

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190759 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 15/564 (2006.01) D06M 15/21 (2006.01)
A41G 3/00 (2006.01) D06M 15/507 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01) D06M 15/572 (2006.01)
D06M 13/463 (2006.01) D06M 15/643 (2006.01)
D06M 13/467 (2006.01) D06M 101/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012982
- (22) 国際出願日: 2023年3月29日(29.03.2023)
- (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 2022-057658 2022年3月30日(30.03.2022) JP
特願 2022-057659 2022年3月30日(30.03.2022) JP
特願 2022-057660 2022年3月30日(30.03.2022) JP
- 特願 2023-013142 2023年1月31日(31.01.2023) JP
特願 2023-013143 2023年1月31日(31.01.2023) JP
特願 2023-013144 2023年1月31日(31.01.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小橋 空明 (KOBASHI Takaaki); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 田岡 伸崇 (TAOKA Nobutaka); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 田中 健 (TANAKA Takeshi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).

(54) Title: WATER-REPELLENT POLYACRYLONITRILE-BASED SYNTHETIC HAIR FIBER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HEADRESS PRODUCT

(54) 発明の名称: 撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維、その製造方法、及び頭飾製品

(57) Abstract: Provided is a polyacrylonitrile-based synthetic hair fiber that is superior in water repellency and texture, a method for producing the fiber, and a headdress product comprising the fiber. The present invention employs a water-repellent polyacrylonitrile-based synthetic hair fiber that contains a polyacrylonitrile-based synthetic fiber (A), in which: a water repellent (B) is attached to the polyacrylonitrile-based synthetic fiber (A); the water repellent (B) does not have a fluoro group; the water repellent (B) contains at least one selected from a group consisting of a dendrimer-based water repellent (B-1), an alkyl urethane-based water repellent (B-2), and condensation reaction type polydimethylsiloxane (B-3); the dendrimer-based water repellent (B-1) has an ester and/or urethane bond; the alkyl urethane-based water repellent (B-2) has a long-chain hydrocarbon side chain and is non-dendrimer-based; the condensation reaction type polydimethylsiloxane (B-3) has, at both terminals, a hydroxyl group, an organic group having a hydroxyl group, or an organic group capable of generating a hydroxyl group; and the amount of the water repellent (B) attached is between 0.05 mass% and 1.0 mass% both inclusive with respect to a total mass of the polyacrylonitrile-based synthetic fiber (A).

(57) 要約: 撥水性に優れるとともに、触感にも優れるポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維、当該繊維の製造方法、及び当該繊維を含む頭飾製品を提供する。ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)を含む撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維であって、撥水剤(B)が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)に付着しており、前記撥水剤(B)が、フルオロ基を有しておらず、前記撥水剤(B)が、 dendrimer系撥水剤(B-1)、アルキルウレタン系撥水剤(B-2)、及び縮合反応型ポリジメチルシロキサン(B-3)からなる群より選択される少なくとも1種を含み、前記 dendrimer系撥水剤(B-1)が、エステル及び/又はウレタン結合を有しており、前記アルキルウレタン系撥水剤(B-2)が、長鎖炭化水素側鎖を有しており、かつ、非 dendrimer型であり、前記縮合反応型ポリジメチルシロキサン(B-3)が、両末端にヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有する有機基、又はヒドロキシ基を生じうる有機基を有しており、前記撥水剤(B)の付着量が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)の全質量に対して、0.05質量%以上1.0質量%以下である、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を用いる。

(74) 代理人:新山 雄一, 外(NIIYAMA Yuichi et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 -
1 2 サピアタワー 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, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維、その製造方法、及び頭飾製品

技術分野

[0001] 本発明は、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維、その製造方法、及び頭飾製品に関する。

背景技術

[0002] 従来、フッ素含有基を有するフッ素系撥水剤が知られており、かかるフッ素系撥水剤を繊維製品等に処理することにより、その表面に撥水性が付与された繊維製品が知られている。このようなフッ素系撥水剤は一般にフルオロアルキル基を有する単量体を重合、若しくは共重合させることにより製造される。フッ素系撥水剤で処理された繊維製品は優れた撥水性を発揮するものの、フルオロアルキル基を有する単量体は難分解性であるため環境への負荷が大きい。このような事情から、近年、フッ素を含まない非フッ素系撥水剤について研究が進められている。例えば、特許文献1には、ナイロン布やポリエステル布を特定の非フッ素系撥水剤で処理して得られる繊維製品が、十分な撥水性及び耐久撥水性を有することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-210704号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、ポリアクリロニトリル系合成繊維は人毛のような手触りを有するため人工毛髪繊維として使用されており、該ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維にも撥水性を付与することが求められている。そこで、かかる目的

を達成するには前述の非フッ素系撥水剤で処理する方法が考えられる。しかしながら、非フッ素系撥水剤でポリアクリロニトリル系合成繊維を処理すると、撥水性は向上するものの、ポリアクリロニトリル系合成繊維が本来有する手触りが損なわれるという問題がある。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、撥水性に優れるとともに、触感にも優れるポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維、当該繊維の製造方法、及び当該繊維を含む頭飾製品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、特定の非フッ素系撥水剤を用いて、該非フッ素系撥水剤の付着量を鋭意検討することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明の態様は、以下の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維、当該繊維の製造方法、及び当該繊維を含む頭飾製品に関する。

[0008] [1] ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を含む撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維であって、

撥水剤（B）が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着しており、

前記撥水剤（B）が、フルオロ基を有しておらず、

前記撥水剤（B）が、 dendrimer系撥水剤（B-1）、アルキルウレタン系撥水剤（B-2）、及び縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）からなる群より選択される少なくとも1種を含み、

前記 dendrimer系撥水剤（B-1）が、エステル及び／又はウレタン結合を有しており、

前記アルキルウレタン系撥水剤（B-2）が、長鎖炭化水素側鎖を有しており、かつ、非 dendrimer型であり、

前記縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）が、両末端にヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有する有機基、又はヒドロキシ基を生じうる有機基を有しており、

前記撥水剤（B）の付着量が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上1.0質量%以下である、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[2] さらに変性シリコーン（C）が前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着しており、

前記変性シリコーン（C）が、エポキシ基及び／又はアミノ基で置換されたジメチルシロキサン重合体であり、

前記変性シリコーン（C）の付着量が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.01質量%以上0.5質量%以下である、[1]に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[3] 前記 dendrimer 系撥水剤（B-1）が、疎水性末端残基を有する、[1]又は[2]に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[4] 前記アルキルウレタン系撥水剤（B-2）が、ソルビタンに由来する骨格を有する、[1]～[3]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[5] さらに帯電防止剤（D）として、イオン性帯電防止剤（D1）及び／又は非イオン性帯電防止剤（D2）が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着しており、

前記帯電防止剤（D）の付着量が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上0.3質量%以下である、[1]～[4]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[6] 前記 dendrimer 系撥水剤（B-1）の付着量と、前記変性シリコーン（C）の付着量との質量比率が、 $(B-1) : (C) = 1 : 0.03$ 以上0.3以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[7] 前記アルキルウレタン系撥水剤（B-2）の付着量と、前記変性シリコーン（C）の付着量との質量比率が、 $(B-2) : (C) = 1 : 0.0$

3以上0.5以下である、[1]～[6]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[8] 前記撥水剤(B)の付着量と、前記帯電防止剤(D)の付着量との質量比率が、(B):(D)=1:0.15以上0.7以下である、[5]に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[9] 前記 dendrimer 系撥水剤(B-1)の付着量と、前記変性シリコーン(C)の付着量との質量比率が、(B-1):(C)=1:0.03以上0.3以下であり、

前記 dendrimer 系撥水剤(B-1)の付着量と、前記帯電防止剤(D)の付着量との質量比率が、(B-1):(D)=1:0.15以上0.7以下である、[5]に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[10] 前記アルキルウレタン系撥水剤(B-2)の付着量と、前記変性シリコーン(C)の付着量との質量比率が、(B-2):(C)=1:0.03以上0.5以下であり、

前記アルキルウレタン系撥水剤(B-2)の付着量と、前記帯電防止剤(D)の付着量との質量比率が、(B-2):(D)=1:0.15以上0.7以下である、[5]に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[11] 単繊維繊度が1 dtex以上100 dtex以下である、[1]～[10]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[0009] [12] [1]～[11]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法であって、

アクリロニトリル系重合体を含む紡糸液を湿式紡糸することにより凝固糸条を得ることと、乾燥させる前の被処理糸条を、前記撥水剤(B)を含む油剤と接触させることとを含む、製造方法。

[13] [1]～[11]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法であって、

乾燥されたポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を、前記撥水剤（B）を含む油剤と接触させることと、該接触処理後の糸状を乾燥させることとを含む、製造方法。

[14] [1]～[11]のいずれかに記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を含む、頭飾製品。

[15] 前記頭飾製品が、ヘアーウィッグ、かつら、ウィービング、ヘアーエクステンション、ブレードヘアー、ヘアーアクセサリー、及びドールヘアーからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[14]に記載の頭飾製品。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、撥水性に優れるとともに、触感にも優れるポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維、当該繊維の製造方法、及び当該繊維を含む頭飾製品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] ≪撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維≫

撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維は、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を含む。

撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維は、後述する撥水剤（B）が、上記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着しており、

上記撥水剤（B）の付着量が、上記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上1.0質量%以下である。

より具体的には、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維において、上記撥水剤（B）は、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の表面に付着して被膜を形成している。

撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維は、上記撥水剤（B）がポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に特定の付着量で付着していることにより、後述する変性シリコーン（C）がポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着していない場合でも、撥水性に優れるとともに、触感にも優れると

いう効果を奏する。

[0012] 以下、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維に含まれる、必須、又は任意の成分について説明する。

[0013] (ポリアクリロニトリル系合成繊維 (A))

