

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 24 日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/111283 A1

(51) 国際特許分類: **D01F 6/48, A41G 3/00**

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006627

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 17 日 (17.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008455 東京都千代田区有楽町一丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金岡 正道 (KANAOKA, Masamichi) [JP/JP]; 〒2478510 神奈川県鎌倉市台 2 丁目 1 3 番 1 号 電気化学工業株式会社内 Kanagawa (JP). 櫻井 暁 (SAKURAI, Akira) [JP/JP]; 〒2478510 神奈川県鎌倉市台 2 丁目 1 3 番 1 号 電気化学工業株式会社内 Kanagawa (JP). 堀端 篤 (HORIATA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2478510 神奈川県鎌倉市台 2 丁目 1 3 番 1 号 電気化学工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 瀧野 秀雄, 外 (TAKINO, Hideo et al.); 〒1500013 東京都渋谷区恵比寿 2 丁目 3 番 1 3 号 広尾 S K ビル 4 F Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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。

(54) Title: POLYVINYL CHLORIDE FIBER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ARTIFICIAL HAIR

(54) 発明の名称: ポリ塩化ビニル繊維及びその製造方法並びに人工毛髪

(57) Abstract: A polyvinyl chloride fiber made of a resin composition comprising 100 parts by mass of a polyvinyl chloride resin and 1 to 20 parts by mass of a maleimide copolymer. The maleimide copolymer preferably is one obtained by copolymerizing 15 to 70 parts by mass of an aromatic vinyl monomer with 30 to 85 parts by mass of an unsaturated dicarboximide derivative, wherein the aromatic vinyl monomer preferably is styrene and the unsaturated dicarboximide derivative preferably is N-phenylmaleimide. The unsaturated dicarboxylic anhydride preferably is maleic anhydride. This polyvinyl chloride fiber is preferably used as an artificial hair.

(57) 要約: ポリ塩化ビニル樹脂 100 質量部とマレイミド共重合体 1~20 質量部とを有する樹脂組成物から構成されているポリ塩化ビニル繊維とする。前記マレイミド共重合体は、好ましくは、芳香族ビニル単量体 15~70 質量部と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体 30~85 質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体であるが、ここで用いられる芳香族ビニル単量体は、好ましくは、スチレンであり、不飽和ジカルボン酸イミド誘導体は、好ましくは、N-フェニルマレイミドであり、そして、不飽和ジカルボン酸無水物は、好ましくは、無水マレイン酸である。このようなポリ塩化ビニル繊維は、好ましくは、人工毛髪とされる。

WO 2005/111283 A1

明 細 書

ポリ塩化ビニル繊維及びその製造方法並びに人工毛髪

技術分野

- [0001] 本発明は、ウィッグ、ヘアピース、ブレード、エクステンションヘアー等の頭髮装飾用の人工毛髪、防虫網、及び、ブラシにおいて用いられるポリ塩化ビニル繊維及びその製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 本発明者らは、ポリ塩化ビニル系樹脂100質量部と、塩素含有率57.0～62.0%且つ平均重合度550～750の塩素化ポリ塩化ビニル樹脂5～20重量部と、塩素含有率65.0～67.0%且つ平均重合度550～750の塩素化ポリ塩化ビニル樹脂5～30重量部を有する樹脂組成物からなるポリ塩化ビニル繊維(特許文献1を参照。)を提案した。

特許文献1:特開2003-193329号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] しかし、前記ポリ塩化ビニル繊維の製造においては、耐熱性を発現させるために添加する二種の塩素化ポリ塩化ビニル樹脂の添加量が多くなると、前記樹脂組成物の熔融粘度が高くなって、紡糸性が低下するという問題があった。
- [0004] 本発明は、かかる問題を解決することを目的としている。
- [0005] 即ち、本発明は、熔融紡糸時における紡糸性を良好に維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維及びその製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0006] 請求項1に記載された発明は、ポリ塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1～20質量部とを有する樹脂組成物から構成されていることを特徴とするポリ塩化ビニル繊維である。
- [0007] 請求項2に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、前記マレイミ

ド共重合体が、芳香族ビニル単量体15〜70質量部と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体30〜85質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体であることを特徴とするものである。

[0008] 請求項3に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、前記マレイミド共重合体が、芳香族ビニル単量体15〜70質量部と、不飽和ジカルボン酸イミド誘導体30〜85質量部と、不飽和ジカルボン酸無水物0.1〜25質量部と、これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体であることを特徴とするものである。

