

(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5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074220 A1

(51) 国際特許分類:

D06M 15/03 (2006.01) *D06M 15/53* (2006.01)
A41G 3/00 (2006.01) *D06M 101/28* (2006.01)
D06M 13/224 (2006.01)

LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/035726

(22) 国際出願日: 2022年9月26日(26.09.2022)

(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 2021-176285 2021年10月28日(28.10.2021) 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). 岡本章寛 (OKAMOTO Akihiro). 田中健 (TANAKA Takeshi).

(74) 代理人: 弁理士法人池内アンドパートナーズ (IKEUCHI & PARTNERS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号 OAPタワー26階 Osaka (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,

(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, 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, 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))

(54) **Title:** ANTIMICROBIAL ACRYLIC ARTIFICIAL HAIR FIBERS, HEADWEAR PRODUCT COMPRISING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維、それを含む頭飾製品、及びその製造方法

(57) **Abstract:** One or more embodiments of the present invention relate to antimicrobial acrylic artificial hair fibers which contain chitosan and a nonionic surfactant, wherein: the content of chitosan extracted with dilute acetic acid is 0.005 to 0.4% by weight; the content of chitosan extracted with concentrated hydrochloric acid is 0.014 to 1.2% by weight; the content of the nonionic surfactant is 0.10 to 0.90% by weight; the nonionic surfactant is composed of one or more substances that are selected from the group consisting of a polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, a polyoxyethylene fatty acid monoester and a polyoxyethylene alkyl ether; and the nonionic surfactant has an HLB of 13.0 or more.

(57) 要約: 本発明の1以上の実施形態は、キトサン及び非イオン性界面活性剤を含み、希酢酸で抽出したキトサンの含有量は0.005~0.4重量%であり、或いは濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は0.014~1.2重量%であり、前記非イオン性界面活性剤の含有量は0.10~0.90重量%であり、前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、前記非イオン性界面活性剤のHLBは13.0以上である抗菌性アクリル系人工毛髪繊維に関する。



WO 2023/074220 A1

明 細 書

発明の名称：

抗菌性アクリル系人工毛髪繊維、それを含む頭飾製品、及びその製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、かつら等の頭飾製品に用いられる抗菌性アクリル系人工毛髪繊維、それを含む頭飾製品、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] かつら等の頭飾製品においては、従来、人毛や人工毛髪が使われていたが、近年、人毛の入手が困難となり、人工毛髪の需要が高まっている。アクリル系繊維は、触感、艶及びボリューム感が人毛に良く似ていることから、人工毛髪として好適に用いられていた。例えば、特許文献1には、アクリロニトリル、塩化ビニル等のハロゲン含有ビニル系単量体とこれらと共重合可能なビニル系単量体からなるアクリル系重合体を用いてなる繊維を用いた人工毛髪が提案されている。

しかし、特許文献1に記載の従来のアクリル系人工毛髪は、抗菌性が低く、長期間人工毛髪を着用したり、着用後保存しておく場合に細菌が発生したり増殖する問題があった。

特許文献2には、衣料に用いるアクリル繊維として、キトサン及び第4級アンモニウム塩を含む抗菌性アクリル繊維が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-227028号公報

特許文献2：特開平10-158978号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 合成繊維の場合、静電気等を抑制するために、油剤を付与することが行われているが、キトサンを含むアクリル系繊維に油剤を付与すると、光沢が悪

化し、人工毛髪として使用することが困難な場合があった。

[0005] 本発明は、前記問題を解決するため、抗菌性及び光沢が良好であるアクリル系人工毛髪繊維、それを含む頭飾製品、及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の1以上の実施形態は、キトサン及び非イオン性界面活性剤を含み、希酢酸で抽出したキトサンの含有量は0.005～0.4重量%であり、前記非イオン性界面活性剤の含有量は0.10～0.90重量%であり、前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、前記非イオン性界面活性剤のHLBは13.0以上である抗菌性アクリル系人工毛髪繊維に関する。

[0007] 本発明の1以上の実施形態は、キトサン及び非イオン性界面活性剤を含み、濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は0.014～1.2重量%であり、前記非イオン性界面活性剤の含有量は0.10～0.90重量%であり、前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、前記非イオン性界面活性剤のHLBは13.0以上である抗菌性アクリル系人工毛髪繊維に関する。

[0008] 本発明の1以上の実施形態は、前記抗菌性アクリル系人工毛髪繊維を含むことを特徴とする頭飾製品に関する。

[0009] 本発明の1以上の実施形態は、前記抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法であって、アクリル系共重合体を含む紡糸液を湿式紡糸し、得られた糸条が乾燥する前に糸条にキトサン及び非イオン性界面活性剤を付与しており、前記非イオン性界面活性剤は、HLBが13.0以上であり、かつポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上である、抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、抗菌性及び光沢が良好である抗菌性アクリル系人工毛髪繊維及びそれを含む頭飾製品を提供することができる。

また、本発明の製造方法によれば、湿式紡糸にて、抗菌性及び光沢が良好である抗菌性アクリル系人工毛髪繊維を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の発明者らは、アクリル系人工毛髪繊維において、抗菌性を付与するとともに、人工毛髪としての光沢を向上することについて検討を重ねた。その結果、油剤としてポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、所定のHLBを有する非イオン界面活性剤を用いるとともに、キトサン及び非イオン界面活性剤の含有量を所定の範囲にすることで、抗菌性及び光沢が良好である抗菌性アクリル系人工毛髪繊維が得られることを見出した。また、本発明の1以上の好ましい実施形態において、該抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、消臭性を有する。また、本発明の1以上の好ましい実施形態において、該抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、防臭性を有する。

[0012] 本発明の1以上の実施形態において、数値範囲を「～」で示した場合、両端の値を含む。例えば、「X～Y」という数値範囲は、X及びYという両端値を含む範囲となる。また、本明細書において、数値範囲が複数記載されている場合、異なる数値範囲の上限及び下限を適宜組み合わせた数値範囲を含むものとする。

[0013] (抗菌性アクリル系人工毛髪繊維)

抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、キトサン及び非イオン性界面活性剤を含む。

[0014] キトサンは、天然高分子であるキチンの脱アセチル化物である。例えば、カニやエビ等の甲殻類の外骨格から得られるキチンを、濃アルカリ中での煮沸処理等により脱アセチル化して得ることができる。キトサンの脱アセチル化度は、特に限定されず、約60～99%でもよく、例えば、消臭性の観点

から、70～99%であることが好ましく、80～99%であることがより好ましい。キトサンの脱アセチル化度は、例えば、NMR分光法、赤外線吸収スペクトル法（IR）、及びコロイド滴定法等で測定することができる。キトサンの重量平均分子量は、特に限定されず、約1万～100万でもよく、水溶液のハンドリング性の観点から、1万～50万であることが好ましく、1万～30万であることがより好ましい。本明細書において、化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することができ、GPC測定は、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにて行い、数重量平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

