

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/157080 A1

- (51) 国際特許分類:
D04H 3/007 (2012.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 5/24 (2006.01) *B60R 13/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058073
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 24 日(24.03.2014)
- (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 2013-065285 2013 年 3 月 27 日(27.03.2013) JP
特願 2013-111412 2013 年 5 月 28 日(28.05.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 河角 慎也(KAWAKADO, Shinya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 中塚 均(NAKATSUKA, Hitoshi); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 大賀 大介(OHGA, Daisuke); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 古賀 宣広(KOGA, Nobuhiro);

〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 武田 康宏(TAKEDA, Yasuhiro); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 佐々木 雅浩(SASAKI, Masahiro); 〒7938585 愛媛県西条市朔日市 8 9 2 番地 株式会社クラレ内 Ehime (JP). 城谷 泰弘(SHIROTANI, Yasuhiro); 〒7938585 愛媛県西条市朔日市 8 9 2 番地 株式会社クラレ内 Ehime (JP).

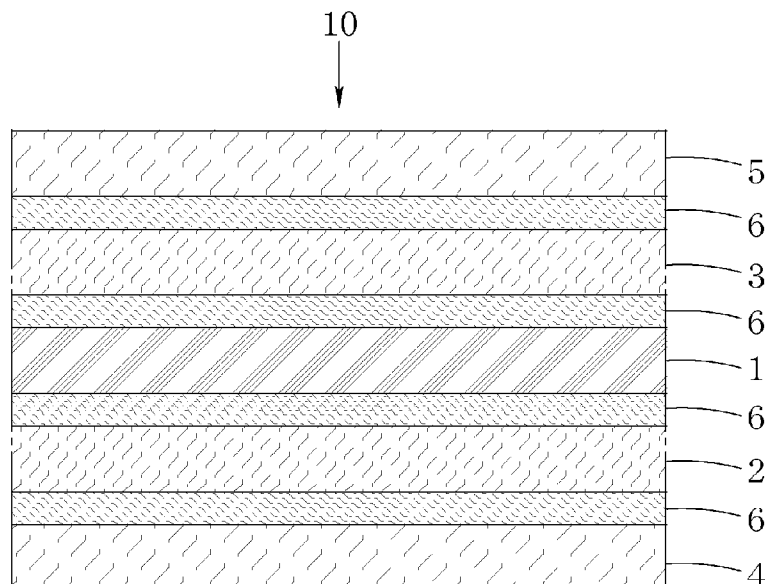
(74) 代理人: 中務 茂樹, 外(NAKATSUKASA, Shigeki et al.); 〒7000975 岡山県岡山市北区今 4 丁目 9 番 1 号 グロース第 2 ビル セとうち国際特許事務所 Okayama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: POLYVINYL BUTYRAL FIBER AND FIBER AGGREGATION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: ポリビニルブチラール繊維及びそれを含有する繊維集合体



(57) Abstract: In the present invention, polyvinyl butyral pellets are melt-spun at a temperature lower than 240°C to yield a polyvinyl-butyr-al-containing fiber having a butyraldehyde content of 20 mass ppm or less. The pellets have a degree of butyralation of 50-90% by mass, an MFR at 150°C and 2.16 kgf of 0.5-45 g/10 min, and an acid value of 0.2 mg KOH/g or less. Obtained thereby is a polyvinyl butyral fiber exhibiting little of the unique odor encountered when handling the fiber, and provided is a laminated article suited for use as upholstery, in which a nonwoven or woven containing the fiber is used as an adhesive layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/157080 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ブチラール化度が 50 ~ 90 質量%であり、150℃、2.16 kgf における MFR が 0.5 ~ 4.5 g/10 分であり、かつ酸価が 0.2 mg KOH/g 以下であるポリビニルブチラールからなるペレットを用い、240℃未満の温度で熔融紡糸して、ブチルアルデヒドの含有量が 20 質量 ppm 以下であるポリビニルブチラールを含む繊維を得る。これにより、取扱い時に発せられる特有の臭気が抑制されたポリビニルブチラール繊維が得られ、当該繊維を含む織物や不織布を接着層として、内装材に適した積層体が提供される。

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルブチラル繊維及びそれを含有する繊維集合体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルブチラル（以下、PVBと称す）繊維及びその製造方法に関する。また、当該PVB繊維を含有する繊維集合体に関する。さらに、当該繊維集合体からなる接着層を介して複数の層が接着されてなる積層体及びそれからなる内装材に関する。

背景技術

[0002] PVBは、さまざまな材料に対する接着性や相溶性、有機溶剤への溶解性に優れており、セラミック用バインダー、接着剤、インク、塗料、合せガラス用中間膜として広く用いられている。近年では、繊維として用いることも提案されており、例えば、特許文献1には、PVBからなる不織布が記載されていて、それを接着層として用いることによって力学特性や吸音性に優れた多層構造体を得られるとされている。しかしながら、PVB繊維は、それを取り扱う時に臭気が発生するという問題を有している。

[0003] PVBペレットの臭気発生を抑制する方法については特許文献2に記載されている。特許文献2には、水分含有量が0.01～6重量%のポリビニルブチラル樹脂粉体を、少なくとも1ヶ所の減圧手段を備えた脱揮用のベント部を有する溶融押出し機を用いて溶融する工程、及び、ポリビニルブチラル樹脂の溶融物を、前記溶融押出し機より押出した後切断する工程を含むポリビニルブチラル樹脂ペレットの製造方法が記載されている。この方法によれば、製造時および取り扱い時に臭気発生がほとんどない、ポリビニルブチラル樹脂ペレットが得られるとされている。当該樹脂ペレットのブチルアルデヒドおよび2-エチル-2-ヘキセナールの合計含有量は100重量ppm以下である。また、当該樹脂ペレットの酸価は0.7mgKOH/g以下である。特許文献2の実施例1には、ブチルアルデヒドの含有量

が16重量ppmで、酸価が0.20mg KOH/gのペレットが記載されている。特許文献2においては、得られたPVB樹脂ペレットの有機溶媒への溶解性などが評価されているが、PVB樹脂ペレットを溶融成形することについては記載されておらず、溶融成形した後の臭気についても何ら記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO2006/101175号

特許文献2：WO2008/123150号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、取扱い時に発せられる特有の臭気が抑制されたPVB繊維及びその製造方法を提供することを目的とするものである。また、当該PVB繊維を含有する繊維集合体及びその用途を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題は、ブチラール化度が50～90質量%であり、かつブチルアルデヒドの含有量が20質量ppm以下であるポリビニルブチラールを含む繊維を提供することによって解決される。当該繊維の好適な実施態様は、ポリビニルブチラールのみからなる単独繊維、ポリビニルブチラールを成分の一つとして含む複合繊維、又はポリビニルブチラールを成分の一つとして含む混合繊維である。また、当該繊維を含有する繊維集合体も好適な実施態様であり、不織布、織物、紙又は編物であることが好ましい。

[0007] 前記繊維集合体からなる接着層を介して複数の層が接着されてなる積層体が好適な実施態様である。このとき、無機繊維層とそれ以外の層とが、前記接着層を介して接着されてなることが好ましく、当該無機繊維層が、ガラス繊維層であることがより好ましい。またこのとき、無機繊維層と発泡体層と

表面材層とが、前記接着層を介して接着されてなる積層体も好適な実施態様である。前記積層体の好適な用途は内装材である。

[0008] また上記課題は、ブチラール化度が50～90質量%であり、150℃、2.16kgfにおけるMFRが0.5～45g/10分であり、かつ酸価が0.2mgKOH/g以下であるポリビニルブチラールからなるペレットを用い、240℃未満の温度で熔融紡糸することを特徴とする、当該繊維の製造方法を提供することによっても解決される。

[0009] このとき、ブチルアルデヒドの含有量が10質量ppm以下である前記ペレットを用い、熔融紡糸することが好ましい。また、含水率が5質量%以下のポリビニルブチラール粉末を押出機に投入し、少なくとも一つのベントを用いて0.008MPa以下の圧力に減圧して脱揮しながら、220℃以下の温度で熔融混練してペレットを得てから、当該ペレットを用いて熔融紡糸することも好ましい。