[0009] 請求項4に記載された発明は、請求項2又は3に記載された発明において、前記芳香族ビニル単量体が、スチレンであることを特徴とするものである。

[0010] 請求項5に記載された発明は、請求項2〜4のいずれか1項に記載された発明において、前記不飽和ジカルボン酸イミド誘導体が、N-フェニルマレイミドであることを特徴とするものである。

[0011] 請求項6に記載された発明は、請求項3〜5のいずれか1項に記載された発明において、前記不飽和ジカルボン酸無水物が、無水マレイン酸であることを特徴とするものである。

[0012] 請求項7に記載された発明は、請求項1〜6のいずれか1項に記載された発明において、前記マレイミド共重合体の質量平均分子量が、60000〜140000であることを特徴とするものである。

[0013] 請求項8に記載された発明は、ポリ塩化ビニル樹脂100質量部と、マレイミド共重合体1〜20質量部と、ビニル共重合体1〜30質量部とを有する樹脂組成物から構成されているポリ塩化ビニル繊維において、該ビニル共重合体が、芳香族ビニル単量体40〜90質量部とシアン化ビニル単量体10〜60質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であることを特徴とするポリ塩化ビニル繊維である。

[0014] 請求項9に記載された発明は、請求項8に記載された発明において、前記ビニル共重合体が、芳香族ビニル単量体40〜90質量部と、シアン化ビニル単量体10〜60質量部と、これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であることを特徴とするものである。

。

[0015] 請求項10に記載された発明は、請求項8又は9に記載された発明において、前記芳香族ビニル単量体が、スチレンであることを特徴とするものである。

[0016] 請求項11に記載された発明は、請求項8～10のいずれかに記載された発明において、前記シアン化ビニル単量体が、アクリロニトリルであることを特徴とするものである。

[0017] 請求項12に記載された発明は、請求項8～11のいずれかに記載された発明において、前記ビニル共重合体が、スチレン75～90質量部とアクリロニトリル10～25質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であることを特徴とするものである。

[0018] 請求項13に記載された発明は、請求項8～12のいずれかに記載された発明において、前記ビニル共重合体の質量平均分子量が、50000～110000であることを特徴とするものである。

[0019] 請求項14に記載された発明は、ポリ塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1～20質量部とを有してなる樹脂組成物を溶融紡糸することを特徴とするものである。

[0020] 請求項15に記載された発明は、請求項1～13のいずれか記載のポリ塩化ビニル繊維で構成されていることを特徴とする人工毛髪である。

発明の効果

[0021] 請求項1～7, 14に記載された発明によれば、ポリ塩化ビニル繊維がポリ塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1～20質量部とを有する樹脂組成物から構成されているので、その溶融紡糸時における紡糸性を良好に維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とすることができる。

[0022] 請求項8～13に記載された発明によれば、ポリ塩化ビニル樹脂100質量部と、マレイミド共重合体1～20質量部と、ビニル共重合体1～30質量部とを有する樹脂組成物から構成されているポリ塩化ビニル繊維において、該ビニル共重合体が、芳香族ビニル単量体40～90質量部とシアン化ビニル単量体10～60質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であるので、前記ポリ塩化ビニル樹脂とマレイミド共重合体

とビニル共重合体との相溶性がさらに向上してガラス転位温度が下がり、そのために、流動性が向上し、よって、押出安定性、即ち、紡糸性が向上して、熔融紡糸時における紡糸性を維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とすることができる。

- [0023] 請求項8〜13に記載された発明によれば、請求項1〜13のいずれか記載のポリ塩化ビニル繊維で構成されているので、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮の少ない人工毛髪とすることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0024] 本発明のポリ塩化ビニル繊維は、ポリ塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1〜20質量部とを有する樹脂組成物からなる。このように、ポリ塩化ビニル繊維がポリ塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1〜20質量部とを有する樹脂組成物からなっていると、熔融紡糸時における紡糸性を維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とすることができる。
- [0025] 本発明におけるポリ塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル単独重合体、塩素化塩化ビニル重合体、塩化ビニルと塩化ビニル以外の他のモノマーとの共重合体、又は、これらを2種以上混合したものである。前記「塩化ビニル以外の他のモノマー」は、例えば、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル、ビニリデンクロライド、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、及び、マレイン酸エステルがあるが、本発明の目的に反しないかぎり、これら以外のモノマーであってもかまわない。本発明におけるポリ塩化ビニル樹脂の平均重合度は、好ましくは、600〜1300である。平均重合度が600未満であると、熔融粘度が低下して紡糸性が悪くなることとなり、また、平均重合度が1300を越えると、熔融粘度が上昇するので、紡糸温度を高くする必要があり、そのために、塩化ビニル繊維に着色が発生することとなる。
- [0026] 本発明におけるマレイミド共重合体は、熔融紡糸時における紡糸性を維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とするために、ポリ塩化ビニル樹脂に配合されるが、そのポリ塩化ビニル樹脂100質量部に対するマレイミド共重合体の配合量は、好ましくは、1〜20質量部であり、さ