[0015] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は使用上、肌や口に触れやすいため、安全性の観点から、キトサンは、アレルゲン含有量が少ないことが好ましい。キトサンは甲殻類由来の原料から精製される場合が多いため、アレルゲンの一種である甲殻類タンパク質が含有しうる。キトサン中の甲殻類タンパク質含有量は、例えば、キトサン1gあたり9.9 μ g以下であることが好ましく、5.0 μ g以下であることがより好ましく、1.0 μ g以下であることがさらに好ましい。例えば、食品採取重量1gあたりの特定原材料等由来のタンパク質含量が10 μ g以上の試料については、微量を超える特定原材料が混入している可能性があるものと判断される場合がある。キトサンにおけるタンパク質の含有量は、例えば、ELISA法により測定することができる。具体的には、マルハニチロ株式会社製の甲殻類キットⅠⅠ「マルハニチロ」又は日水製薬株式会社製のFAテスト EⅠA－甲殻類ⅠⅠ「ニッスイ」を用いて、ELISA法によりキトサン中の甲殻類タンパク質含有量を測定することができる。

[0016] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維において、希酢酸で抽出したキトサンの含有量は0.005～0.4重量%である。キトサンの含有量が少なすぎると、抗菌性が劣る。一方、キトサンの含有量が大すぎると、延伸しにくくなり、工程安定性が劣る。抗菌性の観点から、希酢酸で抽出したキトサンの含有

量は、0.01重量%以上であることが好ましい。抗菌性に優れるとともに、防臭性能にも優れる観点から、希酢酸で抽出したキトサンの含有量は、0.02重量%以上であることが好ましく、0.03重量%以上であることがより好ましく、0.05重量%以上であることがさらに好ましく、0.06重量%以上であることが特に好ましい。希酢酸で抽出したキトサンの含有量は、延伸性や光沢を向上させる観点から、0.4重量%以下であることが好ましく、0.3重量%以下であることがより好ましい。本明細書において、希酢酸で抽出したキトサンの含有量は、下記のとおりに測定算出することができる。

[0017] (希酢酸で抽出したキトサンの含有量)

1) グリシン1.87gと塩化ナトリウム1.46gを純水に溶解させ250gの溶液とし、更に0.1M塩酸をpH3.2になるまで加え、緩衝液を作製する。

2) R e a c t i v e Red 4を150mg純水で溶解させて100gの溶液とし、この溶液5gを1)の緩衝液で50倍希釈し、染料液を作製する。

3) ガラス瓶に繊維3.0gと0.1重量%の酢酸水溶液20gを加え90℃で1時間加熱し、抽出液を作製する。

4) 抽出液を放冷後、すぐに染料液5mLと抽出液0.5mLを混合し、紫外可視分光光度計にて578nmの吸光度を測定する。このとき、緩衝液0.5mLと染料液5mLの混合液をリファレンスにする。

5) 緩衝液0.5mLと染料液5mLの混合液をリファレンスに、0.0025重量%～0.025重量%に調製したキトサン水溶液0.5mLと染料液5mLの混合液を用いて578nmの吸光度から検量線を作成した。この検量線と4)の吸光度の値を基に抽出液中のキトサン濃度を算出し、希酢酸で抽出したキトサンの含有量を求める。

[0018] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維におけるキトサンの含有量は、上述したようにキトサンを希酢酸で抽出して希酢酸で抽出したキトサンの含有量として

表してもよく、後述するようにキトサンを濃塩酸で抽出して濃塩酸で抽出したキトサンの含有量として表してもよい。なお、濃塩酸で抽出した場合は、繊維中のキトサンのほとんどを抽出可能である。

[0019] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維において、濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は0.014～1.2重量%である。キトサンの含有量が少なすぎると、抗菌性が劣る。一方、キトサンの含有量が多すぎると、延伸しにくくなり、工程安定性が劣る。抗菌性の観点から、濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は、0.015重量%以上であることが好ましく、0.02重量%以上であることがより好ましい。抗菌性に優れるとともに、防臭性能にも優れる観点から、濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は、0.04重量%以上であることがさらに好ましく、0.06重量%以上であることがさらにより好ましく、0.08重量%以上であることがさらにより好ましく、0.1重量%以上であることが特に好ましい。濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は、延伸性や光沢を向上させる観点から、1.0重量%以下であることが好ましく、0.9重量%以下であることがより好ましく、0.8重量%以下であることがさらに好ましく、0.7重量%以下であることがさらにより好ましい。本明細書において、濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は、下記のとおりに測定算出することができる。

[0020] (濃塩酸で抽出したキトサンの含有量)

繊維試料0.2gを12N塩酸10mLで加熱還流しキトサンを分解後、水で20mLに定容し、キトサン分解液を得る。水30mL中に、キトサン分解液を2mL及び3.8gホウ酸ナトリウムを加えた後、12N塩酸でpH7に中和し50mLに定容する。得られた溶液1mLを誘導体化試薬のクロロギ酸9-フルオレニルメチル(20mg/20mLアセトニトリル溶液)と混和し静置後、アセトニトリル：水＝1：1(0.25%ギ酸含有)の混合溶媒3mL加えたものをHPLC供試液とした。HPLC分析により得られるピーク面積と、グルコサミン塩酸塩で作成した検量線から、濃塩酸で抽出したキトサン含有量を求める。

[0021] 非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上である。非イオン界面活性剤は、HLBが13.0以上である。本明細書において、非イオン界面活性剤のHLB（親水性親油性バランス）は、グリフィン法にて求められるものである。非イオン界面活性剤のHLBが13.0以上であることにより、キトサンが繊維表面で凝集することを抑制しやすく、光沢を良好にすることができる。非イオン界面活性剤のHLBは13.5以上であることが好ましく、14.0以上であることがより好ましく、14.5以上であることがさらに好ましく、15.0以上であることが特に好ましい。また、乳化性の観点から、非イオン性界面活性のHLBは19以下であってもよい。

[0022] ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルは、HLBが13.0以上であればよく、特に限定されない。例えば、ソルビタン脂肪酸モノエステルにオキシエチレン基が付加されたものを適宜用いることができる。オキシエチレン基の平均付加モル数は、好ましくは5～100であり、より好ましくは10～50である。脂肪酸の炭素数は4～30でもよく、好ましくは6～28、より好ましくは8～26、さらに好ましくは10～24、特に好ましくは12～22である。脂肪酸の炭素鎖は直鎖状又は分枝状であってよい。脂肪酸は、飽和脂肪酸でもよく、不飽和脂肪酸でもよい。