ポリアクリロニトリル系合成繊維 (A) を構成するアクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルに由来する構成単位を 25 質量%以上含むものであれば、特に限定されず、例えば、アクリロニトリルに由来する構成単位を 25~100 質量%含み、他の単量体に由来する構成単位を 0~75 質量%含むアクリロニトリル系重合体を用いることができる。上記アクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルに由来する構成単位を 95 質量%以下、他の単量体に由来する構成単位を 5 質量%以上含んでもよく、アクリロニトリルに由来する構成単位を 90 質量%以下、他の単量体に由来する構成単位を 10 質量%以上含んでもよく、アクリロニトリルに由来する構成単位を 30~85 質量%未満、他の単量体に由来する構成単位を 15 質量%より多く 70 質量%以下含んでもよい。

[0014] 他の単量体としては、アクリロニトリルと共重合可能なものであればよく、特に限定されず、例えば、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸類及びこれらの塩類、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、グリシジルメタクリレート等の不飽和カルボン酸のエステル類、酢酸ビニルや酪酸ビニル等のビニルエステル類、ハロゲン含有単量体、並びにスルホン酸基含有単量体等が挙げられる。これらは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0015] 上記アクリロニトリル系重合体は、耐熱性、難燃性及び染色性の観点から、アクリロニトリルに由来する構成単位を 30~80 質量%、ハロゲン含有単量体に由来する構成単位を 20~70 質量%、及びスルホン酸基含有単量体に由来する構成単位を 0~5 質量%含むことが好ましい。上記アクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルに由来する構成単位を 35~75 質量

％、ハロゲン含有単量体に由来する構成単位を25～65質量％、及びスルホン酸基含有単量体に由来する構成単位を0～5質量％含んでもよく、アクリロニトリルに由来する構成単位を35～75質量％、ハロゲン含有単量体に由来する構成単位を24.5～64.5質量％、及びスルホン酸基含有単量体に由来する構成単位を0.5～5質量％含んでもよい。

[0016] 上記ハロゲン含有単量体としては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン含有ビニル単量体や、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のハロゲン含有ビニリデン単量体等が挙げられる。前記ハロゲン含有単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記ハロゲン含有単量体は、塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選ばれる一つ以上を含むことが好ましく、触感の観点から、塩化ビニルを含むことが好ましい。

[0017] 上記スルホン酸基含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸並びにこれらのナトリウム塩等の金属塩類及びアミン塩類等を用いることができる。前記スルホン酸基含有単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0018] ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の単繊維繊度としては、特に限定されず、例えば、1 dtex以上100 dtex以下であることが好ましく、人工毛髪として好適に用いる観点から、単繊維繊度が10 dtex以上90 dtex以下であることがより好ましく、20 dtex以上80 dtex以下であることがさらに好ましく、30 dtex以上70 dtex以下であることがさらにより好ましく、35 dtex以上65 dtex以下であることが特に好ましい。

[0019] ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の製造方法は、特に限定されず、例えば、湿式紡糸法により製造することができる。湿式紡糸法は、前述したアクリロニトリル系重合体からなる紡糸原液を紡糸ノズルから凝固浴の中に

押し出して、その中で固めて糸状を形成する方法である。また、湿式紡糸法は、上記凝固工程以外に、水洗工程、乾燥工程、延伸工程及び熱緩和工程のいずれかを含んでもよい。

[0020] ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）は、上記の方法で製造してもよいし、市販のポリアクリロニトリル系合成繊維を入手してもよい。ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の市販品としては、例えば、カネカ社製の「AFRELLER」、「SYC」等が挙げられる。

[0021] （撥水剤（B））

撥水剤（B）は、デンドリマー系撥水剤（B-1）、アルキルウレタン系撥水剤（B-2）、及び縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）からなる群より選択される少なくとも1種を含む。撥水剤（B）は、非フッ素系撥水剤として用いられる。このため、撥水剤（B）は、フルオロ基を有していない。

[0022] [デンドリマー系撥水剤（B-1）]

デンドリマー系撥水剤（B-1）は、放射状でかつ中心から規則的に分岐した構造を持つ樹状高分子化合物を含む。デンドリマー系撥水剤（B-1）は、上記分岐構造中に、エステル及び／又はウレタン結合を有する。

デンドリマー系撥水剤（B-1）は、上記分岐構造中に、疎水性末端残基を有することが好ましい。該疎水性末端残基が、デンドリマー系撥水剤（B-1）に撥水性を付与しているものと推測される。疎水性末端残基としては、例えば、炭素数12～26のアルキル基が好ましい。

デンドリマー系撥水剤（B-1）の分子量は、溶液中の安定性や合成の簡便さの観点から、1000以上10万以下であることが好ましく、1000以上3万以下であることがより好ましい。

デンドリマー系撥水剤（B-1）の市販品としては、例えば、RUDOLF GmbH社製の「RUCO-DRY ECO PSS」、「RUCO-DRY ECO PLUS」等が挙げられる。

[0023] [アルキルウレタン系撥水剤（B-2）]

アルキルウレタン系撥水剤（B-2）は、分子中に、ポリオール誘導体とポリイソシアネートとの反応に由来するウレタン結合、及び長鎖炭化水素側鎖を有する重合体である。上記長鎖炭化水素側鎖は、ポリオール誘導体及び／又はポリイソシアネートを有する側鎖であってもよい。長鎖炭化水素側鎖としては、例えば、炭素数12～24の直鎖アルキル基であることが好ましく、炭素数16～22の直鎖アルキル基であることがより好ましい。

ポリオール誘導体としては、公知の化合物であれば特に限定されず、例えば、上記長鎖炭化水素側鎖を1つ以上有していてもよい、ポリエーテルポリオール、低分子ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエングリコール、グリコール、アクリルポリオール等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらのうち、ソルビタン誘導体が好ましい。

ポリイソシアネートとしては、公知の化合物であれば特に限定されず、例えば、上記長鎖炭化水素側鎖を有していてもよい、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

また、アルキルウレタン系撥水剤（B-2）は、ソルビタンに由来する骨格を有することが好ましい。

アルキルウレタン系撥水剤（B-2）は、非デンドリマー型である。

アルキルウレタン系撥水剤（B-2）の市販品としては、例えば、HUNTSMAN社製の「ZELAN R3」等が挙げられる。

[0024] [縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）]

縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）は、両末端にヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有する有機基、又はヒドロキシ基を生じうる有機基を有する。

ヒドロキシ基を有する有機基としては、例えば、カルビノール基等のアルカノール基（-ROH）、ポリエーテルアルキル基（-R-X-OH）等が

挙げられる。ここで、アルカノール基、ポリエーテルアルキル基のRは、炭素数1～3のアルキル基を示し、Xは、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖等のポリアルキレンオキシド鎖を示す。

ヒドロキシ基を生じうる有機基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。

縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）の市販品としては、例えば、三木理研工業社製の「リケンパランSG-54」等が挙げられる。

[0025] 撥水剤（B）の付着量は、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上1.0質量%以下であり、0.08質量%以上0.75質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上0.4質量%以下であることがより好ましい。

[0026] デンドリマー系撥水剤（B-1）の付着量は、ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維が撥水性に優れるとともに、触感にも優れる観点から、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上1.0質量%以下であり、0.08質量%以上0.75質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上0.4質量%以下であることがより好ましい。

[0027] アルキルウレタン系撥水剤（B-2）、及び縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）の付着量は、ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維が撥水性に優れるとともに、触感にも優れる観点から、それぞれポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上1.0質量%以下であり、0.08質量%以上0.75質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上0.6質量%以下であることがより好ましい。

[0028] （他の成分）

ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維は、本発明の効果を損なわない限り、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）及び撥水剤（B）以外の成分（以下、「他の成分」ともいう）を含有してもよい。他の成分としては、例えば、変性シリコーン；帯電防止剤；光沢調整剤；有機顔料、無機顔料、及び染料等の着色剤；光安定剤；熱安定剤；繊維収束剤；消臭剤；芳香剤；防虫剤

；抗菌剤；架橋剤等が挙げられる。

[0029] (変性シリコーン (C))

変性シリコーン (C) とは、シリコーンのポリジアルキルシロキサン骨格、好ましくはポリジメチルシロキサン骨格（以下、総称して「ポリシロキサン」ともいう）のいずれかの部位を置換した置換基を有するシリコーンであり、直鎖又は分岐のポリシロキサンの片末端、両末端、又は側鎖を変性した変性シリコーン、更にはこれらを架橋した架橋型変性シリコーンを包含する。

[0030] 変性シリコーン (C) としては、特に限定されず、例えば、エポキシ変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、ヒドロジェン変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中では、前述のデンドリマー系撥水剤 (B-1) 又はアルキルウレタン系撥水剤 (B-2) と併用することにより、ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維が撥水性に優れるとともに、触感にも優れる観点から、エポキシ変性シリコーン、アミノ変性シリコーンが好ましい。

エポキシ変性シリコーンの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「POLON-MF-18T」が挙げられる。アミノ変性シリコーンの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「POLON-MF-63」が挙げられる。

[0031] 変性シリコーン (C) の付着量は、ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維が撥水性に優れるとともに、触感にも優れる観点から、ポリアクリロニトリル系合成繊維 (A) の全質量に対して、0.01質量%以上0.5質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以上0.2質量%以下であることが特に好ましい。

[0032] (帯電防止剤 (D))

帯電防止剤（D）としては、特に限定されず、例えば、イオン性帯電防止剤（D1）、非イオン性帯電防止剤（D2）等が挙げられる。

イオン性帯電防止剤（D1）としては、例えば、高級脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、硫酸化油、スルホン酸塩等のアニオン性帯電防止剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、イミダゾリニウム塩、グアニジン塩等のカチオン性帯電防止剤；アミノオキシド型、ベタイン型等の両性帯電防止剤が挙げられる。

非イオン性帯電防止剤（D2）としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、多価アルコール脂肪酸エステル型、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル型、脂肪酸アルカノールアミド型、ポリオキシエチレンアルキルアミン型、ポリアルキレングリコール等の非イオン性帯電防止剤が挙げられる。

帯電防止剤（D）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらのうち、ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維が撥水性に優れるとともに、触感にも優れる観点から、カチオン性帯電防止剤（D1）及び／又は非イオン性帯電防止剤（D2）が好ましい。

[0033] 帯電防止剤（D）の付着量は、本発明の目的を阻害しない範囲で適宜選択でき、静電気を抑制する観点から、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上0.3質量%以下であることが好ましく、0.10質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。

