繊維を上述の機械で筒編地に編成し、水酸化ナトリウムを２０ｇ／リットルの割合で用い、温度９８℃、時間３０分、及び浴比１：５０の条件でアルカリ減量処理を行った（減量率２０％）。

次いで、下記の手法で染色を行った。染料剤（Ｄｙｓｔａｒ社製、商品名「Ｄｉａｎｉｘ　Ｂｌａｃｋ　ＨＧ－ＦＳ　ｃｏｎｃ．」、分散染料）を７．５％ｏｍｆの割合で用いた。浴比を１：５０とし、温度１３５℃かつ時間３０分間の条件で染色を行った。次いで、水酸化ナトリウム２ｇ／リットル及びハイドロサルファイト２ｇ／リットルを含む水溶液にて、８０℃で２０分間還元洗浄し、この筒編地を各種評価に付した。

【００５８】

（実施例２）

ポリエステル樹脂組成物Ａに代えてポリエステル樹脂組成物Ｂを用いた以外は、実施例１と同様におこなった。

【００５９】
（実施例３～５）
ポリエステル樹脂組成物Ａに代えて、それぞれポリエステル樹脂組成物Ｃ～Ｅを用いた以外は、実施例１と同様におこなった。
【００６０】
（比較例１）
ポリエステル樹脂組成物Ａに代えて、極限粘度０．６５ｄＬ／ｇのポリエチレンテレフタレートにシリカ微粒子（平均粒子径０．６０μｍ）を１．５質量％の割合で含有させた樹脂組成物を用いた以外は、実施例１と同様におこなった。
【００６１】
（比較例２）
ポリエステル樹脂組成物Ａに代えて、極限粘度０．６５ｄＬ／ｇのポリエチレンテレフタレートにシリカ微粒子（平均粒子径０．１６μｍ）を１．５質量％の割合で含有させた樹脂組成物を用いた以外は、実施例１と同様におこなった。
【００６２】
（比較例３）
ポリエステル樹脂組成物Ａに代えてポリエステル樹脂組成物Ｆを用いた以外は、実施例１と同様におこなった。
【００６３】
（比較例４）
ポリエステル樹脂組成物Ａに代えて極限粘度０．６５ｄＬ／ｇのポリエチレンテレフタレートを常用の溶融紡糸機に投入した以外は、実施例１と同様におこなった。
【００６４】
実施例１～５、及び比較例１～４の評価を表１にまとめて示す。

【表１】

	樹脂組成物の種類	金属化合物		リン化合物		生成粒子の平均粒子径（μm）	微細孔の大きさ		微細孔の個数（個/25μm²）	微細孔の深さ（nm）	L値（筒編み黒染）	紡糸性
		種類	添加量（×10⁻⁴mol）	種類	添加量（×10⁻⁴mol）		長軸（μm）	短軸（μm）				
実施例1	A	Mg	50	TEP	60	0.06	0.6	0.2	33	151	13.9	○
実施例2	B	Mg+Li	25+25	TEP	60	0.33	0.8	0.4	37	225	13.2	○
実施例3	C	Mg+Li	15+15	TEP	36	0.30	0.7	0.4	24	218	14.0	○
実施例4	D	Mg+Li	35+35	TEP	84	0.35	0.8	0.5	43	281	13.0	○
実施例5	E	Mg+Li	35+15	TEP	60	0.19	0.8	0.3	35	171	13.7	○
比較例1	—	シリカ微粒子を添加				0.60※	1.1	0.7	4	522	14.7	△
比較例2	—	シリカ微粒子を添加				0.16※	1.0	0.7	6	436	14.6	△
比較例3	F	Li	50	TEP	60	2.15	4.5	2.6	3	584	15.1	×
比較例4	—	無し				—					15.5	○

TEP:リン酸トリエチル
Mg:酢酸マグネシウム
Li:酢酸リチウム
※:シリカ微粒子の一次粒子径を示す

表１から明らかなように、実施例１～５では、形成される生成粒子の平均粒子径が適切

な範囲であったため、微細孔のサイズ、深さ及び個数が本発明にて規定する範囲となった。そのため、Ｌ値が大きく低下し、濃染性に優れるポリエステル繊維を得ることができた。