[0010] 前記製造方法において、前記繊維が長繊維である場合には、熔融紡糸する際の捲き取り速度が2000～5000m/分であることが好ましい。このとき、熔融紡出した繊維を一旦ガラス転移点以下の温度に冷却してから、引き続きそのまま加熱して延伸した後に油剤を付与してから捲き取ることがより好ましい。熔融紡出した繊維を一旦ガラス転移点以下の温度に冷却するに際し、温度が20～30℃で相対湿度が20～60%の冷却風を0.4～1.0m/秒の速度で吹き付けることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明のPVB繊維は、取扱い時に発せられる特有の臭気が抑制されていて、各種の繊維集合体として好適に用いることができる。当該繊維集合体を用いることによって、積層体を製造する際の熱接着工程を簡略化でき、低圧・低温条件下でも接着可能であり、省エネルギーにも寄与できる。しかも、熱接着工程における悪臭の発生も抑制することができる。こうして得られる積層体は構造体の厚みが確保され、剛性、吸音性および耐熱変形性などに優れるので、内装材として好適である。

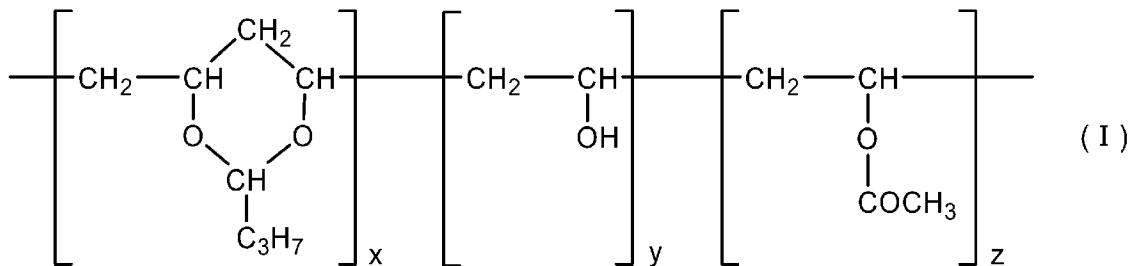
図面の簡単な説明

[0012] [図1]車両用内装材の一例を示す断面図である。

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。本発明で使用するPVBは、以下の化学式(Ⅰ)で表されるものである。

[0014] [化1]



[0015] 本発明で用いられるPVBにおいて、ブチラール化度は、上記化学式(Ⅰ)で表されるポリマー組成中における繰返し単位Xの含有比率で示される。本発明において具体的にはブチラール化度が好適には50～90質量%のものが、より好適には55～85質量%のものが使用できる。ブチラール化度が50質量%未満の場合、ガラス転移温度が高くなり、樹脂の流動性も悪化し、熱接着性が低くなる。一方ブチラール化度が90質量%を超えると接着界面の樹脂強度が低くなり、積層体に成形した際に剛性が低くなる。ブチラール化度は、原料のPVBペレットと、熔融紡糸した後のPVB繊維とで実質的に変化することはない。

[0016] 本発明で用いられるPVB樹脂の製造方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。例えば、ビニルエステル単量体を重合して得たポリビニルエステルをけん化することによりポリビニルアルコールを得て、これをブチラール化することによってPVB樹脂を得ることができる。以下、PVB樹脂の代表的な製造方法について説明する。

[0017] ポリビニルアルコールは、例えば、ビニルエステル単量体を重合して得たポリビニルエステルをけん化することにより得られる。ビニルエステル単量体を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重

合法など、公知の方法を適用することができる。その際、重合開始剤として、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤などを、重合方法に応じて適宜選択すればよい。

[0018] ビニルエステル単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどを用いればよく、なかでも酢酸ビニルを用いることが好ましい。上記ビニルエステル単量体を重合する際に、本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体を共重合させてもよい。

[0019] けん化の方法としては、公知の方法である、アルカリ触媒又は酸触媒を用いた加アルコール分解による方法、加水分解による方法などを採用することができる。なかでも、溶剤としてメタノールを用い、触媒として苛性ソーダ（ NaOH ）を用いる方法が簡便であるため、好ましい。ビニルエステル単量体を重合して得たポリビニルエステルをけん化して得たポリビニルアルコールは、ビニルアルコール単位とビニルエステル単位とを含んでいる。例えば、ビニルエステル単量体として酢酸ビニルを用いた場合、上記製造方法により得られたポリビニルアルコールは、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位とを含む。

[0020] ポリビニルアルコールのブチラール化は、公知の方法に基づいて行えばよく、例えば、酸触媒の存在下にポリビニルアルコールと n -ブチルアルデヒド（以下、単にブチルアルデヒドということがある。）とを混合すればよい。酸触媒は特に限定されず、有機酸および無機酸のいずれを使用してもよく、例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、硫酸、塩酸などを用いればよい。なかでも、塩酸、硫酸、硝酸を用いる方法が一般的であり、特に塩酸を用いることが好ましい。

[0021] PVB樹脂の具体的な製造方法としては、以下の方法が代表的な方法として例示される。まず、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ のポリビニルアルコールの水溶液（濃

度3～15質量%)を調製し、当該水溶液の温度を、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ まで、 $10\sim 60$ 分かけて徐々に低下させる。次いで、当該水溶液に、ブチルアルデヒド及び酸触媒を加えて、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ に保ちながら $30\sim 300$ 分ブチラール化反応を進行させた後、さらに $30\sim 200$ 分かけて、 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ、この温度範囲において1～8時間保持する。引き続き、アルカリによる中和処理及び水洗を行った後に、乾燥することにより、ポリビニルブチラールの粉末を得ることができる。

[0022] こうして得られるPVB粉末は、それを溶媒に溶かして、セラミック用バインダー、接着剤、インク、塗料などに用いることができる。また、それに可塑剤を加えて混練して、合せガラス用中間膜を得ることもできる。しかしながら、用途によっては粉末のままでは取扱いにくい場合がある。例えば、溶融成形する場合に、成形機にスムーズにPVBを供給するためには粉末のままでは取扱いが困難である。したがって、そのような場合には、PVBペレットを製造することが好ましい。

[0023] PVBペレットの製造に用いられるPVB粉体の含水率は、5質量%以下であることが好ましい。水分含有量を5質量%以下とすることにより、過剰な水分の脱揮によってブチルアルデヒドの脱揮が妨げられる事がないため、得られるPVBペレットのブチルアルデヒド含有量を少なくすることができる。一方、水分含有量が少なすぎると、粉体が飛散しやすいため粉塵爆発を引き起こすおそれがあるため、水分含有量は、0.1質量%以上であることが好ましい。PVB粉体の含水率を上記範囲に調整する方法としては、例えば、中和処理及び水洗を行った後の乾燥条件を調節する方法などが挙げられる。

[0024] こうして得られたPVB粉末を押出機に投入し、溶融混練してペレットを製造することができる。このとき、少なくとも一つのベントを用いて減圧して脱揮しながら、溶融混練してペレットを得ることが好ましく、これによりPVBペレットのブチルアルデヒド含有量を少なくすることができる。押出機としては、単軸押出機や二軸押出機を用いることができ、ベントを複数有

する押出機が好適である。溶融混練時の樹脂温度はPVBの溶融温度以上220℃以下であることが好ましい。220℃以下の比較的低い温度で溶融混練することにより、得られるPVBペレットの酸価を低くすることができるとともにブチルアルデヒド含有量を少なくすることもできる。

[0025] ベントによって減圧された圧力は0.008MPa以下であることが好ましい。ここでいう0.008MPa以下という圧力は絶対圧で表したものであり、これを減圧度で表現すれば0.092MPa以上ということである。このように低い圧力（高い減圧度）の下で比較的低温で溶融混練することによって、得られるPVBペレットの酸価を低くすることができるとともにブチルアルデヒド含有量を少なくすることもできる。

[0026] 以上のようにして押出機で溶融混練した後、押出してから切断され、PVBペレットが得られる。押出し方法としては、溶融樹脂をストランド状に押出す方法が好適である。切断方法としては、回転カッターなどのカッターで切断する方法が好適である。

[0027] こうして得られた、本発明で用いられるPVBペレットの酸価は、0.2mg KOH/g以下であることが好ましい。酸価が0.2mg KOH/gより大きい場合、溶融紡糸時にPVBの分解が進行し、得られるPVB繊維のブチルアルデヒド含有量が多くなり、悪臭が発生する。より好ましくは0.1mg KOH/g以下である。