[0034] デンドリマー系撥水剤（B-1）がポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着している場合、帯電防止剤（D）の付着量は、本発明の目的を阻害しない範囲で適宜選択でき、静電気を抑制する観点から、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上0.3質量%以下であることが好ましく、0.10質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。

[0035] アルキルウレタン系撥水剤（B-2）又は縮合反応型ポリジメチルシロキ

サン（B-3）がポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着している場合、帯電防止剤（D）の付着量は、本発明の目的を阻害しない範囲で適宜選択でき、静電気を抑制する観点から、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上0.3質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上0.2質量%以下であることがより好ましい。

[0036] デンドリマー系撥水剤（B-1）の付着量と、変性シリコーン（C）の付着量との質量比率は、撥水性に優れるとともに、触感にも優れる観点から、（B-1）：（C）＝1：0.03以上0.3以下であることが好ましく、1：0.03以上0.2以下であることがより好ましく、1：0.03以上0.1以下であることがさらに好ましい。

[0037] アルキルウレタン系撥水剤（B-2）の付着量と、変性シリコーン（C）の付着量との質量比率は、撥水性に優れるとともに、触感にも優れる観点から、（B-2）：（C）＝1：0.03以上0.5以下であることが好ましく、1：0.03以上0.4以下であることがより好ましく、1：0.04以上0.3以下であることがさらに好ましい。

[0038] 撥水剤（B）の付着量と、帯電防止剤（D）の付着量との質量比率は、撥水性に優れるとともに、静電気を抑制する観点から、（B）：（D）＝1：0.15以上0.7以下であることが好ましく、1：0.15以上0.6以下であることがより好ましく、1：0.2以上0.5以下であることがさらに好ましい。

なお、静電気が強く発生する場合、紡糸工程や加工時にトラブルが生じやすくなる。

[0039] ≪撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法1≫

前述した撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法の第1の実施形態は、アクリロニトリル系重合体を含む紡糸液を湿式紡糸することにより凝固糸条を得ることと、乾燥させる前の被処理糸条を、上記撥水剤（B）を含む油剤と接触させることとを含む。

本実施形態の製造方法によれば、前述したように、撥水性に優れるとともに

に、触感にも優れる撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を製造することができる。

[0040] 以下、アクリロニトリル系重合体を含む紡糸液を湿式紡糸することにより凝固糸条を得る工程（以下、「凝固工程」とも称する）、乾燥させる前の被処理糸条を、上記撥水剤（B）を含む油剤と接触させる工程（以下、「接触工程」とも称する）、及び任意の工程について説明する。

[0041] <凝固工程>

（アクリロニトリル系重合体）

アクリロニトリル系重合体は、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の糸条を製造するための原料である。アクリロニトリル系重合体は、前述した「（ポリアクリロニトリル系合成繊維（A））」の項目に記載されたアクリロニトリル系重合体の実施態様と同じである。

[0042] （紡糸液）

紡糸液は、上記アクリロニトリル系重合体と有機溶媒を含有する。有機溶媒は、特に限定されず、アクリロニトリル系重合体の良溶媒を使用することが好ましい。アクリロニトリル系重合体の良溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、アセトン等が挙げられる。これらの中では、汎用性の観点から、アセトンを用いてもよい。また、安全性が高い観点から、ジメチルスルホキシドを用いてもよい。紡糸液は、少量の水、例えば、1.5質量%以上4.8質量%以下の水を含んでいてもよい。これにより、ボイドの形成を抑制することができる。

[0043] （他の添加剤）

紡糸液は、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、必要に応じて、繊維特性を改良するための他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤としては、例えば、光沢調整剤、有機顔料、無機顔料、染料等の着色剤、耐光性や耐熱性向上のための安定剤等が挙げられる。

[0044] （凝固工程）

凝固工程は、上記紡糸液を、紡糸ノズルを通して、凝固液（凝固浴）へ吐出して、凝固させることにより糸状（以下、このような糸条を「凝固糸条」とも称する）を形成する工程である。凝固工程の操作は、特に限定されず、例えば、常法に従い、原液タンク中の紡糸液を、直接凝固液へ吐出する湿式紡糸法でもよい。また、紡糸ノズルからいったん空気中に吐出してから凝固液中へ導く乾湿式紡糸法でもよい。

[0045] 紡糸液の温度は、原液タンク中で紡糸液が経時変化することなく安定して保てる温度であれば特に限定されず、例えば、通常、40℃以上70℃以下が好ましい。

[0046] 凝固液の組成は、特に限定されず、例えば、アセトン等の良溶媒の水溶液を用いることが好ましい。良溶媒の濃度は、特に限定されず、例えば、10質量%以上70質量%以下が好ましい。10質量%未満では、凝固が速くなって凝固構造が粗になり、繊維内部にボイドが形成される傾向がある。

凝固液の温度は、特に限定されず、例えば、5℃以上40℃以下が好ましい。

[0047] 紡糸ノズルは、目的とする繊維断面に合わせて適宜用いることができる。繊維断面は、特に限定されず、円形、楕円形、異形等のいずれの断面でもよい。

紡糸液の紡糸ノズルからの吐出量は、特に限定されず、例えば、単孔吐出量として、0.1g/min以上が好ましい。紡糸液の紡糸ノズルからの紡糸速度は、特に限定されず、工業生産性の観点から、2m/min以上17m/min以下が好ましい。

[0048] 凝固液を通過した凝固糸条（繊維）は、常法に従い、例えば、送りローラを介して巻取りローラで巻取られ、これにより未延伸の糸条が得られる。また、巻き取らずに、連続的に他の工程へ進んでもよい。

[0049] （他の工程）

湿式紡糸は、本発明の効果を損なわない限り、凝固工程以外の工程（以下、「他の工程」ともいう）を含んでもよい。他の工程としては、水洗工程、

乾燥工程、延伸工程、熱緩和処理工程等が挙げられる。

延伸工程としては、水洗工程の前、或いは水洗工程の後かつ乾燥工程の前に行う湿式延伸工程、乾燥工程の後に行う乾式延伸工程が挙げられる。

各工程の順序は、特に限定されず、例えば、凝固工程の後に、順に、湿式延伸工程、水洗工程、乾燥工程、乾式延伸工程、熱緩和処理工程を行う方法、又は凝固工程の後に、順に、水洗工程、湿式延伸工程、乾燥工程、乾式延伸工程、熱緩和処理工程を行う方法が挙げられる。

[0050] (湿式延伸工程)

湿式延伸工程は、凝固糸条を延伸浴中で延伸（以下、「一次延伸」とも称する）する工程である。延伸浴は、凝固浴よりアセトン等の良溶媒の濃度が低い水溶液を用いることが好ましい。延伸浴の温度は、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましい。延伸倍率は、特に限定されず、繊維の強度及び生産性を高める観点から、1.5倍以上8倍以下であることが好ましい。なお、水浴を用いて一次延伸を行う場合は、後述する水洗工程後に湿式延伸工程を行ってもよく、一次延伸と水洗を同時に行ってもよい。

[0051] (水洗工程)

水洗工程は、凝固工程又は湿式延伸工程を経た糸条に付着したアセトン等の良溶媒を除去する工程である。水洗工程では、良溶媒を除去しやすい観点から、例えば、70℃以上の温水を用いることが好ましい。

[0052] (乾燥工程)

乾燥工程は、糸条を乾燥させることにより、糸条を緻密化する工程である。乾燥温度は、特に限定されず、例えば、110℃以上190℃以下が好ましい。

[0053] (乾式延伸工程)

乾式延伸工程は、糸条を加熱条件下で延伸（以下、「二次延伸」とも称する）する工程である。延伸温度は、特に限定されず、例えば、110℃以上190℃以下が好ましい。延伸比は、特に限定されず、例えば、1倍以上4倍以下が好ましく、1.5倍以上3.5倍以下がより好ましく、1.5倍以

上3倍以下がさらに好ましい。

なお、乾燥前の湿式延伸を含めた全延伸比は、2倍以上10倍以下が好ましく、2倍以上8倍以下がより好ましく、2倍以上6倍以下がさらに好ましく、2倍以上4倍以下が特に好ましい。

[0054] (熱緩和処理工程)

熱緩和処理工程は、乾式延伸後の糸条を高温雰囲気下で緩和する工程である。緩和率は、特に限定されず、例えば、5%以上が好ましく、8%以上20%以下がより好ましい。熱緩和処理は、例えば140℃以上200℃以下の乾熱雰囲気下又は過熱水蒸気雰囲気下で行うことができる。

[0055] <接触工程>

(乾燥させる前の被処理糸条)

乾燥させる前の被処理糸条とは、乾燥されていないことにより、緻密化されていない糸条であって、後述する油剤と接触させる糸条である。上記被処理糸条としては、上記湿式紡糸により得られた凝固糸条以外に、該糸条に前述した乾燥工程、乾式延伸工程、熱緩和処理工程以外の処理が施された糸条も含まれる。上記被処理糸条としては、具体的には、湿式紡糸により得られた凝固糸条、湿式延伸した後の糸条、水洗した後の糸条が挙げられる。これらの中では、油剤への有機溶剤の混入を防ぐ観点から、水洗した後の糸条が好ましい。

[0056] (油剤)

油剤は、前述した撥水剤(B)を含む。油剤は、上記撥水剤(B)を水に分散又は溶解させた混合液として用いることが好ましい。

油剤は、本発明の効果を損なわない限り、撥水剤(B)及び水以外の成分(以下、「他の成分」ともいう)を含有してもよい。他の成分としては、例えば、変性シリコーン；帯電防止剤；光沢調整剤；有機顔料、無機顔料、及び染料等の着色剤；光安定剤；熱安定剤；繊維収束剤；消臭剤；芳香剤；防虫剤；抗菌剤；架橋剤等が挙げられる。

これらの中で、変性シリコーン及び帯電防止剤は、それぞれ前述した「(

変性シリコーン（C）」及び「（帯電防止剤（D）」の項目に記載された実施態様と同じである。

[0057] （接触方法）

被処理糸条と油剤とを接触させる方法は、特に限定されず、浸漬させる法、スプレーで噴霧する方法、シャワーで散布する用いる法、塗布する方法等が挙げられる。これらの中では、油剤に含まれる各成分を均一に接触させる観点から、浸漬させる方法が好ましい。