らに好ましくは、3〜15質量部である。マレイミド共重合体は、その配合量が1質量部未満であると、ポリ塩化ビニル繊維の熱収縮を低下させることができなくなり、また、その配合量が20質量部を越えると、紡糸性が悪くなることとなる。

[0027] 前記マレイミド共重合体は、好ましくは、芳香族ビニル単量体15〜70質量部と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体30〜85質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体である。前記マレイミド共重合体は、その不飽和ジカルボン酸イミド誘導体が30質量部未満であると、塩化ビニル樹脂との熔融混合時において相溶性が低下するので、押出安定性が悪くなり、また、その不飽和ジカルボン酸イミド誘導体が85質量部を越えると、ポリ塩化ビニル繊維の熱収縮を低下させることができなくなる。よって、本発明のように、マレイミド共重合体が芳香族ビニル単量体15〜70質量部と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体30〜85質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体であると、前記ポリ塩化ビニル樹脂とマレイミド共重合体との相溶性をさらに向上し、しかも、耐熱性効果が向上し、それらのために、熔融紡糸時における紡糸性を維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とすることができる。

[0028] 本発明における前記マレイミド共重合体は、さらに好ましくは、芳香族ビニル単量体15〜70質量部と、不飽和ジカルボン酸イミド誘導体30〜85質量部と、不飽和ジカルボン酸無水物0.1〜25質量部と、これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体である。前記不飽和ジカルボン酸無水物は、その添加量が0.1質量部未満でであると、前記ポリ塩化ビニル樹脂とマレイミド共重合体との相溶性が低下するので、押出安定性を維持できなくなり、また、その添加量が25質量部を越えると、耐熱付与効果をさらに向上させることができなくなる。よって、本発明のように、ビニル共重合体に前記「これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部」を重合含有させると、耐熱付与効果を維持しながら前記ポリ塩化ビニル樹脂とマレイミド共重合体との相溶性をさらに向上させることができるので、熔融紡糸時における紡糸性を維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とすることができる。

- [0029] 本発明における芳香族ビニル単量体は、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、及び、その置換体から選ばれる芳香族ビニル単量体であが、好ましくは、反応によって増える分子量の数値制御が容易となるスチレンである。また、本発明における芳香族ビニル単量体は、本発明の目的に反しないかぎり、ここ挙げた芳香族ビニル単量体以外の芳香族ビニル単量体であつてもかまわない。
- [0030] 本発明における不飽和ジカルボン酸イミド誘導体は、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、及び、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドから選ばれる芳香族ビニル単量体であるが、好ましくは、耐熱性の高い*N*-フェニルマレイミドである。また、本発明における不飽和ジカルボン酸イミド誘導体は、本発明の目的に反しないかぎり、ここ挙げた不飽和ジカルボン酸イミド誘導体以外の不飽和ジカルボン酸イミド誘導体であつてもかまわない。
- [0031] 本発明における不飽和ジカルボン酸無水物は、マレイン酸、イコタン酸、シトラコン酸、及び、アコニット酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物であるが、好ましくは、反応によって増える分子量の数値制御が容易となるマレイン酸無水物である。また、本発明における不飽和ジカルボン酸無水物は、本発明の目的に反しないかぎり、ここ挙げた不飽和ジカルボン酸無水物以外の不飽和ジカルボン酸無水物であつてもかまわない。
- [0032] 本発明におけるビニル単量体は、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、アクリル酸、及び、メタクリル酸等のビニルカルボン酸である。
- [0033] そして、本発明におけるマレイミド共重合体の質量平均分子量は、好ましくは、60000〜140000であるが、さらに好ましくは、80000〜120000である。マレイミド共重合体の重量平均分子量が60000未満又は140000を越えると、ポリ塩化ビニルとの相溶性が低下するので、紡糸性が悪くなる。
- [0034] また、本発明のポリ塩化ビニル繊維は、ポリ塩化ビニル樹脂100質量部と、マレイミド共重合体1〜20質量部と、ビニル共重合体1〜30質量部とを有する樹脂組成物か