【００６５】

図１は、実施例１にて得られた濃染性ポリエステル繊維の単繊維表面を、ＳＥＭを用いて撮影した写真である（倍率１００００倍）。図２は、実施例１にて得られた潜在濃染性ポリエステル繊維の単繊維表面を、ＳＥＭを用いて撮影した写真である（倍率５０００倍）。図１と図２との対比から明らかなように、本発明の濃染性ポリエステル繊維においては、アルカリ減量処理により特定サイズ及び深さの微細孔が高密度で存在している。

【００６６】

特に、実施例３では、実施例１と比較すると金属化合物およびリン化合物の添加量が少なく微細孔の個数が少なかったが、金属化合物とリン化合物との組み合わせが最適なものであったため、同等のＬ値が達成されており、濃染性も遜色のないものであった。

【００６７】

実施例２においては、実施例５と比較すると酢酸マグネシウムと酢酸リチウムの比率が異なるため、生成粒子の平均粒子径がより大きく、微細孔の短軸も長いものであった。そのため、Ｌ値がより低く、濃染性にいっそう優れていた。

【００６８】

実施例４においては、実施例１と比較すると、金属化合物とリン化合物との組み合わせが最適であり、金属化合物およびリン化合物の添加量が多く微細孔の個数がより多かったため、Ｌ値がより低く濃染性に特に優れていた。

【００６９】

比較例１及び比較例２においては、シリカ微粒子の一次粒子径に関わらず、シリカ微粒子の凝集により微細孔が過大となり、微細孔の個数が過少となったため、濃染性に劣るポリエステル繊維しか得られなかった。また、凝集による粗大粒子に起因すると思われる切糸が発生し、紡糸操業性にも劣る結果となった。

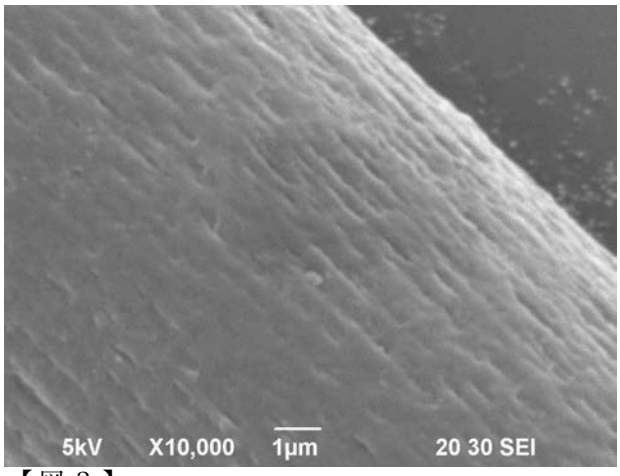
【００７０】

比較例３においては、形成される生成粒子の平均粒子径が過大となり、微細孔のサイズ、深さ及び個数が本発明にて規定する範囲から外れた。そのため、Ｌ値が大きくなり濃染性に劣るポリエステル繊維しか得られなかった。また、パック圧の上昇が速く紡糸操業性に劣る結果となった。

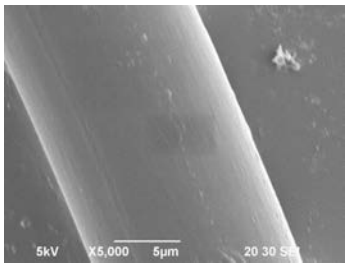
【００７１】

比較例４においては、一般的に生産されるポリエステル長繊維を得たものであり、この長繊維は本発明の濃染性ポリエステル繊維と比較すると濃染性に大きく劣る結果となった。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　石田　央
愛知県岡崎市日名北町４番地１　日本エステル株式会社　岡崎工場内
(72)発明者　島田　珠里
京都府宇治市宇治戸ノ内５番地　ユニチカトレーディング株式会社内
(72)発明者　岸田　恭雄
京都府宇治市宇治戸ノ内５番地　ユニチカトレーディング株式会社内

Ｆターム(参考) 4L035 BB31　DD07　EE20　FF04　JJ25　JJ29　KK08　KK10