接触温度は、特に限定されず、被処理糸条の状態や、目的とする付着量に応じて、40℃以上90℃以下で適宜調整することができる。

接触時間も、特に限定されず、被処理糸条の状態や、目的とする付着量に応じて、1秒以上10分以内で適宜調整することができる。

[0058] 本実施形態では、上記接触処理後の糸状を乾燥し、次いで乾式延伸することが好ましい。このような工程を経ることで、撥水性に優れるとともに、触感にも優れる撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を製造することができる。

[0059] ≪撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法2≫

前述した撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法の第2の実施形態は、乾燥されたポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を、上記撥水剤（B）を含む油剤と接触させることと、該接触処理後の糸状を乾燥させることとを含む。

本実施形態の製造方法によれば、前述したように、撥水性に優れるとともに、触感にも優れる撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を製造することができる。

[0060] 以下、乾燥されたポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を、上記撥水剤（B）を含む油剤と接触させる工程（以下、「接触工程」とも称する）、接触処理後の糸状を乾燥させる工程（以下、「乾燥工程」とも称する）、及び任意の工程について説明する。

[0061] <接触工程>

ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）は、前述した「（ポリアクリロニトリル系合成繊維（A））」の項目に記載された実施態様と同じである。

乾燥されたポリアクリロニトリル系合成繊維（A）は、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を、例えば、室温以上190℃以下で乾燥させることにより得られる。

上記撥水剤（B）を含む油剤は、前述した「（油剤）」の項目に記載された実施態様と同じである。

乾燥されたポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を、上記油剤と接触させる方法は、前述した「（接触方法）」の項目に記載された実施態様と同じである。

ただし、本製造方法2では、乾燥されたポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を原料とするため、油剤に含まれる成分がポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着し難い。そのため、接触時間は、前述した《ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法1》における接触時間よりも長く設定することが好ましい。

[0062] <乾燥工程>

乾燥工程は、接触処理後のポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の糸状を乾燥させることにより、該糸条を緻密化する工程である。乾燥温度は、特に限定されず、例えば、110℃以上190℃以下が好ましい。

[0063] （他の工程）

本製造方法2では、本発明の効果を損なわない限り、接触工程、乾燥工程以外の工程（以下、「他の工程」ともいう）を含んでもよい。他の工程としては、延伸工程、熱緩和処理工程等が挙げられる。延伸工程及び熱緩和処理工程は、前述した「（延伸工程）」、「（熱緩和処理工程）」の項目に記載された実施態様と同じである。

[0064] 《頭飾製品》

頭飾製品は、前述した撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を含む。

頭飾製品としては、特に限定されず、例えば、ヘアウィッグ、かつら、ウィーピング、ヘアエクステーション、ブレードヘア、ヘアアクセサリ、ドールヘア等が挙げられる。撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を単独で人工毛髪として用い、頭飾製品を構成してもよい。或いは、上記撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維に加えて、他の人工毛髪繊維、並びに人毛及び獣毛等の天然繊維を組み合わせることで頭飾製品を構成してもよい。他の人工毛髪繊維としては、特に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニル系繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、再生コラーゲン繊維等が挙げられる。

実施例

[0065] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0066] [実施例 1-1 ~ 1-2-1 及び比較例 1-1 ~ 2-1]

(油剤の作製)

下記撥水剤 (B)、下記変性シリコーン (C)、下記帯電防止剤 (D)、及び水を下記表 1-1 に記載の含有量で混合して、油剤水溶液である油剤 1-1 ~ 1-2-1 及び比較油剤 1-1 ~ 2-1 を調製した。

なお、表 1-1 中、油剤 1-1 と 2-1、油剤 4-1 と 5-1、油剤 9-1 と 10-1 とは、それぞれ同じ組成物であるが、後述するように、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製する時のポリアクリロニトリル系合成繊維 (A) に対する油剤の適用方法がそれぞれ A 及び B と異なるため、便宜上異なる油剤番号を使用している。

[0067] 撥水剤 (B) として、下記 B 1-1 ~ B 2-1 を用いた。

B 1-1 : デンドリマー系撥水剤 (RUDOLF GmbH 社製、「RUCO-DRY ECO PSS」)

B 2-1 : デンドリマー系撥水剤 (RUDOLF GmbH 社製、「RUCO-DRY ECO PLUS」)

変性シリコーン (C) として、下記 C 1 ~ C 2 を用いた。

C 1 : エポキシ変性シリコーン (信越化学工業社製、「POLON-MF-18T」)

C 2 : アミノ変性シリコーン (信越化学工業社製、「POLON-MF-63」)

帯電防止剤 (D) として、下記 D 1 を用いた。

D 1 : 第四級アンモニウム塩

[0068] [表1-1]

	撥水剤(B)	変性シリコーン(C)	帯電防止剤(D)	水	油剤の 適用方法
	種類/質量%	種類/質量%	質量%	質量%	
油剤1-1	B1-1 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	A
油剤2-1	B1-1 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	B
油剤3-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.25	D1 / 0.65	97.80	B
油剤4-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	A
油剤5-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	B
油剤6-1	B1-1 / 1.3	C1 / 2.5	D1 / 0.65	95.55	B
油剤7-1	B1-1 / 0.25	C1 / 0.65	D1 / 0.65	98.45	B
油剤8-1	B1-1 / 4.0	C1 / 0.65	D1 / 0.65	94.70	B
油剤9-1	B2-1 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	A
油剤10-1	B2-1 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	B
油剤11-1	B2-1 / 1.3	C1 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	B
油剤12-1	B1-1 / 1.3	C2 / 0.35	D1 / 0.65	97.40	B
比較油剤1-1	B1-1 / 0.05	C1 / 0.65	D1 / 0.65	98.65	B
比較油剤2-1	B1-1 / 6.0	C1 / 0.65	D1 / 0.65	92.70	B

[0069] [作製例 A] (実施例 1-1、4-1、9-1)

49質量%のアクロニトリルと、50.5質量%の塩化ビニルと、0.5質量%のスチレンスルホン酸ナトリウムを共重合して得られたアクロニトリル系重合体をアセトンにて溶解し、樹脂濃度が29.5質量%の樹脂溶液を作製した。次いで、該樹脂溶液に着色剤として黒系顔料 (アセトン溶液、10.5質量%) を、アクロニトリル系重合体100質量部に対して、

19. 2質量部になるように添加し、紡糸原液を作製した。この紡糸原液を25℃、25質量%のアセトン水溶液の凝固浴中に、紡糸ノズル（孔径0.4mm、孔数100個）を用いて押し出して紡糸速度3m/minで湿式紡糸した後、50℃、20質量%のアセトン水溶液の延伸浴中で2.0倍に延伸した。続いて80℃の温水にて1.1倍に延伸しながら水洗を実施し、上記表1-1に記載の各油剤が導入されている油剤槽（60℃）に1~2秒間浸漬して、糸条に油剤を含浸させた後、ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に対し油剤が20質量%付着するようにニップロールで油剤を絞り落した。続いて、130℃で乾燥させてから2.1倍に延伸し、150℃で90秒間の熱処理条件にて、8%緩和収縮を行い、単繊維繊度が約46dtexの下記表2-1に記載の実施例1-1、4-1、9-1の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

上記作製例Aは、前述した「撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法1」に該当する。本実施例において、表1-1等において、「油剤の適用方法」欄に記載された「A」は、上記製造方法1に該当する方法により、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維が製造されたことを示す。

[0070] [作製例B]（実施例2-1~3-1、5-1~8-1、10-1~12-1、及び比較例1-1~2-1）

頭飾製品であるモダクリル繊維（カネカ社製、「AFRELLÉ」、46dtex）100gを60℃の温水で洗浄した後、室温で一日乾燥させた。次いで、乾燥後のポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を、上記表1-1に記載の各油剤が導入されている油剤槽（60℃）に5分間浸漬して繊維毛束に撥水剤含有油剤組成物を含浸させた後、繊維毛束の質量に対して油剤が20質量%となるように小型延伸脱水機で付着量を調整した。続いて、繊維毛束の両端を固定し150℃で40分間熱し、乾燥と熱処理を行い、実施例2-1~3-1、5-1~8-1、10-1~12-1、及び比較例1-1~2-1の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

上記作製例Bは、前述した「撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法2」に該当する。本実施例において、表1-1等において、「油剤の適用方法」欄に記載された「B」は、上記製造方法2に該当する方法により、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維が製造されたことを示す。

[0071] 表2-1において、撥水剤(B)、変性シリコーン(C)、及び帯電防止剤(D)の付着量「%owf」は、ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)の全質量に対する撥水剤(B)、変性シリコーン(C)、又は帯電防止剤(D)の質量%を意味する。なお、撥水剤(B)、変性シリコーン(C)、及び帯電防止剤(D)の上記付着量は、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した後に、該繊維から撥水剤(B)、変性シリコーン(C)、及び帯電防止剤(D)を抽出し、得られた各成分の抽出量から算出した。

[0072] <評価>

得られた撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維について、以下の方法に従って、撥水性及び触感を評価した。結果を表2-1に示す。

[0073] (撥水性)

総繊度124.2万dtexとなるように毛束を作製し、10cmに切り揃え片端から1cmの部分を結束バンドで固定した。次いで、500mlの容器に蒸留水を淵まで加え、毛束の結束バンドで固定した方を上に向け毛束全体を水に浸漬させ、毛束が水面から出ないように容器上部を塞いだ。毛束が容器の底に沈降するまでの時間を計測した。撥水性が高い場合、毛束の中心部に水が染み込むのが遅く沈降するまでの時間が長くなる。沈降するまでの時間により撥水性を以下のように評価した。

30分以上：高い撥水性が認められる(○)

3分以上、30分未満：撥水性が認められる(△)

3分未満：十分な撥水性が認められない(×)

[0074] (触感)