[0023] 飽和脂肪酸は、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、テトラコサン酸、ヘキサコサン酸、及びオクタコサン酸等が挙げられる。

[0024] 不飽和脂肪酸は、例えば、パルミトレイン酸、オレイン酸、バクセン酸、ネルボン酸、リノール酸、エイコサジエン酸、リノレン酸、ミード酸、アラキドン酸等が挙げられる。

[0025] ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルは、光沢をより良好にする観点から、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート及びポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートからなる群から選ばれる一つ以上であるこ

とがさらに好ましい。ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートは、オキシエチレン基の平均付加モル数が10～100であることが好ましく、15～30であることがより好ましい。ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートは、オキシエチレン基の平均付加モル数が10～100であることが好ましく、15～100であることがより好ましい。

[0026] ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステルとしては、HLBが13.0以上であればよく、特に限定されない。例えば、脂肪酸とポリオキシエチレングリコールのモノエステルを適宜用いることができる。オキシエチレン基の平均付加モル数は、好ましくは5～100であり、より好ましくは10～50である。脂肪酸の炭素数は4～30でもよく、好ましくは6～28、より好ましくは8～26、さらに好ましくは10～24、特に好ましくは12～20である。脂肪酸の炭素鎖は直鎖状又は分枝状であってよい。脂肪酸は、飽和脂肪酸でもよく、不飽和脂肪酸でもよい。飽和脂肪酸および飽和脂肪酸としては、例えば、上述したものが挙げられる。ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステルは、具体的には、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノカプレート、ポリオキシエチレンモノパルミテート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等が挙げられ、光沢をより良好にする観点から、ポリオキシエチレンモノラウレートであることが好ましく、オキシエチレン基の平均付加モル数が5～15のポリオキシエチレンモノラウレートであることがより好ましい。

[0027] ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、HLBが13.0以上であればよく、特に限定されない。オキシエチレン基の平均付加モル数は、好ましくは5～100であり、より好ましくは10～30である。ポリオキシエチレンアルキルエーテルにおいて、アルキル部位の炭素数は、4～30でもよく、好ましくは6～28、より好ましくは8～26である。アルキル部位の炭素鎖は、直鎖状又は分枝状であってよい。ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、具体的には、ポリオキシエチレンー（2-エチル）ヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンパル

ミチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等が挙げられ、光沢をより良好にする観点から、ポリオキシエチレンー（2-エチル）ヘキシルエーテルであることが好ましく、オキシエチレン基の平均付加モル数が5～20のポリオキシエチレンー（2-エチル）ヘキシルエーテルであることがより好ましい。

[0028] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維において、非イオン性界面活性剤の融点は特に限定されないが、光沢の観点から、25℃以下であることが好ましい、22℃以下であることがより好ましい、20℃以下であることがさらに好ましく、18℃以下であることが特に好ましい。本明細書において、非イオン性界面活性剤の融点は、目視法等にて求められるものである。

[0029] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維において、非イオン性界面活性剤の含有量は0.10～0.90重量%である。非イオン性界面活性剤の含有量が0.10重量%未満であると、静電気発生により工程安定性・加工性が低下する。非イオン性界面活性剤の含有量が0.90重量%を超えると、繊維束の分離性が悪化し、加工性が低下する。非イオン性界面活性剤の含有量は0.80重量%以下であることが好ましく、0.70重量%以下であることがより好ましく、0.60重量%以下であることがさらに好ましく、0.50重量%以下であることが特に好ましい。非イオン性界面活性剤（油剤）の含有量（以下において、油剤付着量とも記す。）は、下記のとおりに測定することができる。

[0030] （油剤付着量）

試料（繊維）約2g（試料重量W0）を12～15cmにカットし、下端に約1mmの孔の空いたステンレス管（油剤抽出管）に詰める。次に、油剤の抽出液として、エタノール：シクロヘキサン＝1：1（重量比）の混合液を35mL準備し、約20mLを油剤抽出管に入れる。抽出液の滴下速度を約1滴／1～1.5秒となるように油剤抽出管の蓋を調整し油剤の抽出を開始する。その際、ヒーターで120℃に加熱されたトレイ（空トレイ重量W1）を滴下液の受け皿として用い、そこに滴下液が落ちるようにセットする

。滴下が終了すると、一旦蓋を外し、ステンレスの棒で油剤抽出管の中にあるファイバーを押し、抽出液を絞り出す。この操作を、残りの抽出液（約 15 mL）を使って、再度行なう。抽出完了後、トレイを 90℃のオーブンに入れ、5 分後取り出し、抽出液が乾燥してなくなり、油剤のみが残存しているトレイの総トレイ重量（W2）を測定し、下記式 1 により油剤付着量（重量%）を算出する。

[式 1]

$$\text{油剤付着量（重量\%）} = (W2 - W1) / W0 \times 100$$

[0031] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維を構成するアクリル系共重合体は、特に限定されず、例えば、アクリロニトリルを 95 重量%未満含み、他のモノマーを 5 重量%より多く含むアクリル系共重合体を用いることができ、好ましくはアクリロニトリルを 80 重量%未満含み、他のモノマーを 20 重量%より多く含むアクリル系共重合体を用いることができる。具体的には、アクリル系共重合体は、アクリロニトリルを 29.5～79.5 重量%、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンを 20～70 重量%、スルホン酸基含有ビニル単量体を 0.5～5 重量%含むことがより好ましい。アクリル系共重合体において、アクリロニトリルの含有量が 29.5～79.5 重量%であると、耐熱性が良好になる。前記アクリル系共重合体において、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンの含有量が 20～70 重量%であると、難燃性が良好になる。アクリル系共重合体がスルホン酸基含有ビニル単量体を 0.5～5 重量%含むことにより、親水性が増加する。さらに好ましくは、アクリル系共重合体は、アクリロニトリルを 34.5～74.5 重量%、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンを 25～65 重量%、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を 0.5～5 重量%含み、さらに好ましくはアクリロニトリルを 39.5～74.5 重量%、塩化ビニルを 25～60 重量%、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を 0.5～5 重量%含み、さらに好ましくはアクリロニトリルを 39.5～69.5 重量%、塩化ビニルを 30～60 重量%、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を 0.5～5 重量%含み、さらに好ま

しくはアクリロニトリルを39.5～59.5重量%、塩化ビニルを40～60重量%、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を0.5～5重量%含み、特に好ましくはアクリロニトリルを39.5～49.5重量%、塩化ビニルを50～60重量%、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を0.5～5重量%含む。触感により優れる観点から、アクリル系共重合体は、塩化ビニルを含むことが好ましい。