ら構成されており、そして、そのビニル共重合体は、芳香族ビニル単量体40〜90質量部とシアニ化ビニル単量体10〜60質量部とを共重合させて得たビニル共重合体からなる。このように、ポリ塩化ビニル樹脂100質量部と、マレイミド共重合体1〜20質量部と、ビニル共重合体1〜30質量部とを有する樹脂組成物から構成されているポリ塩化ビニル繊維において、該ビニル共重合体が、芳香族ビニル単量体40〜90質量部とシアニ化ビニル単量体10〜60質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であると、前記ポリ塩化ビニル樹脂とマレイミド共重合体とビニル共重合体との相溶性がさらに向上してガラス転位温度が下がり、そのために、流動性が向上し、よって、押出安定性、即ち、紡糸性が向上するので、熔融紡糸時における紡糸性を維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とすることができる。

[0035] 前記ビニル共重合体の含有量は、好ましくは、1〜30質量部であるが、さらに好ましくは、5〜25質量部である。前記ビニル共重合体の含有量が1質量部未満又は30質量部を越えると紡糸性が悪くなる。

[0036] 本発明におけるビニル共重合体は、好ましくは、芳香族ビニル単量体40〜90質量部と、シアニ化ビニル単量体10〜60質量部と、これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部とを共重合させて得たビニル共重合体である。このように、ビニル共重合体に前記「これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部」を重合含有させると、耐熱付与効果を維持しながら前記ポリ塩化ビニル樹脂とマレイミド共重合体との相溶性をさらに向上させることができるので、熔融紡糸時における紡糸性を維持しつつ、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないポリ塩化ビニル繊維とすることができる。

[0037] 前記芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン及びその置換体から選ばれる芳香族ビニル単量体だが、好ましくは、スチレンである。前記スチレンは、紡糸時の樹脂圧の調整が容易であること、スクリー負荷を下げるができること、長時間のロングラン性を確保することができること、等の利点を有している。

また、前記芳香族ビニル単量体は、本発明の目的に反しないかぎり、ここ挙げた芳香族ビニル単量体以外の芳香族ビニル単量体であってもかまわない。

- [0038] 前記シアン化ビニル単量体は、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロロアクリロニトリルら選ばれるシアン化ビニル単量体だが、好ましくは、アクリロニトリルである。前記アクリロニトリルは、紡糸時の樹脂圧の調整が容易であること、スクリー負荷を下げるができること、長時間のロングラン性を確保することができること、等の利点を有している。
- [0039] 前記ビニル単量体は、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートのアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートのメタクリル酸エステル、アクリル酸、及び、メタクリル酸から選ばれるビニルカルボン酸である。
- [0040] 前記ビニル共重合体は、好ましくは、スチレン75〜90質量部とアクリロニトリル10〜25質量部とを共重合させて得たビニル共重合体である。このように、前記ビニル共重合体に「アクリロニトリル10〜25質量部」を重合含有させると、紡糸性が良好となる。
- [0041] そして、前記ビニル共重合体の質量平均分子量は、好ましくは、50000〜110000、さらに好ましくは、60000〜100000である。このように、前記ビニル共重合体の質量平均分子量が50000〜110000であると、塩化ビニル重合体とマレイミド共重合体との相溶性がさらに向上する。
- [0042] 本発明のポリ塩化ビニル繊維は、塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1〜20質量部とを有してなる樹脂組成物を溶融紡糸することにより製造されるが、具体的には、(A)塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1〜20質量部とを有してなる樹脂組成物をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等の混合機で混合する工程、(B)前記混合した樹脂組成物を単軸押出機、異方向二軸押出機、コニカル二軸押出機等の溶融押出機で溶融紡糸して繊維とする工程、(C)前記溶融紡糸した繊維を延伸する工程、そして、(D)前記延伸した繊維に熱弛緩処理を施す工程、を順次経て製造される。本発明のポリ塩化ビニル繊維の製造においては、本発明の目的に反しない限り、塩化ビニル樹脂組成物に使用可能な公知の添加剤を配合することができる。これらの添加剤は、例えば、滑剤、熱安定剤、加工助剤、強化剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、充填剤、難燃剤、顔料、初期着色改善剤、