かつらの美容評価に3年以上従事した者3名により、総繊度が120万～

130万dtexの繊維束試料を用いて官能評価を行い、AFRELL E（モダクリル繊維、カネカ社製、46dtex）と比較して、下記の3段階の基準でソフト感やぬめり感、しっとり感等の触感を総合的に判定した。

- A（非常に良好）：AFRELL Eより良い触感を有する。
- B（良好）：AFRELL Eと同等の触感を有する。
- C（不良）：AFRELL Eより悪い触感を有する。

[0075] [表2-1]

		撥水剤(B)	変性シリコーン(C)	帯電防止剤(D)	撥水性		触感
		種類/%owf	種類/%owf	種類/%owf	沈降時間	評価	
実施例1-1	油剤1-1	B1-1 / 0.26	—	D1 / 0.13	30分以上	○	B
実施例2-1	油剤2-1	B1-1 / 0.26	—	D1 / 0.13	30分以上	○	B
実施例3-1	油剤3-1	B1-1 / 0.26	C1 / 0.05	D1 / 0.13	30分以上	○	A
実施例4-1	油剤4-1	B1-1 / 0.26	C1 / 0.13	D1 / 0.13	3分	△	A
実施例5-1	油剤5-1	B1-1 / 0.26	C1 / 0.13	D1 / 0.13	4分	△	A
実施例6-1	油剤6-1	B1-1 / 0.26	C1 / 0.5	D1 / 0.13	7分	△	B
実施例7-1	油剤7-1	B1-1 / 0.05	C1 / 0.13	D1 / 0.13	8分	△	A
実施例8-1	油剤8-1	B1-1 / 0.8	C1 / 0.13	D1 / 0.13	4分	△	B
実施例9-1	油剤9-1	B2-1 / 0.26	—	D1 / 0.13	25分	△	B
実施例10-1	油剤10-1	B2-1 / 0.26	—	D1 / 0.13	30分以上	○	B
実施例11-1	油剤11-1	B2-1 / 0.26	C1 / 0.07	D1 / 0.13	18分	△	A
実施例12-1	油剤12-1	B1-1 / 0.26	C2 / 0.13	D1 / 0.13	30分以上	○	A
比較例1-1	比較油剤1-1	B1-1 / 0.01	C1 / 0.13	D1 / 0.13	3分未満	×	A
比較例2-1	比較油剤2-1	B1-1 / 1.2	C1 / 0.13	D1 / 0.13	9分	△	C

[0076] 表2-1から、実施例1-1～12-1の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維は、人工毛髪としての触感を兼ね備えつつ撥水性が高く、一方、比較例1-1～2-1に示されるように、撥水剤(B)の付着量が極端に少ない場合や1.0質量%を超える場合は、人工毛髪としての触感と、撥水性を両立することができないことが分かる。

[0077] [実施例1A-1～18A-1及び比較例1A-1～4A-1]

(油剤の作製)

実施例1-1～12-1及び比較例1-1～2-1で使用した上記撥水剤

(B)、上記変性シリコーン(C)、上記帯電防止剤(D)、及び水を、下記表3-1に記載の含有量で混合して、油剤水溶液である油剤1A-1~18A-1及び比較油剤1A-1~4A-1を調製した。

ただし、油剤17A-1及び18A-1では、帯電防止剤(D)として、それぞれ下記D2及びD3を用いた。

D2：グアニジン系カチオン性帯電防止剤（日華化学社製「ナイスポールFL」）

D3：ポリオキシエチレンアルキルエーテル型非イオン性帯電防止剤（日油社製「ノニオンK-230」）

[0078] [作製例B]（実施例1A-1~18A-1及び比較例1A-1~4A-1）

前述の「[作製例B]（実施例2-1~3-1、5-1~8-1、10-1~12-1、及び比較例1-1~2-1）」において、表1-1に記載の各油剤の代わりに、下記表3-1に記載の各油剤を用いたこと以外は、上記作製例Bと同様の方法で、下記表4-1に記載の実施例1A-1~18A-1及び比較例1A-1~4A-1の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

[0079] <評価>

得られた撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維について、前述した方法に従って、撥水性及び触感を評価した。また、実施例14A-1~18A-1では、下記方法に従って、静電気量を評価した。結果を表4-1に示す。

[0080]（静電気量）

総繊度124.2万d texとなるように毛束を作製し、30cmに切り揃え、片端から5cmの部分を結束バンドで固定し、温度23℃、湿度50%RHの恒温恒湿室に1時間静置させた。次いで、恒温恒湿室内で毛束の上部を持ち、プラスチック製のコームを毛束に3回通し、すぐに静電気測定器（STATIRON DZ4、シシド静電気株式会社）を毛束に5cmの距

離まで近づけ、静電気を測定した。静電気の値により以下のように評価した。

- － 6 k V 以上、+ 6 k V 以下：静電気が抑制されている（○）
- － 6 k V 未満、又は+ 6 k V を超える：静電気が強く発生している（×）

[0081] [表3-1]

	撥水剤(B)	変性シリコーン(C)	帯電防止剤(D)	水	油剤の 適用方法
	種類/質量%	種類/質量%	質量%	質量%	
比較油剤1A-1	B1-1 / 0.05	C1 / 0.65	—	99.3	B
油剤1A-1	B1-1 / 0.25	C1 / 0.65	—	99.10	B
油剤2A-1	B1-1 / 1.3	—	—	98.70	B
油剤3A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.25	—	98.45	B
油剤4A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.65	—	98.05	B
油剤5A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 2.5	—	96.20	B
油剤6A-1	B1-1 / 4.0	C1 / 0.65	—	95.35	B
比較油剤2A-1	B1-1 / 6.0	C1 / 0.65	—	93.35	B
比較油剤3A-1	B1-1 / 0.05	C1 / 0.65	D1 / 0.65	98.65	B
油剤7A-1	B1-1 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	B
油剤8A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.0165	D1 / 0.65	98.03	B
油剤9A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.0325	D1 / 0.65	98.02	B
油剤10A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.65	97.99	B
油剤11A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.25	D1 / 0.65	97.80	B
油剤12A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	B
油剤13A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 2.5	D1 / 0.65	95.55	B
比較油剤4A-1	B1-1 / 6.0	C1 / 0.65	D1 / 0.65	92.70	B
油剤14A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.15	98.49	B
油剤15A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.45	98.19	B
油剤16A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.85	97.79	B
油剤17A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.04	D2 / 0.2	98.46	B
油剤18A-1	B1-1 / 1.3	C1 / 0.04	D3 / 0.2	98.46	B

[0082]

[表4-1]

	撥水剤 (B) 種類 / %owf	変性シリコン (C) 種類 / %owf	帯電防止剤 (D) 種類 / %owf	比率			撥水性		触感	静電気量 (kV)
				(B)	(C)	(D)	沈降時間	評価		
比較例1A-1	比較油剤1A-1 B1-1 / 0.01	C1 / 0.13	-	1.00	13.00	-	3分未満	×	A	-
実施例1A-1	油剤1A-1 B1-1 / 0.05	C1 / 0.13	-	1.00	2.60	-	10分	△	A	-
実施例2A-1	油剤2A-1 B1-1 / 0.26	-	-	1.00	-	-	30分以上	○	B	-
実施例3A-1	油剤3A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.05	-	1.00	0.19	-	30分以上	○	A	-
実施例4A-1	油剤4A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.13	-	1.00	0.50	-	20分	△	A	-
実施例5A-1	油剤5A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.5	-	1.00	1.92	-	4分	△	B	-
実施例6A-1	油剤6A-1 B1-1 / 0.8	C1 / 0.13	-	1.00	2.60	-	10分	△	B	-
比較例2A-1	比較油剤2A-1 B1-1 / 1.2	C1 / 0.13	-	1.00	0.11	-	15分	△	C	-
比較例3A-1	比較油剤3A-1 B1-1 / 0.01	C1 / 0.13	D1 / 0.13	1.00	13.00	13.00	3分未満	×	A	-
実施例7A-1	油剤7A-1 B1-1 / 0.26	-	D1 / 0.13	1.00	-	0.50	30分以上	○	B	-
実施例8A-1	油剤8A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.0033	D1 / 0.13	1.00	0.01	0.50	30分以上	○	B	-
実施例9A-1	油剤9A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.0085	D1 / 0.13	1.00	0.03	0.50	30分以上	○	A	-
実施例10A-1	油剤10A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.13	1.00	0.05	0.50	30分以上	○	A	-
実施例11A-1	油剤11A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.05	D1 / 0.13	1.00	0.19	0.50	30分以上	○	A	-
実施例12A-1	油剤12A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.13	D1 / 0.13	1.00	0.50	0.50	4分	△	A	-
実施例13A-1	油剤13A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.5	D1 / 0.13	1.00	1.92	0.50	7分	△	B	-
比較例4A-1	比較油剤4A-1 B1-1 / 1.2	C1 / 0.13	D1 / 0.13	1.00	0.11	0.11	9分	△	C	-
実施例14A-1	油剤14A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.03	1.00	0.05	0.12	30分以上	○	A	-6.5
実施例15A-1	油剤15A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.09	1.00	0.05	0.35	30分以上	○	A	-4
実施例16A-1	油剤16A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.17	1.00	0.05	0.65	30分以上	○	A	-2.5
実施例17A-1	油剤17A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.008	D2 / 0.04	1.00	0.03	0.15	30分以上	○	A	-0.2
実施例18A-1	油剤18A-1 B1-1 / 0.26	C1 / 0.008	D3 / 0.04	1.00	0.03	0.15	30分以上	○	A	-4.8

[0083] 表4-1から、 dendrimer系撥水剤 (B-1) の付着量と、変性シリコン (C) の付着量との質量比率が、(B-1) : (C) = 1 : 0.03以上0.3以下である場合、撥水性に優れるとともに、触感にも優れることが

分かる。

また、デンドリマー系撥水剤（B-1）の付着量と、帯電防止剤（D）の付着量との質量比率が、（B-1）：（D）＝1：0.15以上0.7以下である場合、撥水性に優れるとともに、静電気の抑制効果にも優れることが分かる。

[0084] [実施例1-2～9-2及び比較例1-2～2-2]