[0032] スルホン酸基含有ビニル単量体としては、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。スルホン酸基含有ビニル単量体は一種で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 本発明の1以上の実施形態において、抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、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。添加剤としては、例えば、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、芳香剤等が挙げられる。抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、光沢やキトサン含有油剤の安定性の観点から、油剤として、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上の非イオン性界面活性剤のみを含むことが好ましい。なお、抗菌性アクリル系人工毛髪繊維がその他の油剤を含む場合、繊維束の分離性の観点から、他の油剤とHLBが13.0以上であり、かつポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上の非イオン性界面活性剤の合計含有量が0.90重量%以下であることが好ましい。

[0034] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、人工毛髪として好適に用いる観点から、単繊維繊度が10～100dtexであることが好ましく、20～95d

t e xであることがより好ましく、25～85 d t e xであることがさらに好ましく、30～75 d t e xであることがさらにより好ましく、35～65 d t e xであることが特に好ましい。

[0035] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、抗菌性に優れる観点から、J I S L 1902 : 2015 に準じて測定した抗菌活性値が2.2以上であることが好ましく、3.0以上であることがより好ましく、4.0以上であることがさらに好ましい。抗菌性アクリル系人工毛髪は、洗濯後にも抗菌性に優れる観点から、J I S L 1902 : 2015 に準じて測定した抗菌活性値が4.0以上であることが好ましく、4.5以上であることがより好ましい。抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、例えば、黄色ブドウ球菌等の細菌に対する抗菌性が高い。

[0036] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、防臭性に優れる観点から、黄色ブドウ球菌等の菌の生育により発生するイソ吉草酸の揮発量が繊維1 k gあたり150 μ g以下であることが好ましく、100 μ g以下であることがより好ましく、70 μ g以下であることがさらに好ましい。イソ吉草酸は、頭皮から発生する臭気成分として知られている。本明細書において、菌の生育により発生するイソ吉草酸の揮発量は、具体的には実施例に記載のとおりに測定することができる。

[0037] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、黒色の場合、光沢が良好である観点から、B o s s a N o v a T e c h n o l o g i e s の定義に準じた光沢 L_{BNT} が50.0以上であることが好ましく、65.0以上であることがより好ましい。 L_{BNT} は、B o s s a N o v a T e c h n o l o g i e s 製の S A M B A H a i r S y s t e m を用い、湾曲面に張り付けた繊維束に光源を当て鏡面反射光及び拡散反射光の強度を測定し、下記式2によって算出する。

[式2]

$$L_{BNT} = 100 \times \{ S_{in} / (D + S_{out}) \} \times (1 / W_{visual})$$

S_{in} : 中心鏡面反射光強度

S_{out} : 中心外鏡面反射光強度

D : 拡散反射光強度

W_{visual} [degree] : 反射光の幅

[0038] 抗菌性アクリル系人工毛髪繊維は、消臭性に優れ、例えば、イソ吉草酸に対する消臭率が60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましい。イソ吉草酸は、頭皮から発生する臭気成分として知られている。本明細書において、消臭性は、以下の方法により、測定することができる。

[0039] (消臭性)

1) イソ吉草酸の0.03%水溶液を調製する。

2) 試料1gの表面に、イソ吉草酸水溶液0.2mLを添加したのち、1Lサンプリングバッグ内に入れ、カット部分を塞ぐ。

3) バッグ内を真空ポンプで脱気したのち積算流量計を通じて高純度窒素ガス0.5Lを注入し、密閉する。

4) 室温(20±5℃)で静置2時間後に、2,6-ジフェニルーp-フェニレンオキシド入りカートリッジにより、バッグ内の窒素ガス0.1Lに含まれる揮発性有機化合物を捕集し、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析を行う。トータルイオンクロマトグラムにおけるイソ吉草酸に該当するピークの面積を、解析ソフトにより求め、あらかじめ作成しておいた検量線を用いてガス濃度を求める。

5) 試料の代わりにコントロールを用い、同様にガス濃度を求める。コントロールとしては、頭飾製品であるAFRELL E(モダクリル繊維、カネカ社製、以下、単に「AFRELL E」とも記す。)を用いる。

6) 測定したガス濃度から以下の式3により消臭率を求める。

[式3]

消臭率 [%] = {1 - (試料のガス濃度 [ppm]) / (コントロールのガス濃度 [ppm])} × 100

[0040] (製造方法)

抗菌性アクリル系人工毛髪は、例えば、アクリル系共重合体を含む紡糸液を湿式紡糸し、乾燥する前に糸条にキトサン及びHLBが13.0以上であり、かつポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上の非イオン性界面活性剤を付与することで作製することができる。

[0041] 紡糸液は、例えば、アクリル系共重合体を有機溶媒に溶解することで得ることができる。有機溶媒は、特に限定されず、アクリル系共重合体の良溶媒を適宜用いることができる。良溶媒として、例えば、例えば、メチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、及びアセトン等が挙げられる。汎用性の観点から、アセトンを用いてもよい。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、1.5~4.8重量%の水を含んでも良い。これにより、ボイドの形成を抑制することができる。

[0042] 紡糸液は、アクリル系共重合体100重量部に対し、エポキシ基含有化合物を0.1重量部以上含むことが好ましく、0.2重量部以上含むことがより好ましく、0.3重量部以上含むことがさらに好ましい。紡糸液にエポキシ基含有化合物を含ませることで、臭気、熱による繊維の着色、及び熱水による繊維の失透等を抑制できる点から好ましい。特に、有機溶媒として、ジメチルスルホキシドを用いる場合は、アクリル系人工毛髪繊維を加熱した際、ジメチルスルホキシドの分解による悪臭成分が発生することを効果的に抑制することができる。また、紡糸液は、紡糸性、繊維品質及びコストの観点から、アクリル系共重合体100重量部に対し、エポキシ基含有化合物を5重量部以下含むことが好ましく、3重量部以下含むことがより好ましく、1重量部以下含むことがさらに好ましい。

[0043] エポキシ基含有化合物としては、例えば、グリシジルメタクリレート含有重合体、グリシジルアクリレート含有重合体、エポキシ化植物油、グリシジ

ルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂等を用いることができる。エポキシ基含有化合物は、一種で用いても良く、二種以上を併用してもよい。

[0044] エポキシ基含有化合物は、エポキシ当量（1当量のエポキシ基を含む樹脂の重量）、繊維の着色抑制、ジメチルスルホキシドへの溶解性及び紡糸浴への溶出低減の観点から、グリシジルメタクリレート含有重合体及び／又はグリシジルアクリレート含有重合体であることが好ましく、ポリグリシジルメタクリレートであることがより好ましい。