導電性付与剤、表面処理剤、光安定剤、及び、香料である。

[0043] 本発明の人工毛髪は、請求項1〜13のいずれか記載のポリ塩化ビニル繊維で構成される。このように、本発明の人工毛髪は、請求項1〜13のいずれか記載のポリ塩化ビニル繊維で構成されているので、100℃以上の熱を加えて二次加工処理を施しても熱収縮が少ないものとなる。

[0044] (実施例1)

(a)ポリ塩化ビニル樹脂(大洋塩ビ株式会社製、TH-1000)100質量部、マレイミド共重合体(電気化学工業株式会社製、AX-40(参考例1を参照。))10質量部、ハイドロタルサイト熱安定剤及びCa-Zn金属石鹸熱安定剤にポリエチレンワックス及び特殊脂肪酸エステル(滑剤)をパック化して得た複合安定剤・滑剤(日産化学工業株式会社製、CP-410A)8質量部、並びに、亜リン酸エステル熱安定剤(旭電化工業株式会社製、アデカスタブ1500)1質量部を有してなる樹脂組成物をヘンシェルミキサーで混合する工程、(b)前記混合した樹脂組成物をノズル断面積 0.06mm^2 、孔数120、及び、金型温度180℃の紡糸金型から押出量10Kg/時間で熔融紡糸して150デシテックスの繊維とする工程、(c)前記熔融紡糸した繊維を100℃の空気雰囲気下で300%に延伸して50デシテックスの繊維とする工程、そして、(d)前記延伸した繊維に120℃の空気雰囲気下で繊維全長が処理前の75%の長さに収縮するまで熱弛緩処理を施す工程、を順次経て平均繊維度66.7デシテックスのポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0045] (参考例1)

スチレン10.0kg、メチルエチルケトン15.0kg、及び、 α -メチルスチレンダイマー14gを攪拌機付きのオートクレーブに仕込み、オートクレーブの内部を窒素ガスで置換した後、オートクレーブの内部の温度を80℃に昇温し、この状態に維持したオートクレーブ中に無水マレイン酸6.2kgとベンゾイルパーオキサイド40gとをメチルエチルケトン9.0kgに溶解した溶液を8時間かけて連続的に添加し、続いて、オートクレーブの温度を80℃とした状態で3時間保持してマレイミド共重合溶液を得た。そして、このマレイミド共重合溶液にアニリン5.8kg、及び、トリエチルアミン0.1kgを加えて140℃で7時間反応させた後、この反応液をベント付き二軸押出機に供給し、そこで

脱気して平均分子量100000のマレイミド共重合体とした。

[0046] (実施例2)

実施例1の(a)工程における樹脂組成物にアクリロニトリル割合30質量%のビニル共重合体(参考例2を参照。)20質量部をさらに添加した以外は、実施例1と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0047] (参考例2)

純水50kg、過硫酸カリウム83g、第三リン酸カルシウム400g、t-ドデシルメルカプタン400g、スチレン40kg、アクリロニトリル16kg及びベンゾイルパーオキシド105gを攪拌機付きオートクレーブに仕込み、オートクレーブの内部を窒素ガスで置換した後、オートクレーブの内部の温度を100℃に昇温してオートクレーブ中にスチレン5.3kgを2時間かけて添加し、続いて、オートクレーブの内部の温度を103℃に昇温してオートクレーブ中にスチレン8kgを3時間かけて添加した。そして、オートクレーブの内部の温度を110℃に昇温し、この状態で1時間重合させた後、オートクレーブの内部の温度を120℃に昇温し、この状態で1時間重合させて重合を完了させた。この重合を完了させた重合液を冷却し、ここに塩酸を加えて中和した後、この中和した重合液を脱水、乾燥して平均分子量80000のビニル重合体を得た。

[0048] (実施例3)

ビニル共重合体中のアクリロニトリル量を15質量部(即ち、参考例2のにおけるアクリロニトリル量を9.4kg)にしてアクリロニトリル割合が15質量%のビニル共重合体とした以外は、実施例2と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0049] (比較例1)

実施例1の(a)工程の樹脂組成物におけるマレイミド共重合体の配合量を0.5質量部とした以外は、実施例1と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0050] (比較例2)