[0028] さらに、PVBペレットのブチルアルデヒド含有量は10質量ppm以下であることが好ましい。ブチルアルデヒド含有量が10質量ppmより大きい場合、溶融紡糸時にPVBの分解が進行し、得られるPVB繊維のブチルアルデヒド含有量が多くなり、悪臭が発生する。より好ましくは5質量ppm以下である。

[0029] また、本発明で用いられるPVBペレットのメルト・フロー・レート（MFR）は、0.5～45g/10分であることが好ましい。MFRが0.5g/10分未満である場合、その流動性が低下し、繊維化が困難となる。一方、MFRが45g/10分より大きくなると流動性は高いが、繊維として

の強度が低下し使用が困難となる。MFRは、より好ましくは1～40 g／10分である。なお本発明でいうMFRは、JIS K 7210試験法に準拠して測定され、150℃で熔融したポリマーをキャピラリーから荷重2.16 kgfで押出した時の10分間の吐出量で示される。

[0030] こうして得られたPVBペレットを用いて、本発明のPVB繊維が製造される。具体的には、ブチラール化度が50～90質量%であり、150℃、2.16 kgfにおけるMFRが0.5～45 g／10分であり、かつ酸価が0.2 mg KOH／g以下であるポリビニルブチラールからなるペレットを用い、240℃未満の温度で熔融紡糸する方法が好適である。紡糸温度が240℃以上になると、PVBの熱分解が著しく、悪臭の原因物質であるブチルアルデヒドの生成が促進される。紡糸温度は、より好適には230℃以下であり、さらに好適には220℃以下である。

[0031] 以上のようにして製造された本発明のPVB繊維は、ブチルアルデヒドの含有量が20質量ppm以下である。このようなブチルアルデヒド含有量の少ないPVB繊維を得るためには、前述のように、酸価が低くブチルアルデヒド含有量の極めて少ないPVBペレットを用い、これを低温で熔融紡糸して、紡糸工程中のブチルアルデヒド発生を抑制することが極めて重要である。これによって、臭気の発生が高度に抑制されたPVB繊維を初めて得ることができた。

[0032] 本発明のPVB繊維は、ポリビニルブチラールのみからなる単独繊維、ポリビニルブチラールを成分の一つとして含む複合繊維、又はポリビニルブチラールを成分の一つとして含む混合繊維のいずれであってもよい。また無機繊維層にPVB繊維を混合しても構わない。PVBを成分の一つとして含んだ繊維であればよい。ここで、複合繊維としては、他のポリマーを芯成分に用い鞘成分にPVBを用いた芯鞘型複合繊維や、他のポリマーとPVBを貼りあわせた構造の分割型複合繊維が例示される。本発明のPVB繊維は、長繊維であってもよいし、短繊維であってもよい。

[0033] 本発明のPVB繊維を製造する際の紡糸工程においては、通常の熔融紡糸

装置を用いて口金より熔融PVB樹脂を紡出する。口金の形状や大きさによって、得られる繊維の断面形状や径を任意に設定することが可能である。

[0034] 熔融紡糸して長繊維（フィラメント）を得るに際し、単軸押出機や二軸押出機を用いて、PVBペレットを熔融混練する。熔融混練後の紡糸は、170℃以上240℃未満の紡糸温度で行うことが好ましい。紡糸温度が170℃未満であるとポリマー粘度が高くなりすぎて、繊維化するのが困難になる。240℃以上になるとPVBの熱分解が著しく、悪臭や解舒性の原因物質であるブチルアルデヒドの生成が促進される。また、用いるPVBペレットは、その水分率が2000質量ppm以下になるまで乾燥しておくことが好ましい。水分率が2000質量ppmよりも大きくなると繊維化することが困難となる。より好ましくは1000質量ppm以下、さらに好ましくは500質量ppm以下である。

[0035] そして、熔融紡出したPVB繊維を、一旦そのガラス転移温度以下の温度、好ましくはガラス転移温度よりも10℃以上低い温度に冷却する。この場合の冷却方法や冷却装置としては、紡出したPVB繊維をそのガラス転移温度以下に冷却できる方法や装置であればいずれでもよく特に制限されないが、紡糸口金の下に冷却風吹き付け筒などの冷却風吹き付け装置を設けておいて、紡出されてきたPVB繊維に冷却風を吹き付けてガラス転移温度以下に冷却するのが好ましい。その際の、冷却風の温度や湿度、冷却風の吹き付け速度、紡出糸条に対する冷却風の吹き付け角度などの冷却条件も特に制限されず、口金から紡出されてきたPVB繊維を繊維の揺れなどを生じないようにしながら速やかに且つ均一にガラス転移温度以下にまで冷却できる条件であればいずれでもよい。そのうちでも、冷却風の温度を20℃～30℃、冷却風の湿度を20%～60%、冷却風の吹き付け速度を0.4～1.0m/秒として、紡出繊維に対する冷却風の吹き付け方向を紡出方向に対して垂直にして紡出したPVB繊維の冷却を行うのが、高品質のPVB繊維を円滑に得ることができるので好ましい。また、冷却風吹き付け筒を用いて前記の条件下で冷却を行う場合は、紡糸口金の直下にやや間隔を空けてまたは間隔を

空けないで、長さが80～120cm程度の冷却風吹き付け筒を配置するのが好ましい。

[0036] 紡出後に一旦ガラス転移温度以下に糸条を冷却した後、引き続いてそのまま直接加熱帯域、具体的にはチューブ型加熱筒などの装置内を走行させて延伸熱処理し、油剤を付与した後に、2000～5000m/分の速度で捲取することで、生産性良く安定した品位の延伸糸を得ることができる。

[0037] 油剤は加熱装置による延伸処理工程通過後に付与する。これにより油剤による延伸断糸が少なくなる。油剤付与方法としてはギャポンプ方式によるオイリングノズルによる付与方法またはオイリングローラーによる付与方法のいずれでもよい。ただし、紡糸速度が高速化するにつれて前者の方式の方が、糸条への斑の無い安定した油剤付与が可能である。油剤の付着量については特に制限はなく、断糸や原糸毛羽の抑制効果が得られ、繊維集合体の製造工程に適した範囲であればよく、適宜調節される。そのうちでも、油剤の付着量を0.3～2.0質量%とすることが高品質のPVB繊維を円滑に得ることができるので好ましく、0.3～1.0質量%とすることがより好ましい。

[0038] そして、上述した一連の工程からなる延伸したPVB繊維を、2000～5000m/分で引き取ることが好ましく、引き取り速度2500～4000m/分であることがより好ましい。PVB繊維の引き取り速度が2500m/分未満の場合は生産性が低下し、また加熱帯域において繊維の延伸が十分に行われなくなり、得られるPVB繊維の機械的物性が低下する。引き取り速度が5000m/分を超えた場合は安定な高速紡糸性が得られにくく、また加熱帯域において繊維の延伸が十分に行われなくなり、得られるPVB繊維の機械的物性が低下する。

[0039] 本発明の好適な実施態様は、上記PVB繊維を含有する繊維集合体である。当該繊維集合体としては、不織布、織物、紙及び編物が例示される。接着層として使用する場合には織物や不織布が好適である。

[0040] 本発明のPVB繊維を含有する繊維集合体、特に織物の目付（坪量）は1

～100 g/m²であることが好ましい。目付が1 g/m²未満であると繊維集合体を熱溶融してガラス繊維層等の相手素材と接着しても接着点が少なく、接着強力が不十分となる。一方、100 g/m²を越えると、加熱して接着する際に熱が伝わりにくく接着強力が弱くなる。より好ましくは5～50 g/m²である。また繊維径は用途に応じて適宜コントロールすればよいが、加工性、繊維の強力、接着性能を考慮すると0.5～40 μmであることが好ましく、さらには3～20 μmであることが好ましい。また、繊維の断面形状は特に制限されない。

[0041] 本発明においては、前記PVB樹脂を240℃未満の紡糸温度にて紡糸して製造された連続繊維である不織布であることも好ましい。紡糸温度が240℃以上である場合、PVBの熱分解が著しく、悪臭の原因物質であるブチルアルデヒドの生成が促進されるため好ましくない。