[0045] エポキシ基含有化合物の重量平均分子量は、特に限定されず、例えば、ジメチルスルホキシドへの溶解性及び紡糸浴への溶出を考慮し、適宜に決めればよい。エポキシ基含有化合物がグリシジルメタクリレート含有重合体及び／又はグリシジルアクリレート含有重合体の場合、例えば、紡糸浴への溶出低減の観点から、重量平均分子量が3000以上であることが好ましく、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒への溶解性の観点から、重量平均分子量が100000以下であることが好ましい。

[0046] 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。前記添加剤としては、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。

[0047] 前記湿式紡糸は、少なくとも、凝固工程、水洗工程及び乾燥工程を含んでもよい。また、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を含むことが好ましい。キトサンの耐久性の観点から、乾燥工程の前にキトサン及び非イオン性界面活性剤を付与する（以下において、油剤付与工程とも記す。）必要がある。付与するキトサン量は、得られるアクリル系繊維中の所望の希酢酸により抽出されるキトサン量の3倍程度が好ましく、或いは、得られるアクリル系繊維中の所望の濃塩酸により抽出されるキトサン量の1倍程度が好ましい。油剤付与工程は、湿式延伸工程の後に行う

ことが好ましい。また、繊維強度の観点から、乾燥工程の後に行う乾式延伸工程を含むことが好ましい。また、必要に応じて、乾式延伸工程の後に行う熱緩和処理工程を含んでもよい。

[0048] まず、凝固工程において、前記紡糸液を、紡糸ノズルを通して、凝固浴へ吐出して凝固させて糸条（凝固糸とも記す。）を形成する。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。

[0049] 紡糸速度は、特に限定されないが、例えば、工業生産性の観点から、 $2 \sim 17 \text{ m/min}$ であることが好ましい。ノズルドラフトは、特に限定されないが、例えば、製造工程安定性の観点から、 $0.8 \sim 2.0$ であることが好ましい。

[0050] 凝固浴は、例えばジメチルスルホキシド等の良溶媒の濃度が $20 \sim 70$ 重量％の水溶液を用いることができる。凝固浴の温度は $5 \sim 40^\circ\text{C}$ とすることができる。凝固浴の有機溶媒濃度が低すぎると、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を形成する傾向がある。

[0051] 次いで、湿式延伸工程において、アクリル系繊維（凝固糸）は、延伸浴中で湿式延伸（一次延伸とも記す。）されることが好ましい。延伸浴は、凝固浴よりジメチルスルホキシド等の良溶媒の濃度が低い水溶液を用いることができる。延伸浴の温度は、 30°C 以上であることが好ましく、 40°C 以上であることがより好ましく、 50°C 以上であることがさらに好ましい。延伸倍率は、特に限定されないが、繊維の強度及び生産性を高める観点から、 $2 \sim 8$ 倍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浴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。

[0052] 次いで、水洗工程において、アクリル系繊維を 30°C 以上の温水で水洗することでアクリル繊維からジメチルスルホキシド等の良溶媒を除去する。或いは、凝固糸を 30°C 以上の温水へ導き、一次延伸と水洗を同時に行ってもよい。或いは、水洗工程を行った後に、一次延伸を行ってもよい。水洗工程

において、例えば、70℃以上の温水を用いることで、アクリル系繊維中のジメチルスルホキシド等の良溶媒を除去しやすくなる。

[0053] 次に、油剤付与工程において、キトサン及び非イオン界面活性剤（HLBが13.0以上であり、かつポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上の非イオン性界面活性剤）を水に溶解若しくは分散した状態のキトサン含有油剤組成物を用いて、キトサン及び非イオン界面活性剤を糸条に付与する。油剤付与工程では、熱水によるカールセット性を向上させるため、ジメチルスルホン、 ϵ -カプロラクタム、炭酸エチレン及びスルホラン等の有機溶媒を糸条に付与してもよい。

[0054] キトサン含有油剤組成物は、例えば、キトサンを0.05～5重量%、非イオン界面活性剤を0.5～10重量%含んでもよい。キトサン含有油剤組成物は、キトサンを溶解させるために、酢酸や塩酸等を含むことが望ましい。キトサン含有油剤組成物は、特に限定されないが、例えば、キトサンを0.05～5重量%、酢酸を0.025～10重量%、非イオン界面活性剤を0.5～10重量%、及びジメチルスルホンを0.1～5重量%含み、残りは水であってもよい。

[0055] キトサン含有油剤組成物は、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。前記添加剤としては、例えば、ウレタン系ポリマーやカチオン系エステルポリマー等の繊維収束剤等が挙げられる。

[0056] 次に、乾燥工程において、アクリル系繊維を乾燥する。乾燥温度は、特に限定されないが、例えば、110～190℃である。乾燥した繊維は、さらに、乾式延伸（二次延伸）することが好ましい。二次延伸の延伸温度は、特に限定されないが、例えば、110～190℃である。延伸比は、特に限定されないが、例えば、1～4倍であることが好ましく、1～3倍であることがより好ましく、1～2倍であることがさらに好ましい。乾燥前の浴延伸を含めた全延伸比は、2～10倍であることが好ましく、2～8倍であるこ

とがより好ましく、2～6倍であることがさらに好ましく、2～4倍であることが特に好ましい。

[0057] 乾式延伸後に、繊維は、熱緩和処理工程において緩和されることが好ましい。緩和率は、特に限定されないが、例えば、5%以上であることが好ましく、10～30%であることがより好ましい。熱緩和処理は、高温、例えば150～200℃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。

[0058] (頭飾製品)

頭飾製品としては、特に限定されないが、例えば、ヘアーウィッグ、かつら、ウィーピング、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、ドールヘアーなどが挙げられる。抗菌性アク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、抗菌性アク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

[0059] 以下、本発明の1以上の実施形態を実施例にて本発明を説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0060] 実施例及び比較例で用いた測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

[0061] (単繊維繊維度)

オートバイプロ式繊維度測定器「DENIER COMPUTER タイプDC-11」(サーチ社製)を使用して測定し、30個のサンプルの測定値の平均値を算出して単繊維繊維度とした。

[0062] (希酢酸で抽出したキトサンの含有量)

以下の手順により、繊維から希酢酸でキトサンを抽出し、希酢酸で抽出したキトサンの含有量を求めた。

1) グリシン〔富士フィルム和光純薬〕 1. 87 g と塩化ナトリウム〔富士フィルム和光純薬〕 1. 46 g を純水に溶解させ 250 g の溶液とし、更に 0. 1 M 塩酸〔富士フィルム和光純薬〕を pH 3. 2 になるまで加え、緩衝液を作製した。

2) Reactive Red 4 [MP Biomedicals, LLC] 150 mg を純水で溶解させて 100 g の溶液とし、この溶液 5 g を 1) の緩衝液で 50 倍希釈し、染料液を作製した。