（油剤の作製）

下記撥水剤（B）、下記変性シリコーン（C）、下記帯電防止剤（D）、及び水を下記表1-2に記載の含有量で混合して、油剤水溶液である油剤1-2～9-2及び比較油剤1-2～2-2を調製した。

なお、表1-2中、油剤1-2と2-2、油剤4-2と5-2とは、それぞれ同じ組成物であるが、後述するように、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製する時のポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に対する油剤の適用方法がそれぞれA及びBと異なるため、便宜上異なる油剤番号を使用している。

[0085] 撥水剤（B）として、下記B1-2を用いた。

B1-2：アルキルウレタン系撥水剤（HUNTSMAN社製、「ZELAN R3」）

変性シリコーン（C）として、下記C1～C2を用いた。

C1：エポキシ変性シリコーン（信越化学工業社製、「POLON-MF-18T」）

C2：アミノ変性シリコーン（信越化学工業社製、「POLON-MF-63」）

帯電防止剤（D）として、下記D1を用いた。

D1：カチオン系帯電防止剤

[0086]

[表1-2]

	撥水剤(B)	変性シリコーン(C)	帯電防止剤(D)	水	油剤の 適用方法
	種類/質量%	種類/質量%	質量%	質量%	
油剤1-2	B1-2 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	A
油剤2-2	B1-2 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	B
油剤3-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.25	D1 / 0.65	97.80	B
油剤4-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	A
油剤5-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	B
油剤6-2	B1-2 / 1.3	C1 / 2.5	D1 / 0.65	95.55	B
油剤7-2	B1-2 / 0.25	C1 / 0.65	D1 / 0.65	98.45	B
油剤8-2	B1-2 / 4.0	C1 / 0.65	D1 / 0.65	94.70	B
油剤9-2	B1-2 / 1.3	C2 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	B
比較油剤1-2	—	C1 / 0.65	D1 / 0.65	98.70	B
比較油剤2-2	B1-2 / 6.0	C1 / 0.65	D1 / 0.65	92.70	B

[0087] [作製例A] (実施例1-2、4-2)

前述の「[作製例A] (実施例1-1、4-1、9-1)」において、表1-1に記載の各油剤の代わりに、上記表1-2に記載の各油剤を用いたこと以外は、上記作製例Aと同様の方法で、下記表2-2に記載の実施例1-2、4-2の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

[0088] [作製例B] (実施例2-2~3-2、5-2~9-2、及び比較例1-2~2-2)

前述の「[作製例B] (実施例2-1~3-1、5-1~8-1、10-1~12-1、及び比較例1-1~2-1)」において、表1-1に記載の各油剤の代わりに、上記表1-2に記載の各油剤を用いたこと以外は、上記作製例Bと同様の方法で、下記表2-2に記載の実施例2-2~3-2、5-2~9-2、及び比較例1-2~2-2の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

[0089] 表2-2において、撥水剤(B)、変性シリコーン(C)、及び帯電防止剤(D)の付着量「%owf」は、ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)

の全質量に対する撥水剤（B）、変性シリコーン（C）、又は帯電防止剤（D）の質量％を意味する。なお、撥水剤（B）、変性シリコーン（C）、及び帯電防止剤（D）の上記付着量は、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した後に、該繊維から撥水剤（B）、変性シリコーン（C）、及び帯電防止剤（D）を抽出し、得られた各成分の抽出量から算出した。

[0090] <評価>

得られた撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維について、前述した方法と同様に、撥水性及び触感を評価した。結果を表2-2に示す。

[0091] [表2-2]

		撥水剤(B)	変性シリコーン(C)	帯電防止剤(D)	撥水性		触感
		種類／%owf	種類／%owf	種類／%owf	沈降時間	評価	
実施例1-2	油剤1-2	B1-2 / 0.26	—	D1 / 0.13	30分以上	○	B
実施例2-2	油剤2-2	B1-2 / 0.26	—	D1 / 0.13	30分以上	○	B
実施例3-2	油剤3-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.05	D1 / 0.13	30分以上	○	A
実施例4-2	油剤4-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.13	D1 / 0.13	30分以上	○	A
実施例5-2	油剤5-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.13	D1 / 0.13	30分以上	○	A
実施例6-2	油剤6-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.5	D1 / 0.13	15分	△	B
実施例7-2	油剤7-2	B1-2 / 0.05	C1 / 0.13	D1 / 0.13	30分以上	○	A
実施例8-2	油剤8-2	B1-2 / 0.8	C1 / 0.13	D1 / 0.13	30分以上	○	B
実施例9-2	油剤9-2	B1-2 / 0.26	C2 / 0.13	D1 / 0.13	30分以上	○	B
比較例1-2	比較油剤1-2	—	C1 / 0.13	D1 / 0.13	3分未満	×	A
比較例2-2	比較油剤2-2	B1-2 / 1.2	C1 / 0.13	D1 / 0.13	30分以上	○	C

[0092] 表2-2から、実施例1-2～9-2の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維は、人工毛髪としての触感を兼ね備えつつ撥水性が高く、一方、比較例1-2～2-2に示されるように、撥水剤（B）の付着量が極端に少ない場合や1.0質量％を超える場合は、人工毛髪としての触感と、撥水性を両立することができないことが分かる。

[0093] [実施例1A-2～18A-2及び比較例1A-2～2A-2]

(油剤の作製)

実施例1-2～9-2及び比較例1-2～2-2で使用した上記撥水剤（

B)、上記変性シリコーン(C)、上記帯電防止剤(D)、及び水を、下記表3-2に記載の含有量で混合して、油剤水溶液である油剤1A-2~18A-2及び比較油剤1A-2~2A-2を調製した。

ただし、油剤17A-2及び18A-2では、帯電防止剤(D)として、それぞれ下記D2及びD3を用いた。

D2：グアニジン系カチオン性帯電防止剤（日華化学社製「ナイスポールFL」）

D3：ポリオキシエチレンアルキルエーテル型非イオン性帯電防止剤（日油社製「ノニオンK-230」）

[0094] [作製例B]（実施例1A-2~18A-2及び比較例1A-2~2A-2）

前述の「[作製例B]（実施例2-1~3-1、5-1~8-1、10-1~12-1、及び比較例1-1~2-1）」において、表1-1に記載の各油剤の代わりに、下記表3-2に記載の各油剤を用いたこと以外は、上記作製例Bと同様の方法で、下記表4-2に記載の実施例1A-2~18A-2及び比較例1A-2~2A-2の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

[0095] <評価>

得られた撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維について、前述した方法に従って、撥水性及び触感を評価した。また、実施例14A-2~18A-2では、前述した方法に従って、静電気量を評価した。結果を表4-2に示す。

[0096]

[表3-2]

	撥水剤(B)	変性シリコーン(C)	帯電防止剤(D)	水	油剤の 適用方法
	種類/質量%	種類/質量%	質量%	質量%	
比較油剤1A-2	B1-2 / 0.05	C1 / 0.65	—	99.30	B
油剤1A-2	B1-2 / 0.25	C1 / 0.65	—	99.10	B
油剤2A-2	B1-2 / 1.3	—	—	98.70	B
油剤3A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.25	—	98.45	B
油剤4A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.65	—	98.05	B
油剤5A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 2.5	—	96.20	B
油剤6A-2	B1-2 / 4.0	C1 / 0.65	—	95.35	B
比較油剤2A-2	B1-2 / 6.0	C1 / 0.65	—	93.35	B
油剤7A-2	B1-2 / 1.3	—	D1 / 0.65	98.05	B
油剤8A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.0165	D1 / 0.65	98.03	B
油剤9A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.0325	D1 / 0.65	98.02	B
油剤10A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.65	97.99	B
油剤11A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.25	D1 / 0.65	97.80	B
油剤12A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.65	D1 / 0.65	97.40	B
油剤13A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 2.5	D1 / 0.65	95.55	B
油剤14A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.15	98.49	B
油剤15A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.45	98.19	B
油剤16A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.065	D1 / 0.85	97.79	B
油剤17A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.04	D2 / 0.2	98.46	B
油剤18A-2	B1-2 / 1.3	C1 / 0.04	D3 / 0.2	98.46	B

[0097]

[表4-2]

	撥水剤(B) 種類/%owf	変性シリコーン(C) 種類/%owf	帯電防止剤(D) 種類/%owf	比率			撥水性		触感	静電気量 (kV)
				(B)	(C)	(D)	沈降時間	評価		
比較例1A-2	B1-2 / 0.01	C1 / 0.13	-	1.00	13.00	-	3分未満	×	A	-
実施例1A-2	B1-2 / 0.05	C1 / 0.13	-	1.00	2.60	-	30分以上	○	A	-
実施例2A-2	B1-2 / 0.26	-	-	1.00	-	-	30分以上	○	B	-
実施例3A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.05	-	1.00	0.19	-	30分以上	○	A	-
実施例4A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.13	-	1.00	0.50	-	30分以上	○	A	-
実施例5A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.5	-	1.00	1.92	-	6分	△	B	-
実施例6A-2	B1-2 / 0.8	C1 / 0.13	-	1.00	0.16	-	30分以上	○	A	-
比較例2A-2	B1-2 / 1.2	C1 / 0.13	-	1.00	0.11	-	30分以上	○	C	-
実施例7A-2	B1-2 / 0.26	-	D1 / 0.13	1.00	-	0.50	30分以上	○	B	-
実施例8A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.0033	D1 / 0.13	1.00	0.01	0.50	30分以上	○	B	-
実施例9A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.0065	D1 / 0.13	1.00	0.03	0.50	30分以上	○	A	-
実施例10A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.13	1.00	0.05	0.50	30分以上	○	A	-
実施例11A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.05	D1 / 0.13	1.00	0.19	0.50	30分以上	○	A	-
実施例12A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.13	D1 / 0.13	1.00	0.50	0.50	30分以上	○	A	-
実施例13A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.5	D1 / 0.13	1.00	1.92	0.50	15分	△	B	-
実施例14A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.03	1.00	0.05	0.12	30分以上	○	A	-6.9
実施例15A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.09	1.00	0.05	0.35	30分以上	○	A	-4
実施例16A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.013	D1 / 0.17	1.00	0.05	0.65	30分以上	○	A	-2.8
実施例17A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.008	D2 / 0.04	1.00	0.03	0.15	30分以上	○	A	0.4
実施例18A-2	B1-2 / 0.26	C1 / 0.008	D3 / 0.04	1.00	0.03	0.15	30分以上	○	A	-1.6