[0042] 本発明で用いられる不織布の種類は特に限定されない。短繊維を交絡させた不織布を用いることもできるし、連続繊維不織布を用いることもできる。短繊維を交絡させる場合には、ニードルパンチやウォータージェットなどの方法を採用することができる。

[0043] しかしながら、カード工程などにおいてウェブ形成に必要な単繊維の強力を考慮しなくて良いことから、本発明で好適に使用されるのは連続繊維不織布である。連続繊維不織布の形態としてはスパンボンド不織布、メルトブローン不織布等が例示され、特に限定はない。しかしながら、細繊維化が可能であり、しかも溶融押出ししてから直接不織布を製造することの可能なメルトブローン不織布が特に好ましい。

[0044] 以下、メルトブローン不織布を製造する場合について具体的に説明する。メルトブロー法で製造する場合の一例として、紡糸装置は従来公知のメルトブロー装置を用いることができ、紡糸条件としては、紡糸ノズルの孔径は0.2～0.5 mm、単孔吐出量は0.1～1.0 g/分、ノズル長1 mあたりのエア量は5～20 Nm³/min、紡糸温度は170℃以上240℃未満、熱風温度（1次エア温度）は180℃以上250℃未満で行うことが

好ましい。紡糸温度が170℃未満であると繊維化するにはポリマー粘度が高くなりすぎ、加温エアーでの細化が困難となる。一方、240℃以上となるとポリマーの熱分解が著しく、悪臭の原因物質であるブチルアルデヒドの生成が促進される。また、用いるPVBペレットは、その水分率5000質量ppm以下になるまで乾燥しておくことが好ましい。水分率が5000質量ppmよりも大きくなると連続繊維不織布とすることが困難となる。より好ましくは1000質量ppm以下、さらに好ましくは500質量ppm以下である。

[0045] 以下、スパンボンド不織布を製造する場合について具体的に説明する。スパンボンド法で製造する場合の一例として、紡糸装置は従来公知のスパンボンド装置を用いることができ、紡糸条件としては、紡糸ノズルの孔径は0.2～1mm、単孔吐出量は0.1～2.0g/分、延伸エアーは500～5000m/分、紡糸温度は150℃以上240℃未満で行うことが好ましい。紡糸温度が150℃未満であると繊維化するにはポリマー粘度が高くなりすぎ、ノズル圧が高くなり吐出が困難となる。一方、240℃以上となるとポリマーの熱分解が著しく、悪臭の原因物質であるブチルアルデヒドの生成が促進される。また、用いるPVBペレットは、その水分率5000質量ppm以下になるまで乾燥しておくことが好ましい。水分率が5000質量ppmよりも大きくなると連続繊維不織布とすることが困難となる。より好ましくは1000質量ppm以下、さらに好ましくは500質量ppm以下である。

[0046] 本発明の連続繊維不織布として用いられるメルトブローン不織布の目付は1～100g/m²であることが好ましい。目付が1g/m²未満であると不織布を熱溶融してガラス繊維層等の相手素材と接着しても接着点が少なく、接着強度が不十分となる。一方100g/m²を越えると、加熱して接着する際に熱が伝わりにくく接着強度が弱くなる。より好ましくは5～50g/m²である。また繊維径は用途に応じて適宜コントロールすればよいが、加工性、不織布の強度、接着性能を考慮すると0.5～40μmであることが好ま

しく、さらには $3\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0047] 本発明の連続繊維不織布として用いられるスパンボンド不織布の目付は $5\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。目付が $5\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると地合いが粗すぎて、接着強力が低下する。一方、 $200\text{g}/\text{m}^2$ を越えると、加熱して接着する際に熱が伝わりにくく、接着強力が弱くなる。より好ましくは $10\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $20\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ である。スパンボンド不織布中における繊維径は用途に応じて適宜コントロールすればよいが、不織布の強力、接着性能を考慮すると $5\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらには $10\sim 40\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、繊維の断面形状は特に制限されない。

[0048] 本発明では、PVB繊維を含有する繊維集合体を接着層として、積層体、特に内装材用積層体を得ることができる。特に好適な実施態様は、PVB繊維集合体からなる接着層を介して複数の層が接着されてなる積層体である。複数の層の間に前記繊維編物を介して加熱することによってPVB繊維を熔融させ、複数の層を互いに接着させることができる。このとき、加熱と同時に加圧することが好ましい。

[0049] 上記接着層を介して積層される複数の層は特に限定されないが、無機繊維層とそれ以外の層とが、接着層を介して接着されてなることが好適である。これは、PVBが無機繊維に対して良好な接着性を示すからである。ここで用いられる無機繊維層は特に限定されず、炭素繊維層や金属繊維層などを用いることもできるが、汎用性の面からガラス繊維層が好適である。

[0050] 本発明の積層体のさらに好適な実施態様は、前記無機繊維層と発泡体層と表面材層とが、前記接着層を介して接着されてなる積層体である。また、本発明の積層体の特に好適な用途は内装材である。

[0051] 以下、ガラス繊維層と発泡体層と表面材層とが、前記接着層を介して接着されてなる積層体からなる内装材を例として説明する。図1は本発明の代表的な用途である車両用内装材の一例を示す断面図である。

[0052] 内装材10は、発泡体層1の両側にガラス繊維層2、3および表面材層4

、5が積層され、それらが接着一体化されて天井材等所望の製品形状とされたものである。前記各層同士の接着および形状固定は、発泡体層1と隣接するガラス繊維層2、3との間、およびガラス繊維層2、3と表面材層4、5との間に介在する本発明のPVB繊維を含む繊維集合体からなる接着層6の熔融接着によりなされる。内装材10の成形方法は後述するが、表面材層4、5とガラス繊維層2、3との間、およびガラス繊維層2、3と発泡体層1との間に当該繊維集合体を配置積層し、それを熱プレスすることにより得られる。

[0053] ガラス繊維層2、3と発泡体層1との間、あるいはガラス繊維層2、3と表面材層4、5との間に配置積層される本発明のPVB繊維を含む繊維集合体の密度は嵩高性の観点から、 $0.005 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。繊維集合体の密度が小さすぎると形態安定性が悪くなり好ましくない。逆に密度が 0.4 g/cm^3 より大きいと嵩高性が悪く、本発明の目的である吸音性が低下する。より好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ である。

[0054] 上記内装材10において、発泡体層1は内装材10の芯材を構成するシート状のものであり、半硬質あるいは硬質ポリウレタン発泡体等、種々の材質が用いられる。発泡体層1の厚みは目的とする車両用内装材10の種類等によって適宜決定される。

[0055] ガラス繊維層2、3は内装材10の剛性を高めることを目的として、発泡体層1の両面に積層接着される。ガラス繊維層2、3は予めマット状としたもの、あるいは内装材10の製造時に所定繊維長のガラス繊維を堆積させて層状としたもの等が適宜選択使用される。またガラス繊維層2、3の厚み、ガラス繊維の繊維長あるいはガラス繊維層の目付は内装材10の用途や形状によって適宜決定される。

[0056] 表面材層4、5は内装材10の内部保護や装飾性等のために前記ガラス繊維層2、3の外表面に設けられるもので、一方の表面材層5が内装材10の裏側表面を構成し、他方の表面材層4が表側表面を構成する。表面材層4、5には不織布、合成皮革、プラスチックフィルム等の単独からなるもの、あ

るいは発泡体にプラスチックフィルムが積層されたもの等、適宜使用される。勿論、表面材層4と表面材層5は同一の材質にする必要はない。

[0057] 上記したように、ガラス繊維層2、3と発泡体層1との間、あるいはガラス繊維層2、3と表面材層4、5の間を本発明のPVB繊維を含有する繊維集合体からなる接着層6により接着させることにより、界面での剥離が生じにくく、かつ吸音性に優れるものとなる。一方、例えば接着性フィルム等により接着すると通気性に劣り、吸音性能が低下する場合があります好ましくない。