3) ガラス瓶に繊維 3. 0 g と 0. 1 重量%の酢酸水溶液 20 g を加え 90℃で 1 時間加熱し、抽出液を作製した。

4) 抽出液を放冷後、すぐに染料液 5 mL と抽出液 0. 5 mL を混合し、紫外可視分光光度計〔島津製作所、UV-1800〕にて 578 nm の吸光度を測定した。このとき、緩衝液 0. 5 mL と染料液 5 mL の混合液をリファレンスにした。

5) 緩衝液 0. 5 mL と染料液 5 mL の混合液をリファレンスに、0. 0025 重量%～0. 025 重量%に調製したキトサン水溶液 0. 5 mL と染料液 5 mL の混合液を用いて 578 nm の吸光度から検量線を作成した。この検量線と 4) の吸光度の値を基に抽出液中のキトサン濃度を算出し、希酢酸で抽出したキトサンの含有量を求めた。

[0063] (濃塩酸で抽出したキトサンの含有量)

以下の手順により、繊維から濃塩酸でキトサンを抽出し、濃塩酸で抽出したキトサンの含有量を求めた。

1) 粉碎した繊維試料 0. 2 g を 12 N 塩酸 10 mL で加熱還流しキトサンを分解後、水で 20 mL に定容し、キトサン分解液を得た。

2) 水 30 mL 中に、キトサン分解液を 2 mL 及びホウ酸ナトリウムを 3. 8 g 加えた後、12 N 塩酸で pH 7 に中和し、50 mL に定容した。

3) 2) で得られた溶液 1 mL を誘導体化試薬のクロロギ酸 9-フルオレニルメチル (20 mg / 20 mL アセトニトリル溶液) と混和し 24 時間静置後、アセトニトリル：水 = 1 : 1 (0. 25 % ギ酸含有) の混合溶媒 3 mL

L加えたものをHPLC供試液とした。

4) HPLC分析により得られるピーク面積と、グルコサミン塩酸塩で作成した検量線から、濃塩酸で抽出したキトサン含有量を求めた。

[0064] (油剤付着量)

試料(繊維)約2g(試料重量 W_0)を12~15cmにカットし、下端に約1mmの孔の空いたステンレス管(油剤抽出管)に詰めた。次に、油剤の抽出液として、エタノール：シクロヘキサン=1：1(重量比)の混合液を35mL準備し、約20mLを油剤抽出管に入れた。抽出液の滴下速度を約1滴/1~1.5秒となるように油剤抽出管の蓋を調整し油剤の抽出を開始した。その際、ヒーターで120℃に加熱されたトレイ(空トレイ重量 W_1)を滴下液の受け皿として用い、そこに滴下液が落ちるようにセットした。滴下が終了すると、一旦蓋を外し、ステンレスの棒で油剤抽出管の中にあるファイバーを押し、抽出液を絞り出した。この操作を、残りの抽出液(約15mL)を使って、再度行なった。抽出完了後、トレイを90℃のオーブンに入れ、5分後取り出し、抽出液が乾燥してなくなり、油剤のみが残存しているトレイの総トレイ重量(W_2)を測定し、下記式1より油剤付着量(重量%)を算出した。

[式1]

$$\text{油剤付着量(重量\%)} = (W_2 - W_1) / W_0 \times 100$$

[0065] (抗菌性)

JIS L 1902：2015 繊維製品の抗菌性試験・定量試験(菌液吸収法)により、抗菌活性値を測定した。試験には黄色ぶどう球菌を用いた。試料の形状変質を防ぐため、試料に対する高圧蒸気滅菌処理は行わずに試験を実施した。「SEKマーク繊維製品認証基準」では、抗菌活性値が2.2以上であると、抗菌防臭効果を有することになる。

[0066] (防臭性)

以下の手順により、菌の生育により発生するイソ吉草酸揮発量を測定した。

1) 2 x Y T 培地 10 mL、2 % L - ロイシン 5.0 mL、滅菌水 4.8 mL、及び微生物懸濁液（黄色ぶどう球菌、濁度 OD 600 = 1.0）0.2 mL を混合し、試験菌液を調製した。

2) 繊維試料を長さ約 3 cm に切断し、0.4 g を 50 mL 容量のバイアルに入れ、試験菌液を 100 μ L 添加し、37℃で72時間静置し、微生物を培養した。

3) 72時間培養後の各試料を入れたバイアル瓶から試料を全量取り出し、試料ごとに纏めて5L サンプリングバッグ内に入れ、カット部分を塞いだ。バッグ内を真空ポンプで脱気した後、高純度窒素ガス 2 L を注入し、密閉した。

4) 室温で静置2時間後に、2, 6 - ジフェニル - p - フェニレンオキシド入りカートリッジにより、バッグ内の窒素ガス 1 L に含まれる揮発性有機化合物を捕集し、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析を行った。トータルイオンクロマトグラムにおけるイソ吉草酸に該当するピークの面積を、付属解析ソフトにより求め、あらかじめ作成しておいた検量線を用いて揮発量を求めた。

5) 操作4終了後、バッグから試料を取り出し120℃で乾燥させ、試料の乾燥質量を求めた。

6) 操作4で得られたイソ吉草酸の揮発量と、操作5で得られた試料の乾燥質量から、繊維の乾燥質量 1 kg あたりのイソ吉草酸揮発量を算出した。定量下限は 42 μ g / kg であった。

[0067] (光沢)

[評価1]

かつらの美容評価に3年以上従事した者3名により、総繊維度が120万～130万 d t e x の繊維束試料を用いて目視評価を行い、光沢を判定した。A F R E L L E を基準試料とした。基準試料の光沢評価2にて測定算出した L_{BNT} は 56.3 であった。

A (非常に良好) : 基準試料より良い光沢と評価したもの

B（良好）：基準試料と同等の光沢と評価したもの

C（不良）：基準試料より悪い光沢と評価したもの

[評価2]

Bossa Nova Technologies製 SAMBA Hair Systemを用いて L_{BNT} を測定算出し、 L_{BNT} に基づいて、下記の3段階の基準で光沢を評価した。

< L_{BNT} >

L_{BNT} は、Bossa Nova Technologies製 SAMBA Hair Systemを用い、湾曲面に張り付けた繊維束に光源を当て鏡面反射光及び拡散反射光の強度を測定し、下記式2によって算出した。