[0098] 表4-2から、アルキルウレタン系撥水剤(B-2)の付着量と、変性シ

リコーン (C) の付着量との質量比率が、 $(B-2) : (C) = 1 : 0.03$ 以上 0.5 以下である場合、撥水性に優れるとともに、触感にも優れることが分かる。

また、アルキルウレタン系撥水剤 (B-2) の付着量と、帯電防止剤 (D) の付着量との質量比率が、 $(B-2) : (D) = 1 : 0.15$ 以上 0.7 以下である場合、撥水性に優れるとともに、静電気の抑制効果にも優れることが分かる。

[0099] [実施例 1-3~5-3 及び比較例 1-3~4-3]

(油剤の作製)

下記シリコーン (B)、下記帯電防止剤 (D)、及び水を下記表 1-3 に記載の含有量で混合して、油剤水溶液である油剤 1-3~5-3 及び比較油剤 1-3~4-3 を調製した。

なお、表 1-3 中、油剤 3-3 と 4-3 は、それぞれ同じ組成物であるが、後述するように、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製する時のポリアクリロニトリル系合成繊維 (A) に対する油剤の適用方法がそれぞれ A 及び B と異なるため、便宜上異なる油剤番号を使用している。

[0100] シリコーン (B) として、下記 B 1-3~B 3-3 を用いた。

B 1-3 : 縮合反応型ポリジメチルシロキサン系撥水剤 (三木理研工業社製、「リケンパラン SG-54」)

B 2-3 : エポキシ変性シリコーン (信越化学工業社製、「POLON-MF-18T」)

B 3-3 : シリコーン系化合物 (日華化学社製、「ネオシード NR-8000」)

帯電防止剤 (D) として、下記 D 1 を用いた。

D 1 : カチオン系帯電防止剤

[0101]

[表1-3]

	シリコーン(B)	帯電防止剤(D)	水	油剤の 適用方法
	種類/質量%	質量%	質量%	
油剤1-3	B1-3 / 0.25	D1 / 0.25	99.50	B
油剤2-3	B1-3 / 0.5	D1 / 0.5	99.00	B
油剤3-3	B1-3 / 1.3	D1 / 0.5	98.20	A
油剤4-3	B1-3 / 1.3	D1 / 0.5	98.20	B
油剤5-3	B1-3 / 2.0	D1 / 0.5	97.50	B
比較油剤1-3	B1-3 / 0.05	D1 / 0.65	99.30	B
比較油剤2-3	B1-3 / 6.0	D1 / 0.65	93.35	B
比較油剤3-3	B2-3 / 1.3	D1 / 0.65	98.05	B
比較油剤4-3	B3-3 / 1.3	D1 / 0.65	98.05	B

[0102] [作製例A] (実施例3-3)

前述の「[作製例A] (実施例1-1、4-1、9-1)」において、表1-1に記載の各油剤の代わりに、上記表1-3に記載の各油剤を用いたこと以外は、上記作製例Aと同様の方法で、下記表2-3に記載の実施例3-3の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

[0103] [作製例B] (実施例1-3~2-3、4-3~5-3、及び比較例1-3~4-3)

前述の「[作製例B] (実施例2-1~3-1、5-1~8-1、10-1~12-1、及び比較例1-1~2-1)」において、表1-1に記載の各油剤の代わりに、上記表1-3に記載の各油剤を用いたこと以外は、上記作製例Bと同様の方法で、下記表2-3に記載の実施例1-3~2-3、4-3~5-3、及び比較例1-3~4-3の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

[0104] 表2-3において、シリコーン(B)及び帯電防止剤(D)の付着量「%owf」は、ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)の全質量に対するシリコーン(B)及び帯電防止剤(D)の質量%を意味する。なお、シリコーン

(B) 及び帯電防止剤 (C) の上記付着量は、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した後に、該繊維からシリコーン (B) 及び帯電防止剤 (D) を抽出し、得られた各成分の抽出量から算出した。

[0105] <評価>

得られた撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維について、前述した方法と同様に、撥水性及び触感を評価した。結果を表 2-3 に示す。

[0106] [表2-3]

		シリコーン (B)	帯電防止剤 (D)	撥水性		触感
		種類 / %owf	種類 / %owf	沈降時間	評価	
実施例 1-3	油剤 1-3	B1-3 / 0.05	D1 / 0.05	4分	△	B
実施例 2-3	油剤 2-3	B1-3 / 0.10	D1 / 0.10	27分	△	B
実施例 3-3	油剤 3-3	B-3 / 0.26	D1 / 0.10	30分以上	○	A
実施例 4-3	油剤 4-3	B1-3 / 0.26	D1 / 0.10	30分以上	○	A
実施例 5-3	油剤 5-3	B1-3 / 0.40	D1 / 0.10	30分以上	○	A
比較例 1-3	比較油剤 1-3	B1-3 / 0.01	D1 / 0.13	3分未満	×	B
比較例 2-3	比較油剤 2-3	B1-3 / 1.2	D1 / 0.13	3分未満	×	C
比較例 3-3	比較油剤 3-3	B2-3 / 0.26	D1 / 0.13	3分未満	×	A
比較例 4-3	比較油剤 4-3	B3-3 / 0.26	D1 / 0.13	6分	△	C

[0107] 表 2-3 から、シリコーン (B) として、B 2-3 又は B 3-3 が付着した比較例 3-3 ~ 4-3 の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維は、人工毛髪としての撥水性及び触感を両立することができなかった。一方、実施例 1-3 ~ 4-3 及び比較例 1-3 ~ 2-3 の対比結果から、シリコーン (B) として B 1-3 が 0.05 質量% ~ 1.0 質量% 付着した場合に、人工毛髪としての触感を兼ね備えつつ撥水性が高くなることが分かる。

[0108] [実施例 1 A-3 ~ 6 A-3]

(油剤の作製)

実施例 1-3 ~ 5-3 及び比較例 1-3 ~ 4-3 で使用した上記シリコーン (B)、上記帯電防止剤 (D)、及び水を、下記表 3-3 に記載の含有量で混合して、油剤水溶液である油剤 1 A-3 ~ 6 A-3 を調製した。

ただし、油剤5A-3及び6A-3では、帯電防止剤(D)として、それぞれ下記D2及びD3を用いた。

D2：グアニジン系カチオン性帯電防止剤（日華化学社製「ナイスポールFL」）

D3：ポリオキシエチレンアルキルエーテル型非イオン性帯電防止剤（日油社製「ノニオンK-230」）

[0109] [作製例B]（実施例1A-3～6A-3）

前述の「[作製例B]（実施例2-1～3-1、5-1～8-1、10-1～12-1、及び比較例1-1～2-1）」において、表1-1に記載の各油剤の代わりに、下記表3-3に記載の各油剤を用いたこと以外は、上記作製例Bと同様の方法で、下記表4-3に記載の実施例実施例1A-3～6A-3の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を作製した。

[0110] <評価>

得られた撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維について、前述した方法に従って、撥水性及び触感を評価した。また、実施例1A-3～6A-3では、前述した方法に従って、静電気量を評価した。結果を表4-3に示す。

[0111] [表3-3]

	シリコーン(B)	帯電防止剤(D)	水	油剤の適用方法
	種類/質量%	種類/質量%	質量%	
油剤1A-3	B1-3 / 1.3	—	98.70	B
油剤2A-3	B1-3 / 1.3	D1 / 0.25	98.45	B
油剤3A-3	B1-3 / 1.3	D1 / 0.5	98.20	B
油剤4A-3	B1-3 / 1.3	D1 / 1.3	97.40	B
油剤5A-3	B1-3 / 1.3	D2 / 0.2	98.50	B
油剤6A-3	B1-3 / 1.3	D3 / 0.2	98.50	B

[0112]

[表4-3]

		シリコーン(B) 種類/%owf	帯電防止剤(D) 種類/%owf	比率		撥水性		触感	静電気量 (kV)
				(B)	(D)	沈降時間	評価		
実施例1A-3	油剤1A-3	B1 / 0.26	—	1.00	0.00	30分以上	○	A	-6.1
実施例2A-3	油剤2A-3	B1 / 0.26	D1 / 0.05	1.00	0.19	30分以上	○	A	-1.3
実施例3A-3	油剤3A-3	B1 / 0.26	D1 / 0.1	1.00	0.38	30分以上	○	A	-1.4
実施例4A-3	油剤4A-3	B1 / 0.26	D1 / 0.26	1.00	1.00	5分	△	A	0
実施例5A-3	油剤5A-3	B1 / 0.26	D2 / 0.04	1.00	0.15	30分以上	○	A	-2.4
実施例6A-3	油剤6A-3	B1 / 0.26	D3 / 0.04	1.00	0.15	30分以上	○	A	-4.1

[0113] 表4-3から、縮合反応型ポリジメチルシロキサン(B-3)の付着量と、帯電防止剤(D)の付着量との質量比率が、(B-3) : (D) = 1 : 0.15以上0.7以下である場合、撥水性に優れるとともに、静電気の抑制

効果にも優れることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を含む撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維であって、
- 撥水剤（B）が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着しており、
- 前記撥水剤（B）が、フルオロ基を有しておらず、
- 前記撥水剤（B）が、デンドリマー系撥水剤（B-1）、アルキルウレタン系撥水剤（B-2）、及び縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）からなる群より選択される少なくとも1種を含み、
- 前記デンドリマー系撥水剤（B-1）が、エステル及び／又はウレタン結合を有しており、
- 前記アルキルウレタン系撥水剤（B-2）が、長鎖炭化水素側鎖を有しており、かつ、非デンドリマー型であり、
- 前記縮合反応型ポリジメチルシロキサン（B-3）が、両末端にヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有する有機基、又はヒドロキシ基を生じうる有機基を有しており、
- 前記撥水剤（B）の付着量が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.05質量%以上1.0質量%以下である、撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。
- [請求項2] さらに変性シリコーン（C）が前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）に付着しており、
- 前記変性シリコーン（C）が、エポキシ基及び／又はアミノ基で置換されたジメチルシロキサン重合体であり、
- 前記変性シリコーン（C）の付着量が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維（A）の全質量に対して、0.01質量%以上0.5質量%以下である、請求項1に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。
- [請求項3] 前記デンドリマー系撥水剤（B-1）が、疎水性末端残基を有する