[0058] 本発明のPVB繊維を含む繊維集合体によれば、車両用内装材などの積層体を成形する際の接着工程の簡略化が可能である。そして、接着工程における悪臭の発生を抑制することができる。また、当該接着工程において、省エネルギー（低温・低圧）にて接着可能である。そのため、軽量で吸音性および制振特性に優れた、自動車や鉄道車両、船舶用成形内装材の表皮層あるいはクッション層のバインダーとして好適に用いられる。こうして得られた積層体は、内装材、天井材としての構造体の厚みを確保することができ、剛性、吸音性および耐熱変形性に優れる。

実施例

[0059] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。なお、実施例中の各物性値は以下の測定方法により測定されたものを意味する。

[0060] [織物及び不織布の坪量 (g/m^2)]

J I S P 8 1 2 4 に準じて測定する。

[0061] [織物及び不織布の厚さ (mm)、密度 (g/m^3)]

得られた織物及び不織布を標準環境下（温度 20°C 、相対湿度 65% ）に4時間以上放置した後、PEACOCK Dial-Thickness Gauge H Type（株式会社安田精機製作所製； $\phi 10\text{mm} \times 180\text{g}/\text{cm}^2$ ）にて5ヶ所厚さを測定し、平均値を不織布の厚さとして表す。なお、密度は坪量を厚さで除して算出する。

[0062] [PVBの酸価 (mg KOH/g)]

JIS K6728:1977の規定に基づき測定する。

[0063] [PVBのブチルアルデヒド含有量 (質量ppm)]

測定装置として島津製作所製ヘッドスペースガスクロマトグラフィーGC-14Bを用い、カラムとしてGL Science Inc製TC-1 (内径0.25mm、長さ30m)を用いて測定する。

[0064] [臭気判定]

得られた繊維及び不織布の取扱い時において、それらの臭気を官能試験により確認し、下記の基準にしたがって評価した。

A: 臭気がほとんど感じられなかった。

B: 臭気が少し感じられた。

C: 臭気が感じられた。

[0065] [解舒性]

PVBフィラメントを捲き取った糸巻きから、捲取機を使用し、200m/分の速度で解舒したPVB繊維を捲取る。以下の基準にしたがって解舒性評価を行った。

○; 解舒スピード200m/分で300分間解舒を行ったところ、断糸が発生せず、得られた繊維に毛羽・ループが発生しなかった。解舒性は良好であった。

×; 解舒スピード200m/分で300分間解舒を行ったところ、断糸が1回以上発生し、得られた繊維に毛羽やループが1個以上発生した。解舒性は不良であった。

[0066] [紡糸性判定]

メルトブローン不織布及びспанボンド不織布を製造する際の連続紡糸可能時間を評価した。具体的には、紡糸を開始してから、紡糸ノズルに熱劣化した樹脂(ポリマー塊状物)が発生してノズル汚れや糸切れを起こすまでの時間を測定した。

[0067] [内装材(積層体)の厚さ(mm)、内装材(積層体)の密度(g/m³)]

成形後の内装材（積層体）を標準環境下（温度 20℃、相対湿度 65%）に 4 時間以上放置した後、PEACOCK MODEL PDN12（株式会社安田精機製作所製； $\phi 16\text{ mm} \times 550\text{ g/cm}^2$ ）にて 5ヶ所厚さを測定し、平均値を内装材（積層体）の厚さとして表す。なお、密度は内装材（積層体）の坪量を厚さで除して算出する。

[0068] [剥離強力（接着強力）（N/15mm）]

図 1 に示される成形後の内装材 10 において、積層体を幅 15 mm にカットし、内装材 10（積層体）中の発泡体層 1（ウレタン発泡体）とガラス繊維層 2 との剥離強力をインストロン製 5543 にて、両方のチャックに試料の引裂く箇所の端部を挟み、試験速度 100 mm/min で測定する。

[0069] [曲げ弾性勾配（N/50mm/cm）、最大曲げ荷重（N/50mm）]

成形後の内装材（積層体）試料（幅 50 mm × 長さ 150 mm）をサンプル受け（先端 R5 × 幅 50 mm；ピッチ 100 mm）の上に置き、内装材（積層体）試料の中心（サンプル受けのピッチの中心付近）を、サンプル受けと同様の形のサンプル押え（先端 R5 × 幅 50 mm）によって上方から押え速度 50 mm/min で押えたときのチャートから初期勾配に沿って直線を引き、荷重（N）を読み取り、曲げ弾性勾配とする。また得られたチャートより最大荷重（N）を読み取り、最大曲げ荷重とする。

[0070] [吸音率（%）]

JIS A1405 に準じて、垂直入射法吸音率を測定する。代表値として 1000 Hz と 2000 Hz の時の吸音率の平均値を用いる。

[0071] [実施例 1]

（PVB 粉体の製造）

還流冷却器、温度計およびイカリ型攪拌翼を備えた内容積 2 リットルのガラス製容器に、イオン交換水 1295 g と、ポリビニルアルコール（重合度 300、けん化度 98 モル%）105 g とを仕込み、全体を 95℃ に昇温して PVA を完全に溶解させ、PVA 水溶液（濃度 7.5 質量%）を形成した。形成した PVA 水溶液を、回転速度 120 rpm にて攪拌を続けながら、約

30分かけて10℃まで徐々に冷却した後、当該水溶液に、ブチルアルデヒド58g、および、ブチラール化触媒である酸触媒として濃度20質量%の塩酸90mlとを添加して、PVAのブチラール化を開始した。ブチラール化を150分間行った後、60分かけて全体を50℃まで昇温し、50℃にて120分間保持した後に、室温まで冷却した。冷却によって析出した樹脂をろ過後、イオン交換水（樹脂に対して100倍量のイオン交換水）で洗浄した後、中和のために0.3質量%水酸化ナトリウム溶液を加え、40℃で10時間保持した後、さらに100倍量のイオン交換水で再洗浄し、脱水したのち、40℃、減圧下で18時間乾燥し、ポリビニルブチラールの粉体（水分含有量1.0質量%）を得た。

[0072] (PVBペレットの製造)

溶融押出し機として、ベント部が2つ設けられ、該ベント部内の圧力をホッパー側からそれぞれ0.005及び0.003MPaに減圧した、 $L/D = 54$ の同方向回転2軸型押出し機（東芝機械社製）を用い、これに上記で得られたポリビニルブチラールの粉体を導入した。ダイホールから出てきたストランド状の溶融樹脂を水槽で冷却した後、ペレタイザーでカッティングして、直径1.6mm、長さ1.6mmのペレット状のポリビニルブチラール樹脂（水分含有量0.2質量%）を得た。溶融樹脂の押出し条件は、スクリー回転数300回/分、樹脂速度120kg/時間、樹脂温度200℃であった。

[0073] (PVBペレットの分析)

得られたPVBペレットは、ブチラール化度が68モル%、残存アセチル基（酢酸ビニル単位）の含有率が2モル%、残存水酸基（ビニルアルコール単位）の含有率が30モル%であった。また、ブチルアルデヒドの含有量は3.5質量ppm、酸価は0.09mg KOH/gであった。

[0074] (PVBフィラメントの製造)

上記PVBペレットを使用し、孔数24個の口金を用いて紡糸温度205℃、単孔吐出量1.57g/分で溶融紡出した。紡出直後の糸条に、温度2

0℃、湿度60%の冷却風を0.5m/秒の速度で吹付け、当該糸条を50℃以下にした後、紡糸口金下方1.2mの位置に設置した長さ1.0m、入口ガイド径8mm、出口ガイド径10mm、内径30mmφのチューブヒーター（内温130℃）に導入してチューブヒーター内で延伸した後、チューブヒーターから出てきた糸条にオイリングノズルで給油し2個の引き取りローラーを介して3500m/分の速度で捲取り84T/24fのPVBフィラメントを得た。捲取られた繊維の解舒性を評価した結果を表1に示す。

[0075]（積層体の製造）

上記で得られたPVB繊維を使用し、坪量44.1g/m²、厚さ0.237mmの平織物を得た。得られた織物を図1のように接着層6として使用し、層状に積層させた。このとき発泡体層1には、坪量180g/m²、厚さ6mmのポリエーテル系硬質ウレタン発泡体（株式会社イノアックコーポレーション製）を用い、ガラス繊維層3（日本バイリーン株式会社製）には、坪量100g/m²、厚さ20mmのものをを用いた。また、内装材10の裏面を構成する表面材層5には坪量25g/m²のポリエステル繊維不織布（前田工織株式会社製）を使用し、内装材10の表面を構成する表面材層4には坪量220g/m²のポリエステル繊維不織布（前田工織株式会社製）を用いた。これらを積層し、プレス温度130℃にてプレス時間30秒、圧力0.3kg/cm²のプレス条件にてプレス成形を行い内装材10を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材10の性能測定結果を表1に示す。