[式2]

$$L_{BNT} = 100 \times \{ S_{in} / (D + S_{out}) \} \times (1 / W_{visual})$$

S_{in} ：中心鏡面反射光強度

S_{out} ：中心外鏡面反射光強度

D：拡散反射光強度

W_{visual} [degree]：反射光の幅

<判定>

A（非常に良好）： $L_{BNT} \geq 65.0$

B（良好）： $50.0 \leq L_{BNT} < 65.0$

C（不良）： $L_{BNT} < 50.0$

[0068] （実施例1）

46重量%のアクリロニトリルと、52重量%の塩化ビニルと、2重量%のスチレンスルホン酸ナトリウムからなるアクリル系共重合体をジメチルスルホキシド（DMSO）にて溶解し、アクリル系共重合体の濃度が26.0重量%、水分濃度が2.7重量%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カーボンプラック、赤色染料（C. I. Basic Red 46）及び青色染料（C. I. Basic Blue 41）を、アクリル系共重合体100重量部に対して、それぞれ2.1重量部、0.04重

量部及び0.07重量部になるように添加した。更にポリグリシジルメタクリレート（重量平均分子量12000）をアクリル系共重合体100重量部に対して0.8重量部添加して紡糸原液を作製した。この紡糸原液を25℃、47重量%のDMSO水溶液の凝固浴中に、紡糸ノズル（孔径0.3mm、孔数100個）を用いて押し出して紡糸速度2m/minで湿式紡糸した後、90℃、50重量%のDMSO水溶液の延伸浴中で2.1倍に延伸した。続いて90℃の温水にて水洗を実施した。次いで、水洗後の一次延伸糸をキトサン含有油剤組成物（キトサン0.1重量%、酢酸0.05重量%、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレエート（カッコ内の数値は、オキシエチレン基の平均付加モル数、以下同様；HLB：15.0、融点：-25℃）5.0重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水92.9重量%からなる。）が導入されている油剤槽（60℃）に1～3秒間浸漬して糸条にキトサン含有油剤組成物を含浸させた後、140℃で乾燥してから3倍に延伸し、155℃にて27%緩和処理を施して単繊維繊度が約46dtexのアクリル系繊維を得た。キトサンは、脱アセチル化度が71%であった。キトサン中の甲殻類タンパク質含有量を、マルハニチロ株式会社製の甲殻類キットⅠⅠ「マルハニチロ」及び日水製薬株式会社製のFAテストEⅠA－甲殻類ⅠⅠ「ニッスイ」を用いて測定したところ、いずれの測定においても、キトサン1gあたり0.1μg以下（定量下限以下）であった。

[0069] （実施例2）

キトサン含有油剤組成物として、キトサン1.0重量%、酢酸0.5重量%、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレエート（HLB：15.0、融点：-25℃）4.4重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水92.1重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度が約46dtexのアクリル系繊維を得た。

[0070] （実施例3）

キトサン含有油剤組成物として、キトサン3.0重量%、酢酸1.5重量

%、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレエート（HLB：15.0、融点：-25℃）4.4重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水89.1重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度が約46 dtexのアクリル系繊維を得た。

[0071] （実施例4）

キトサン含有油剤組成物として、キトサン1.0重量%、酢酸0.5重量%、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレエート（HLB：15.0、融点：-25℃）3.0重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水93.5重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度が約46 dtexのアクリル系繊維を得た。

[0072] （実施例5）

キトサン含有油剤組成物として、キトサン1.0重量%、酢酸0.5重量%、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレエート（HLB：15.0、融点：-25℃）7.0重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水89.5重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度が約46 dtexのアクリル系繊維を得た。

[0073] （実施例6）

キトサン含有油剤組成物として、キトサン1.0重量%、酢酸0.5重量%、ポリオキシエチレンモノラウレート（オキシエチレン基の平均付加モル数：9、HLB：13.3、融点：10℃）6.0重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水90.5重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度が約46 dtexのアクリル系繊維を得た。

[0074] （実施例7）

キトサン含有油剤組成物として、キトサン1.0重量%、酢酸0.5重量%、ポリオキシエチレン-（2-エチル）ヘキシルエーテル（オキシエチレン基の平均付加モル数：9、HLB：15、融点：-25℃）6.0重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水90.5重量%からなる組成

物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単繊維繊度が約 4 6 d t e x のアクリル系繊維を得た。

[0075] (実施例 8)

キトサン含有油剤組成物として、キトサン 1. 0 重量%、酢酸 0. 5 重量%、ポリオキシエチレン (2 0) ソルビタンモノラウレート (H L B : 1 6 . 7、融点: - 1 4 °C) 6. 0 重量%、ジメチルスルホン 2. 0 重量%、及び蒸留水 9 0. 5 重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単繊維繊度が約 4 6 d t e x のアクリル系繊維を得た。

[0076] (比較例 1)

キトサン含有油剤組成物として、キトサン 5. 0 重量%、酢酸 2. 5 重量%、ポリオキシエチレン (2 0) ソルビタンモノオレエート (H L B : 1 5 . 0、融点: - 2 5 °C) 4. 4 重量%、ジメチルスルホン 2. 0 重量%、及び蒸留水 8 6. 1 重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてキトサン含有油剤組成物を含侵させ、1 4 0 °C で乾燥した。その後、延伸を試みたところ、延伸を行うことができなかった。

[0077] (比較例 2)

キトサン含有油剤組成物として、キトサン 1. 0 重量%、酢酸 0. 5 重量%、ポリオキシエチレン (2 0) ソルビタンモノオレエート (H L B : 1 5 . 0、融点: - 2 5 °C) 0. 4 重量%、ジメチルスルホン 2. 0 重量%、及び蒸留水 9 6. 1 重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単繊維繊度が約 4 6 d t e x のアクリル系繊維を作製したところ、静電気が強く、取扱が困難であった。

[0078] (比較例 3)

キトサン含有油剤組成物として、キトサン 1. 0 重量%、酢酸 0. 5 重量%、ポリオキシエチレン (2 0) ソルビタンモノオレエート (H L B : 1 5 . 0、融点: - 2 5 °C) 1 0 重量%、ジメチルスルホン 2. 0 重量%、及び蒸留水 8 6. 5 重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単繊維繊度が約 4 6 d t e x のアクリル系繊維を作製したところ、繊維束

の分離性が悪化した。

[0079] (比較例4)

キトサン含有油剤組成物として、キトサン1.0重量%、酢酸0.5重量%、ポリオキシエチレン(20)ソルビタントリオレート(HLB:11.0、融点:−20℃)6.0重量%、ジメチルスルホン2.0重量%、及び蒸留水90.5重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして単繊維繊度が約46dtexのアクリル系繊維を得た。

[0080] 実施例及び比較例のアクリル系繊維のキトサンの含有量、油剤付着量、抗菌性、防臭性、及び光沢を上述したとおりに測定評価し、その結果を下記表1に示した。

[0081] [表1]