、請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項4] 前記アルキルウレタン系撥水剤(B-2)が、ソルビタンに由来する骨格を有する、請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項5] さらに帯電防止剤(D)として、イオン性帯電防止剤(D1)及び／又は非イオン性帯電防止剤(D2)が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)に付着しており、

前記帯電防止剤(D)の付着量が、前記ポリアクリロニトリル系合成繊維(A)の全質量に対して、0.05質量%以上0.3質量%以下である、請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項6] 前記デンドリマー系撥水剤(B-1)の付着量と、前記変性シリコーン(C)の付着量との質量比率が、(B-1) : (C) = 1 : 0.03以上0.3以下である、請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項7] 前記アルキルウレタン系撥水剤(B-2)の付着量と、前記変性シリコーン(C)の付着量との質量比率が、(B-2) : (C) = 1 : 0.03以上0.5以下である、請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項8] 前記撥水剤(B)の付着量と、前記帯電防止剤(D)の付着量との質量比率が、(B) : (D) = 1 : 0.15以上0.7以下である、請求項5に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項9] 前記デンドリマー系撥水剤(B-1)の付着量と、前記変性シリコーン(C)の付着量との質量比率が、(B-1) : (C) = 1 : 0.03以上0.3以下であり、

前記デンドリマー系撥水剤(B-1)の付着量と、前記帯電防止剤(D)の付着量との質量比率が、(B-1) : (D) = 1 : 0.15

以上0.7以下である、請求項5に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項10] 前記アルキルウレタン系撥水剤（B-2）の付着量と、前記変性シリコーン（C）の付着量との質量比率が、（B-2）：（C）＝1：0.03以上0.5以下であり、

前記アルキルウレタン系撥水剤（B-2）の付着量と、前記帯電防止剤（D）の付着量との質量比率が、（B-2）：（D）＝1：0.15以上0.7以下である、請求項5に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項11] 単繊維繊維度が1 dtex以上100 dtex以下である、請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維。

[請求項12] 請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法であって、

アクリロニトリル系重合体を含む紡糸液を湿式紡糸することにより凝固糸条を得ることと、乾燥させる前の被処理糸条を、前記撥水剤（B）を含む油剤と接触させることとを含む、製造方法。

[請求項13] 請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維の製造方法であって、

乾燥されたポリアクリロニトリル系合成繊維（A）を、前記撥水剤（B）を含む油剤と接触させることと、該接触処理後の糸状を乾燥させることとを含む、製造方法。

[請求項14] 請求項1又は2に記載の撥水性ポリアクリロニトリル系人工毛髪繊維を含む、頭飾製品。

[請求項15] 前記頭飾製品が、ヘアウィッグ、かつら、ウィーピング、ヘアエクステンション、ブレードヘア、ヘアアクセサリ、及びドールヘアからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項14に記載の頭飾製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>D06M 15/564</i>(2006.01)i; <i>A41G 3/00</i>(2006.01)i; <i>C09K 3/18</i>(2006.01)i; <i>D06M 13/463</i>(2006.01)i; <i>D06M 13/467</i>(2006.01)i; <i>D06M 15/21</i>(2006.01)i; <i>D06M 15/507</i>(2006.01)i; <i>D06M 15/572</i>(2006.01)i; <i>D06M 15/643</i>(2006.01)i; <i>D06M 101/28</i>(2006.01)n FI: D06M15/564; A41G3/00 A; A41G3/00 N; C09K3/18 101; C09K3/18 104; D06M13/463; D06M13/467; D06M15/21; D06M15/507; D06M15/572; D06M15/643; D06M101:28</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A41G1/00-11/02, A61F2/00, A61F2/02-2/80, A61F3/00-4/00, A63H1/00-37/00, C09K3/18, D06M10/00-16/00, D06M19/00-23/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-3969 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD) 14 January 1993 (1993-01-14) claims, paragraphs [0006], [0009], [0010]	1, 3-5, 8, 11-15
Y	WO 2021/132172 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 01 July 2021 (2021-07-01) claims, paragraphs [0201], [0205]-[0212], [0309]	1, 3-5, 8, 11-15
Y	JP 6937966 B1 (SHOWA DENKO K.K.) 22 September 2021 (2021-09-22) claims, paragraph [0050], examples	1, 3-5, 8, 11-15
A	JP 03-97971 A (UNION CARBIDE CHEM & PLAST CO INC) 23 April 1991 (1991-04-23)	1-15
A	US 5496401 A (YANG, Sue-Lein L.) 05 March 1996 (1996-03-05)	1-15
A	JP 9-228255 A (TOSHIBA SILICONE CO LTD) 02 September 1997 (1997-09-02)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 08 June 2023		Date of mailing of the international search report 20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/012982

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	05-3969	A	14 January 1993	US 5411800 A claims, column 2, lines 39-43, column 2, line 66 to column 3, line 6	
				EP 483640 A1	
WO	2021/132172	A1	01 July 2021	US 2023/0037578 A1 claims, paragraphs [0217], [0222]-[0230], [0332]	
				EP 4083078 A1	
				CN 114867815 A	
				KR 10-2022-0128612 A	
JP	6937966	B1	22 September 2021	EP 3872106 A1 claims, paragraph [0050], examples	
				CN 112805434 A	
				KR 10-2021-0084436 A	
JP	03-97971	A	23 April 1991	US 5000861 A	
				EP 415254 A2	
				KR 10-1991-0004890 A	
US	5496401	A	05 March 1996	(Family: none)	
JP	9-228255	A	02 September 1997	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>D06M 15/564(2006.01)i; A41G 3/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; D06M 13/463(2006.01)i; D06M 13/467(2006.01)i; D06M 15/21(2006.01)i; D06M 15/507(2006.01)i; D06M 15/572(2006.01)i; D06M 15/643(2006.01)i; D06M 101/28(2006.01)n FI: D06M15/564; A41G3/00 A; A41G3/00 N; C09K3/18 101; C09K3/18 104; D06M13/463; D06M13/467; D06M15/21; D06M15/507; D06M15/572; D06M15/643; D06M101:28</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>A41G1/00-11/02, A61F2/00, A61F2/02-2/80, A61F3/00-4/00, A63H1/00-37/00, C09K3/18, D06M10/00-16/00, D06M19/00-23/18</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 05-3969 A (鐘淵化学工業株式会社) 14.01.1993 (1993-01-14) [特許請求の範囲]、[0006]、[0009]、[0010]</td> <td>1,3-5,8,11-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/132172 A1 (三井化学株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、[0201]、[0205] - [0212]、[0309]</td> <td>1,3-5,8,11-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 6937966 B1 (昭和電工株式会社) 22.09.2021 (2021-09-22) [特許請求の範囲]、[0050]、[実施例]</td> <td>1,3-5,8,11-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 03-97971 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・カンパニー・インコーポレーテッド) 23.04.1991 (1991-04-23)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5496401 A (YANG, Sue-Lein L.) 05.03.1996 (1996-03-05)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 9-228255 A (東芝シリコン株式会社) 02.09.1997 (1997-09-02)</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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 05-3969 A (鐘淵化学工業株式会社) 14.01.1993 (1993-01-14) [特許請求の範囲]、[0006]、[0009]、[0010]	1,3-5,8,11-15	Y	WO 2021/132172 A1 (三井化学株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、[0201]、[0205] - [0212]、[0309]	1,3-5,8,11-15	Y	JP 6937966 B1 (昭和電工株式会社) 22.09.2021 (2021-09-22) [特許請求の範囲]、[0050]、[実施例]	1,3-5,8,11-15	A	JP 03-97971 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・カンパニー・インコーポレーテッド) 23.04.1991 (1991-04-23)	1-15	A	US 5496401 A (YANG, Sue-Lein L.) 05.03.1996 (1996-03-05)	1-15	A	JP 9-228255 A (東芝シリコン株式会社) 02.09.1997 (1997-09-02)	1-15
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 05-3969 A (鐘淵化学工業株式会社) 14.01.1993 (1993-01-14) [特許請求の範囲]、[0006]、[0009]、[0010]	1,3-5,8,11-15																					
Y	WO 2021/132172 A1 (三井化学株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、[0201]、[0205] - [0212]、[0309]	1,3-5,8,11-15																					
Y	JP 6937966 B1 (昭和電工株式会社) 22.09.2021 (2021-09-22) [特許請求の範囲]、[0050]、[実施例]	1,3-5,8,11-15																					
A	JP 03-97971 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・カンパニー・インコーポレーテッド) 23.04.1991 (1991-04-23)	1-15																					
A	US 5496401 A (YANG, Sue-Lein L.) 05.03.1996 (1996-03-05)	1-15																					
A	JP 9-228255 A (東芝シリコン株式会社) 02.09.1997 (1997-09-02)	1-15																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>08.06.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.06.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>長谷川 大輔 4S 4773</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3474</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/012982

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	05-3969	A	14.01.1993	US	5411800	A	
				claims, column 2 lines 39-43, column 2 line 66-column 3 line 6			
				EP	483640	A1	

WO	2021/132172	A1	01.07.2021	US	2023/0037578	A1	
				claims, [0217], [0222]-[0230], [0332]			
				EP	4083078	A1	
				CN	114867815	A	
				KR	10-2022-0128612	A	

JP	6937966	B1	22.09.2021	EP	3872106	A1	
				claims, [0050], EXAMPLES			
				CN	112805434	A	
				KR	10-2021-0084436	A	

JP	03-97971	A	23.04.1991	US	5000861	A	
				EP	415254	A2	
				KR	10-1991-0004890	A	

US	5496401	A	05.03.1996	(ファミリーなし)			

JP	9-228255	A	02.09.1997	(ファミリーなし)			