[0076] [実施例2]

実施例1と同じPVBペレットを使用して、同じ紡糸温度、同じ紡糸条件によりPVBフィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表1に示す。また得られた繊維を使用して、坪量23.3g/m²、厚さ0.177mmの織物を得た。得られた織物を図1に示す接着層6として使用し、実施例1と同じ層構成及び条件にてプレス成形を行い内装材10を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材10の性能測定結果を

表 1 に示す。

[0077] [実施例 3]

実施例 1 と同じ P V B ペレットを使用して、紡糸温度を 2 0 0 °C に変更した以外は実施例 1 と同様にして P V B フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 3 0 . 2 g / m²、厚さ 0 . 4 4 1 m m の織物を得た。得られた織物を図 1 に示す接着層 6 として、実施例 1 と同じ層構成で積層し、プレス温度 1 4 0 °C、プレス時間 2 5 秒、圧力 0 . 2 k g / c m² のプレス条件にてプレス成形を行い内装材 1 0 を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 1 0 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0078] [実施例 4]

実施例 1 と同じ P V B ペレットを使用して、紡糸温度を 2 3 0 °C に変更した以外は実施例 1 と同様にして P V B フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 2 4 . 0 g / m²、厚さ 0 . 2 4 2 m m の織物を得た。得られた織物を図 1 に示す接着層 6 として、実施例 1 と同じ層構成及び条件にてプレス成形を行い内装材 1 0 を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 1 0 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0079] [実施例 5]

実施例 1 と同じ P V B ペレットを用いて、鞘が P V B であり芯が P P である複合繊維とし、紡糸温度を 2 1 0 °C に変更した以外は実施例 1 と同様にして P V B フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 3 0 . 2 g / m²、厚さ 0 . 4 4 5 m m の織物を得た。得られた織物を図 1 に示す接着層 6 として、実施例 1 と同じ層構成、実施例 3 と同じプレス条件にてプレス成形を行い、内装材 1 0 を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 1 0 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0080] [比較例 1]

実施例 1 において、溶融押出機のベント部内の圧力をホッパー側からそれぞれ 0.02 及び 0.01 MPa（ゲージ圧でそれぞれ 0.08 及び 0.09 MPa）に減圧した以外は実施例 1 と同等にして PVB ペレットを製造した。得られた PVB ペレットは、ブチラール化度が 68 モル%、残存アセチル基（酢酸ビニル単位）の含有率が 2 モル%、残存水酸基（ビニルアルコール単位）の含有率が 30 モル%であった。また、ブチルアルデヒドの含有量は 15 質量 ppm、酸価は 0.31 mg KOH/g であった。こうして得られた PVB ペレットを用いた以外は実施例 1 と同様に PVB フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 23.0 g/m²、厚さ 0.233 mm の織物を得た。得られた織物を図 1 に示す接着層 6 として、実施例 1 と同じ層構成及び条件にてプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0081] [比較例 2]

実施例 1 と同じ PVB ペレットを使用して、紡糸温度を 240℃に変更した以外は実施例 1 と同様に PVB フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 24.5 g/m²、厚さ 0.250 mm の織物を得た。得られた織物を図 1 に示す接着層 6 として、実施例 1 と同じ層構成及び条件にてプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0082] [比較例 3]

比較例 1 と同じ PVB を使用し、紡糸温度 240℃に変更した以外は実施例 1 と同様に PVB フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 31.2 g/m²、厚さ 0.451 mm の織物を得た。得られた織物を図 1 に示す接着層 6 として、実施例 1 と同じ層構成、実施例 3 と同じプレス条件にてプレス成形を行い、内装材 10 を得た。得られた織物のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内

装材 10 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0083] [比較例 4]

ポリプロピレン（株式会社プライムポリマー製）を使用し、紡糸温度 280℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして PP フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 24.0 g/m²、厚さ 0.202 mm の織物を得た。得られた織物を接着層 6 として使用し、実施例 1 と同じ層構成及び条件にてプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られた織物の臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0084] [比較例 5]

ポリエチレン（日本ポリエチレン株式会社製）を使用し、紡糸温度 260℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして PE フィラメントを得た。得られた繊維の解舒性を表 1 に示す。また得られた繊維を使用して、坪量 30.1 g/m²、厚さ 0.231 mm の織物を得た。得られた織物を接着層 6 として使用し、実施例 1 と同じ層構成、実施例 3 と同じプレス条件にてプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られた織物の臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 1 に示す。

[0085]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PVBペレット										
酸価(mgKOH/g)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.31	0.09	0.31	—	—
BA含有量(wtppm)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	15	3.5	15	—	—
長繊維										
組成										
	PVB	PVB	PVB	PVB	PP/PVB	PVB	PVB	PVB	PP	PE
紡糸温度(°C)	205	205	200	230	210	205	240	240	280	260
解舒性	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A
織物										
坪量(g/m ²)	44.1	23.3	30.2	24.0	30.2	23.0	24.5	31.2	24.0	30.1
厚さ(mm)	0.237	0.177	0.441	0.242	0.445	0.233	0.250	0.451	0.202	0.231
BA含有量(wtppm)	5.5	5.7	5.5	15	4.3	29	23	28	0	0
臭気	A	A	A	B	A	C	C	C	A	A
積層条件										
プレス温度(°C)	130	130	140	130	140	130	130	140	130	140
プレス時間(秒)	30	30	25	30	25	30	30	25	30	25
プレス圧力(kgf/cm ²)	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2
積層品										
坪量(g/m ²)	770.1	723.0	745.1	688.5	745.8	686.1	689.5	749.8	689.5	745.2
厚さ(mm)	9.04	8.75	10.71	8.83	10.78	8.72	9.08	11.21	8.91	10.21
接着強度(N/15mm)	0.78	0.71	0.59	0.73	0.66	0.68	0.69	0.61	0.35	0.29
曲げ弾性勾配(N/50mm/cm)	69	61	57	60	62	58	63	58	55	51
最大曲げ荷重(N/50mm)	19.3	18.1	17.5	18.6	18.1	18.4	18.6	17.8	10.7	12.2
吸音率	78	74	69	76	71	71	74	69	58	64

[0086] 表1に示されるとおり、酸価が 0.2 mg KOH/g 以下のPVBペレットを使用し、 240°C 未満の紡糸温度で製造した繊維からなる実施例1～5の織物はブチルアルデヒド含有量が低く、臭気が著しく改善されており、また繊維の解除性も良好であった。該織物を接着層として使用することにより、得られた内装材は低温・低圧のプレス条件下においても、 0.5 N/15 mm 以上の剥離強力（接着強力）を有し、また吸音率も65%以上を確保し、弾性勾配、最大曲げ荷重も優れる値を示した。

[0087] 一方、表1に示されるとおり、酸価が 0.2 mg KOH/g を超えるPVBペレットを使用したか、 240°C 以上の温度で紡糸した比較例1～3は、得られた織物のブチルアルデヒド含有量が高く、臭気が感じられ、解舒性も不良であった。また、ポリプロピレン織物やポリエチレン織物を用いた比較例4及び5は、剥離強力（接着強力）が 0.5 N/15 mm 以下であり、かつ積層体としての剛性が不足し、剥がれ易くなっており、しかも、吸音率が65%以下であり、吸音性の面でも快適性が劣るものであった。

[0088] [実施例6]

実施例1で得られたPVBペレットを使用し、メルトブローン不織布を製造した。直径 0.4 mm のノズル孔が幅 1 m 当たり 1000 個設けられた紡糸ノズルを用い、紡糸温度 205°C 、吐出量 0.5 g/分/孔 で樹脂を押出した。ノズル 1 m 幅当たり、 $12\text{ Nm}^3/\text{min}$ の熱風を吹き付けて延伸した。このようにして、繊維径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、坪量 46.4 g/m^2 、厚さ 0.296 mm のメルトブローン不織布が得られた。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は16時間以上であった。得られたメルトブローン不織布を図1のように接着層6として使用し、実施例1と同様にプレス成形して内装材10を得た。得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材10の性能測定結果を表2に示す。