実施例1の(a)工程の樹脂組成物におけるマレイミド共重合体の配合量を30質量部とした以外は、実施例1と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0051] (比較例3)

実施例1の(a)工程の樹脂組成物におけるマレイミド共重合体の重量平均分子量

を40000とした以外は、実施例1と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0052] (比較例4)

実施例1の(a)工程の樹脂組成物におけるマレイミド共重合体の重量平均分子量を160000とした以外は、実施例1と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0053] (比較例5)

アクリロニトリル割合20質量%のビニル共重合体の配合量を60質量部とした以外は、実施例2と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0054] (比較例6)

ビニル共重合体のアクリロニトリル割合を5質量%とした以外は、実施例3と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0055] (比較例7)

ビニル共重合体のアクリロニトリル割合を40質量%とした以外は、実施例3と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0056] (比較例8)

ビニル共重合体の重量平均分子量を30000とした以外は、実施例3と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0057] (比較例9)

ビニル共重合体の重量平均分子量を130000とした以外は、実施例3と同様にしてポリ塩化ビニル繊維を得た。

[0058] 以上、実施例1〜3及び比較例1〜9で得たポリ塩化ビニル繊維を次の方法で評価した。

[0059] (1)熱収縮性

熱収縮性は、試験体を熱処理した際に発生する熱収縮率を測定して評価した。即ち、前記熱収縮率は、長さ100mmに調整したポリ塩化ビニル繊維の試験体12本を100℃のギアオープン中で15分間放置し、その放置前後における試験体の長さの比((放置前の長さ-放置後の長さ)/放置前の長さ)を算出したものであって、12本のうち、最大値、最小値を排除した中間値10本の平均値を算出して得たものである。

[0060] 評価基準は、

○:熱収縮率が5%未満のもの

×:熱収縮率が5%以上もの

とした。

[0061] (2) 紡糸性

紡糸性は、樹脂組成物を熔融紡糸する際の紡糸性により評価した。即ち、前記紡糸性の試験は、紡糸金型から同時に120本の繊維状体を90分間(測定時間30分間×測定回数3回)押出成形した際の糸切れ(熔融押出中に、数本の繊維状体が途切れる現象)発生回数を測定することにより行った。

[0062] 評価基準は、

○:糸切れ発生回数0回

△:糸切れ発生回数1回

×:糸切れが2回以上発生

とした。

[0063] (3) ロングラン安定性

ロングラン安定性は、連続紡糸した際に長時間(24時間以上)安定した状態で紡糸を行える目安を押出機の樹脂圧によって評価した。

[0064] 評価基準は、

○:押出機の樹脂圧が30MPa以下

△:押出機の樹脂圧が30～40MPa

×:押出機の樹脂圧が40MPa以上

とした。

[0065] 評価結果は、次の表1に示される。

[0066] [表1]

		実施例			比較例								
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
評価	熱収縮性	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	紡糸性	△	○	○	○	×	×	×	×	△	△	×	×
	ロングラン安定性	△	△	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×

表1より、本発明の各実施例で得られた繊維は、熱収縮性、紡糸性、及び、ロングラン安定性のいずれも使用可能レベル(○又は△)であり、特に、実施例3は、各評価項目で最も良好なレベル(○)であることがわかる。それに対し、比較例1〜9の繊維は、なんらかの問題があることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0067] 本発明のポリ塩化ビニル繊維は、人工毛髪、防虫網、ブラシ等において用いられるが、好適には、頭髮装飾用の人工毛髪、又は、ドールヘアー用の人工毛髪として用いられる。
- [0068] 本発明の人工毛髪は、例えば、これを束ね、整えることによって、かつら、ヘアピース、ブレード、エクステンションヘアー、アクセサリヘアーとされる。