[0089] [実施例7]

実施例6と同じPVBペレットを使用し、同じ紡糸温度で、坪量 24.5 g/m^2 、厚さ 0.221 mm のメルトブローン不織布を得た。紡糸を開始し

てから塊状物が発生するまでの時間は16時間以上であった。得られたメルトブローン不織布を図1に示す接着層6として使用し、実施例6と同様にプレス成形を行い内装材10を得た。得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材10の性能測定結果を表2に示す。

[0090] [実施例8]

実施例6と同じPVBペレットを使用し、紡糸温度を230に変えて、坪量25.3g/m²、厚さ0.242mmのメルトブローン不織布を得た。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は11時間であった。得られたメルトブローン不織布を図1に示す接着層6として使用し、実施例6と同様にプレス成形を行い内装材10を得た。得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材10の性能測定結果を表2に示す。

[0091] [実施例9]

実施例1において、溶融押出機のベント部内の圧力をホッパー側からそれぞれ0.006及び0.004MPaに減圧した以外は実施例1と同等にしてPVBペレットを製造した。得られたPVBペレットは、ブチラール化度が68モル%、残存アセチル基（酢酸ビニル単位）の含有率が2モル%、残存水酸基（ビニルアルコール単位）の含有率が30モル%であった。また、ブチルアルデヒドの含有量は10質量ppm、酸価は0.16mgKOH/gであった。こうして得られたPVBペレットを用いた以外は実施例6と同様にして、坪量25.3g/m²、厚さ0.242mmのメルトブローン不織布を得た。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は12時間であった。得られたメルトブローン不織布を図1に示す接着層6として使用し、実施例6と同様にプレス成形を行い内装材10を得た。得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材10の性能測定結果を表2に示す。

[0092] [比較例6]

比較例 1 と同じ P V B ペレットを使用した以外は実施例 6 と同様にして、坪量 24.2 g / m²、厚さ 0.233 mm のメルトブローン不織布を得た。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は 6 時間であった。得られたメルトブローン不織布を図 1 に示す接着層 6 として使用し、実施例 6 と同様にプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 2 に示す。

[0093] [比較例 7]

実施例 6 と同じ P V B ペレットを使用して、紡糸温度を 240℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして、坪量 25.8 g / m²、厚さ 0.25 mm のメルトブローン不織布を得た。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は 5 時間であった。得られたメルトブローン不織布を図 1 に示す接着層 6 として使用し、実施例 6 と同様にプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 2 に示す。

[0094] [比較例 8]

共重合ポリプロピレンを使用し、紡糸温度 285℃で、坪量 25.2 g / m²、厚さ 0.253 mm のメルトブローン不織布を得た。得られた不織布を接着層 6 として使用し、実施例 6 と同様にプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られたメルトブローン不織布の臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 2 に示す。

[0095]

[表2]

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例6	比較例7	比較例8
PVBペレット							
酸価(mgKOH/g)	0.09	0.09	0.09	0.16	0.31	0.09	—
BA含有量(wtppm)	3.5	3.5	3.5	10	15	3.5	—
メルトブローン不織布							
組成							
	PVB	PVB	PVB	PVB	PVB	PVB	PP
紡糸温度(°C)	205	205	230	205	205	240	285
塊状物発生時間(時間)	>16	>16	11	12	6	5	—
坪量(g/m ²)	46.4	24.5	25.3	25.3	24.2	25.8	25.2
厚さ(mm)	0.296	0.221	0.242	0.242	0.233	0.250	0.253
BA含有量(wtppm)	5.5	5.7	15	12	29	23	0
臭気	A	A	B	B	C	C	A
積層条件							
プレス温度(°C)	130	130	130	130	130	130	130
プレス時間(秒)	30	30	30	30	30	30	30
プレス圧力(kgf/cm ²)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
積層品							
坪量(g/m ²)	810.6	723.0	724.7	724.7	722.2	725.8	725.8
厚さ(mm)	9.52	9.21	9.29	9.29	9.18	9.56	9.38
接着強力(N/15mm)	0.82	0.75	0.77	0.77	0.72	0.73	0.37
曲げ弾性勾配(N/50mm/cm)	66	58	57	57	55	60	52
最大曲げ荷重(N/50mm)	18.4	17.2	17.7	17.7	17.5	17.7	10.2
吸音率	74	70	72	72	68	70	54

[0096] 表2に示されるとおり、酸価が0.2 mg KOH/g以下のPVBペレットを使用し、240℃未満の紡糸温度で製造した実施例6～9のメルトブローン不織布は、ブチルアルデヒド含有量が低く、臭気が著しく改善されていた。該メルトブローン不織布を接着層として使用することにより得られた積層体は、低温・低圧のプレス条件下においても、優れた力学物性を示し、吸音性にも優れていた。一方、酸価が0.2 mg KOH/gを超えるPVBペレットを使用した比較例6、及び240℃以上の温度で紡糸した比較例7は、得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量が高く、臭気が感じられた。また、ポリプロピレン製の不織布を用いた比較例8の積層体は、力学物性や吸音性が不十分であった。

[0097] [実施例10]

実施例1で得られたPVBペレットを使用し、スパンボンド不織布を製造した。直径0.4 mmのノズル孔が幅1 m当たり1000個設けられた紡糸ノズルを用い、紡糸温度200℃、吐出量1.0 g/分/孔で樹脂を押出しドラフト延伸させた。このようにして、繊維径15 μm、坪量30.0 g/m²、厚さ0.441 mmのスパンボンド不織布が得られた。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は16時間以上であった。得られたスパンボンド不織布を図1に示す接着層6として、実施例6と同じ層構成で積層し、プレス温度140℃、プレス時間25秒、圧力0.2 kg/cm²のプレス条件にてプレス成形を行い内装材10を得た。得られたスパンボンド不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材10の性能測定結果を表3に示す。

[0098] [実施例11]

実施例1と同じPVBペレットを用いて、鞘がPVBであり芯がPPである複合繊維とし、紡糸温度210℃に変更した以外は実施例10と同様にし、坪量30.2 g/m²、厚さ0.445 mmのスパンボンド不織布を得た。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は16時間以上であった。得られたスパンボンド不織布を図1に示す接着層6として、実施例10と

同様にプレス成形を行い、内装材 10 を得た。得られたスパンボンド不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 3 に示す。

[0099] [比較例 9]

実施例 1 と同じ PVB ペレットを使用して、紡糸温度を 240℃に変更した以外は実施例 10 と同様にして、坪量 31.2 g/m²、厚さ 0.451 mm のスパンボンド不織布を得た。紡糸を開始してから塊状物が発生するまでの時間は 2 時間であった。得られたスパンボンド不織布を図 1 に示す接着層 6 として使用し、実施例 10 と同様にプレス成形を行い内装材 10 を得た。得られたスパンボンド不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 3 に示す。

[0100] [比較例 10]

接着層 6 に変性ポリエステル繊維からなる、坪量 30.0 g/m²、厚さ 0.230 mm の蜘蛛の巣状スパンボンド不織布（東洋紡績株式会社製「ダイナック G0030」）を使用し、実施例 10 と同一組成、実施例 11 と同一プレス条件にてプレス成形を行い、内装材 10 を得た。得られたスパンボンド不織布のブチルアルデヒド含有量および臭気判定結果と内装材 10 の性能測定結果を表 3 に示す。

[0101]

[表3]

	実施例10	実施例11	比較例9	比較例10
PVBペレット				
酸価(mgKOH/g)	0.09	0.09	0.31	—
BA含有量(wtppm)	3.5	3.5	15	—
スパンボンド不織布				
組成	PVB	PP/PVB	PVB	変性PES
紡糸温度(°C)	200	210	240	—
塊状物発生時間(時間)	>16	>16	2	—
坪量(g/m ²)	30.0	30.2	31.2	30.0
厚さ(mm)	0.441	0.445	0.451	0.230
BA含有量(wtppm)	5.5	4.3	28	0
臭気	A	A	C	A
積層条件				
プレス温度(°C)	140	140	140	140
プレス時間(秒)	25	25	25	25
プレス圧力(kgf/cm ²)	0.2	0.2	0.2	0.2
積層品				
坪量(g/m ²)	745.0	745.8	749.8	745.0
厚さ(mm)	10.71	10.78	11.21	10.21
接着強力(N/15mm)	0.59	0.66	0.61	0.29
曲げ弾性勾配(N/50mm/cm)	57	62	58	51
最大曲げ荷重(N/50mm)	17.5	18.1	17.8	12.2
吸音率	69	71	69	64