請求の範囲

- [1] ポリ塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1〜20質量部とを有する樹脂組成物から構成されていることを特徴とするポリ塩化ビニル繊維。
- [2] 前記マレイミド共重合体が、芳香族ビニル単量体15〜70質量部と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体30〜85質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [3] 前記マレイミド共重合体が、芳香族ビニル単量体15〜70質量部と、不飽和ジカルボン酸イミド誘導体30〜85質量部と、不飽和ジカルボン酸無水物0.1〜25質量部と、これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部とを共重合させて得たマレイミド共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [4] 前記芳香族ビニル単量体が、スチレンであることを特徴とする請求項2又は3に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [5] 前記不飽和ジカルボン酸イミド誘導体が、N-フェニルマレイミドであることを特徴とする請求項2〜4のいずれか1項に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [6] 前記不飽和ジカルボン酸無水物が、無水マレイン酸であることを特徴とする請求項3〜5のいずれか1項に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [7] 前記マレイミド共重合体の質量平均分子量が、60000〜140000であることを特徴とする請求項1〜6のいずれか1項に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [8] ポリ塩化ビニル樹脂100質量部と、マレイミド共重合体1〜20質量部と、ビニル共重合体1〜30質量部とを有する樹脂組成物から構成されているポリ塩化ビニル繊維において、該ビニル共重合体が、芳香族ビニル単量体40〜90質量部とシアン化ビニル単量体10〜60質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であることを特徴とするポリ塩化ビニル繊維。
- [9] 前記ビニル共重合体が、芳香族ビニル単量体40〜90質量部と、シアン化ビニル単量体10〜60質量部と、これらの単量体と共重合可能なこれらの単量体以外のビニル単量体0.1〜40質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であることを特徴とする請求項8に記載のポリ塩化ビニル繊維。

- [10] 前記芳香族ビニル単量体が、スチレンであることを特徴とする請求項8又は9に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [11] 前記シアン化ビニル単量体が、アクリロニトリルであることを特徴とする請求項8～10のいずれか1項に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [12] 前記ビニル共重合体が、スチレン75～90質量部とアクリロニトリル10～25質量部とを共重合させて得たビニル共重合体であることを特徴とする請求項8～11のいずれか1項に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [13] 前記ビニル共重合体の質量平均分子量が、50000～110000であることを特徴とする請求項8～12のいずれか1項に記載のポリ塩化ビニル繊維。
- [14] ポリ塩化ビニル樹脂100質量部とマレイミド共重合体1～20質量部とを有してなる樹脂組成物を溶融紡糸することを特徴とするポリ塩化ビニル繊維の製造方法。
- [15] 請求項1～13のいずれか記載のポリ塩化ビニル繊維で構成されていることを特徴とする人工毛髪。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D01F6/48, A41G3/00

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 D01F6/00-6/94, C08L1/00-101/14, A41G3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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 51-2109 B1 (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 January, 1976 (23.01.76), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 45-30213 B1 (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 30 September, 1970 (30.09.70), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 2000-328355 A (Kaneka Corp.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims (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
28 January, 2005 (28.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-122759 A (Sekisui Chemical Co., Ltd. et al.), 23 April, 1992 (23.04.92), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 3-182536 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd. et al.), 08 August, 1991 (08.08.91), Claims (Family: none)	1-15
P,A	JP 2004-225164 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 August, 2004 (12.08.04), Claims (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006627

In claims 1 and 7-14, a component of the resin composition is expressed by "a maleimide copolymer." This term involves all "maleimide copolymers." However, the copolymers which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the copolymers claimed. It is considered that the claims lack a support by the description in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, a search was made for the polyvinyl chloride fiber containing one of the "maleimide copolymers" which is specifically described in the description and specified in claim 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ D01F6/48 A41G3/00		
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.Cl ⁷ D01F6/00-6/94 C08L1/00-101/14 A41G3/00		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004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	J P 51-2109 B1 (東亜合成化学工業株式会社), 1976.01.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	J P 45-30213 B1 (徳山曹達株式会社), 1970.09.30, 特許請求の範囲 (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	国際調査報告の発送日	
28.01.2005	15.02.2005	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4S 9158
日本国特許庁 (ISA/J P)	澤村 茂実	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3474
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

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 請求の範囲の番号
A	J P 2000-328355 A (鐘淵化学工業株式会社), 2 000. 11. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	J P 4-122759 A (積水化学工業株式会社 他1名), 1992. 04. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	J P 3-182536 A (日本触媒化学工業株式会社 他1 名), 1991. 08. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
P, A	J P 2004-225164 A (電気化学工業株式会社), 2 004. 08. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15

請求の範囲第1、7-14項では樹脂組成物の成分は「マレイミド共重合体」と記載されているから、有りとあらゆる「マレイミド共重合体」を包含するが、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた共重合体のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認められる。

よって、調査は「マレイミド共重合体」のうち、明細書に具体的に記載され、請求の範囲第2項に特定されている共重合体を含有するポリ塩化ビニル繊維について行った。