[0102] 表3に示されるとおり、酸価が0.2 mg KOH/g以下のPVBペレットを使用し、240℃未満の紡糸温度で製造した実施例10及び11のスパンボンド不織布は、ブチルアルデヒド含有量が低く、臭気が著しく改善されていた。該スパンボンド不織布を接着層として使用することにより得られた積層体は、低温・低圧のプレス条件下においても、優れた力学物性を示し、吸音性にも優れていた。一方、酸価が0.2 mg KOH/gを超えるPVBペレットを240℃以上の温度で紡糸した比較例9は、得られたメルトブローン不織布のブチルアルデヒド含有量が高く、臭気が感じられた。また、ポリエステル製不織布を用いた比較例10の積層体は力学物性や吸音性が不十分であった。

符号の説明

- [0103] 1 発泡体層
2、3 ガラス繊維層

4、5 表面材層

6 接着層

請求の範囲

- [請求項1] ブチラール化度が50～90質量%であり、かつブチルアルデヒドの含有量が20質量ppm以下であるポリビニルブチラールを含む繊維。
- [請求項2] ポリビニルブチラールのみからなる単独繊維、ポリビニルブチラールを成分の一つとして含む複合繊維、又はポリビニルブチラールを成分の一つとして含む混合繊維である請求項1に記載の繊維。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の繊維を含有する繊維集合体。
- [請求項4] 不織布、織物、紙又は編物である請求項3に記載の繊維集合体。
- [請求項5] 請求項3又は4に記載の繊維集合体からなる接着層を介して複数の層が接着されてなる積層体。
- [請求項6] 無機繊維層とそれ以外の層とが、前記接着層を介して接着されてなる請求項5に記載の積層体。
- [請求項7] 前記無機繊維層が、ガラス繊維層である請求項6に記載の積層体。
- [請求項8] 前記無機繊維層と発泡体層と表面材層とが、前記接着層を介して接着されてなる請求項6又は7に記載の積層体。
- [請求項9] 請求項5～8のいずれか記載の積層体からなる内装材。
- [請求項10] ブチラール化度が50～90質量%であり、150℃、2.16kgfにおけるMFRが0.5～45g/10分であり、かつ酸価が0.2mgKOH/g以下であるポリビニルブチラールからなるペレットを用い、240℃未満の温度で熔融紡糸することを特徴とする請求項1又は2に記載の繊維の製造方法。
- [請求項11] ブチルアルデヒドの含有量が10質量ppm以下である前記ペレットを用い、熔融紡糸する請求項10に記載の製造方法。
- [請求項12] 含水率が5質量%以下のポリビニルブチラール粉末を押出機に投入し、少なくとも一つのベントを用いて0.008MPa以下の圧力に減圧して脱揮しながら、220℃以下の温度で熔融混練してペレットを得てから、当該ペレットを用いて熔融紡糸する請求項10又は11

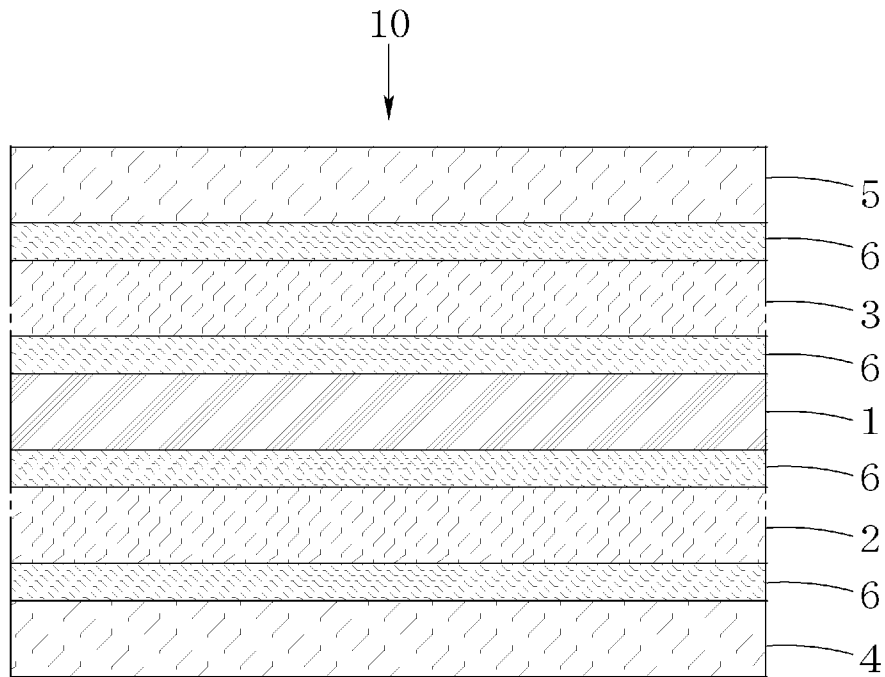
に記載の製造方法。

[請求項13] 前記繊維が長繊維であり、熔融紡糸する際の捲き取り速度が2000～5000m／分である請求項10～12のいずれかに記載の製造方法。

[請求項14] 熔融紡出した繊維を一旦ガラス転移点以下の温度に冷却してから、引き続きそのまま加熱して延伸した後に油剤を付与してから捲き取る請求項13に記載の製造方法。

[請求項15] 熔融紡出した繊維を一旦ガラス転移点以下の温度に冷却するに際し、温度が20～30℃で相対湿度が20～60%の冷却風を0.4～1.0m／秒の速度で吹き付ける請求項14に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D04H3/007(2012.01)i, B32B5/24(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B60R13/02(2006.01)n

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)

D04H1/00-18/04, B32B1/00-43/00, B60R13/01, B60R13/02-13/04, B60R13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/101175 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraphs [0017] to [0020], [0033] & US 2009/0068914 A1 claims 1 to 11; paragraphs [0022] to [0025], [0038]	1-15
Y	JP 2001-323172 A (Asahi Kasei Corp.), 20 November 2001 (20.11.2001), paragraphs [0001], [0056] (Family: none)	1-15
Y	JP 11-151771 A (Nagoya Oilchemical Co., Ltd.), 08 June 1999 (08.06.1999), paragraphs [0005], [0039] (Family: none)	1-15

☒ 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 application or patent 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
02 June, 2014 (02.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/123150 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims; paragraphs [0013], [0025], [0027], [0028], [0034] to [0036], [0043] to [0066] & US 2010/0104866 A1 claims 1 to 7; paragraphs [0013], [0025], [0027], [0028], [0034] to [0036], [0043] to [0080]	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D04H3/007(2012.01)i, B32B5/24(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B60R13/02(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. D04H1/00-18/04, B32B1/00-43/00, B60R13/01, B60R13/02-13/04, B60R13/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

Thomson Innovation

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 請求項の番号
Y	WO 2006/101175 A1（株式会社クラレ）2006.09.28, 請求の範囲、[0017] - [0020]、[0033] & US 2009/0068914 A1, claims 1-11, [0022]-[0025], [0038]	1 - 15
Y	JP 2001-323172 A（旭化成株式会社）2001.11.20, 【0001】、【0056】 （ファミリーなし）	1 - 15

☒ 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

0 2 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

長谷川 大輔

4 S

4 7 7 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 11-151771 A (名古屋油化株式会社) 1999. 06. 08, 【0005】、【0039】 (ファミリーなし)	1 - 15
Y	WO 2008/123150 A1 (株式会社クラレ) 2008. 10. 16, 請求の範囲、[0013]、[0025]、[0027]、[0028]、 [0034] - [0036]、[0043] - [0066] & US 2010/0104866 A1, claims 1-7, [0013], [0025], [0027], [0028], [0034]-[0036], [0043]-[0080]	1 - 15