	希酢酸で抽出したキトサンの含有量(重量%)	濃塩酸で抽出したキトサンの含有量(重量%)	油剤付着量(重量%)	抗菌活性値	防臭性	光沢		
					イソ吉草酸揮発量(ug/kg)	評価1	評価2	
							L _{BNT}	判定
実施例1	0.005	0.014	0.7	5.7	4800	A	79.57	A
実施例2	0.1	0.23	0.2	6.2	42以下	B	64.59	B
実施例3	0.3	0.70	0.2	4.3	42以下	B	78.06	A
実施例4	0.1	0.26	0.1	6.2	42以下	B	66.97	A
実施例5	0.1	0.22	0.5	5.9	42以下	B	63	B
実施例6	0.1	0.21	0.2	6.0	未測定	B	57.31	B
実施例7	0.1	0.23	0.2	6.9		B	62.5	B
実施例8	0.1	0.25	0.2	5.1		B	54.69	B
比較例1	0.5	1.3	0.2	キトサン付与後に延伸不可				
比較例2	0.1	0.20	0.05	未測定				
比較例3	0.1	0.28	1.0					
比較例4	0.1	0.24	0.2	5.8	未測定	C	47.44	C

[0082] 表1から分かるように、実施例のアクリル系繊維は、抗菌性が高いとともに、光沢が良好であった。また、希酢酸で抽出したキトサンの含有量が0.05重量%以上、或いは濃塩酸で抽出したキトサンの含有量が0.1重量%以上である実施例2～5のアクリル系繊維は、イソ吉草酸揮発量が繊維1kgあたり70μg以下であり、防臭性も良好であった。

一方、希酢酸で抽出したキトサンの含有量が0.4重量%を超える、又は

濃塩酸で抽出したキトサンの含有量が1.2重量%を超える比較例1は、キトサンを付与した後に延伸を行うことができず、工程安定性が悪かった。油剤付着量が0.10重量%未満の比較例2の場合、静電気が発生し、工程安定性及び加工性が悪かった。油剤付着量が0.90重量%を超える比較例3の場合、繊維束の分離性が悪く、加工性が劣る。油剤として、HLBが11のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを用いた比較例4の場合、光沢が悪かった。

[0083] 本発明は、特に限定されないが、少なくとも下記の実施形態を含む。

[1] キトサン及び非イオン性界面活性剤を含み、

希酢酸で抽出したキトサンの含有量は0.005～0.4重量%であり、

前記非イオン性界面活性剤の含有量は0.10～0.90重量%であり、

前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、

前記非イオン性界面活性剤のHLBは13.0以上である、抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

[2] キトサン及び非イオン性界面活性剤を含み、

濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は0.014～1.2重量%であり、

前記非イオン性界面活性剤の含有量は0.10～0.90重量%であり、

前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、

前記非イオン性界面活性剤のHLBは13.0以上である、抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

[3] 前記ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルは、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート及びポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートからなる群から選ばれる一つ以上である、[1]又は[2]に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

〔４〕 前記ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステルは、ポリオキシエチレンモノラウレートである、〔１〕又は〔２〕に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

〔５〕 前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、ポリオキシエチレンー（２－エチル）ヘキシルエーテルである、〔１〕又は〔２〕に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

〔６〕 前記抗菌性アクリル系人工毛髪繊維を構成するアクリル系共重合体は、アクリロニトリルを２９．５～７９．５重量％、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１つ以上の単量体を２０～７０重量％、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を０．５～５重量％含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の人工毛髪用アクリル系人工毛髪繊維。

〔７〕 単繊維繊度が１０～１５０ｄｔｅｘである、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

〔８〕 ＪＩＳ Ｌ １９０２：２０１５に準じて測定した抗菌活性値が２．２以上である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

〔９〕 Bossa Nova Technologiesの定義に準じた光沢 L_{BNT} が５０．０以上である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維を含むことを特徴とする頭飾製品。

〔１１〕 前記頭飾製品は、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で選ばれる一つである、〔１０〕に記載の頭飾製品。

〔１２〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法であって、

アクリル系共重合体を含む紡糸液を湿式紡糸し、得られた糸条が乾燥する前に糸条にキトサン及び非イオン性界面活性剤を付与しており、

前記非イオン性界面活性剤は、HLBが13.0以上であり、かつポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上である、抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法。

〔13〕 湿式延伸した後の糸条にキトサン及び非イオン性界面活性剤を付与する、〔12〕に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法。

〔14〕 キトサン及び非イオン性界面活性剤を付与し、乾燥した後に、糸条を乾式延伸する、〔12〕又は〔13〕に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法。

請求の範囲

- [請求項1] キトサン及び非イオン性界面活性剤を含み、
 希酢酸で抽出したキトサンの含有量は0.005～0.4重量%で
 あり、
 前記非イオン性界面活性剤の含有量は0.10～0.90重量%で
 あり、
 前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪
 酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシ
 エチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、
 前記非イオン性界面活性剤のHLBは13.0以上である、抗菌性
 アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項2] キトサン及び非イオン性界面活性剤を含み、
 濃塩酸で抽出したキトサンの含有量は0.014～1.2重量%で
 あり、
 前記非イオン性界面活性剤の含有量は0.10～0.90重量%で
 あり、
 前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪
 酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシ
 エチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上であり、
 前記非イオン性界面活性剤のHLBは13.0以上である、抗菌性
 アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項3] 前記ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルは、ポリオキシ
 エチレンソルビタンモノオレエート及びポリオキシエチレンソルビタ
 ンモノラウレートからなる群から選ばれる一つ以上である、請求項1
 又は2に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項4] 前記ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステルは、ポリオキシエチレ
 ンモノラウレートである、請求項1又は2に記載の抗菌性アクリル系
 人工毛髪繊維。

- [請求項5] 前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、ポリオキシエチレンー（２－エチル）ヘキシルエーテルである、請求項１又は２に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項6] 前記抗菌性アクリル系人工毛髪繊維を構成するアクリル系共重合体は、アクリロニトリルを２９．５～７９．５重量％、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１つ以上の単量体を２０～７０重量％、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を０．５～５重量％含む、請求項１～５のいずれかに記載の人工毛髪用アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項7] 単繊維繊度が１０～１５０d t e xである、請求項１～６のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項8] J I S L 1902 : 2015 に準じて測定した抗菌活性値が２．２以上である、請求項１～７のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項9] B o s s a N o v a T e c h n o l o g i e s の定義に準じた光沢 L_{BNT} が５０．０以上である、請求項１～８のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維。
- [請求項10] 請求項１～９のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維を含むことを特徴とする頭飾製品。
- [請求項11] 前記頭飾製品は、ヘアーウィッグ、かつら、ウィーピング、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で選ばれる一つである、請求項１０に記載の頭飾製品。
- [請求項12] 請求項１～９のいずれかに記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法であって、
アクリル系共重合体を含む紡糸液を湿式紡糸し、得られた糸条が乾燥する前に糸条にキトサン及び非イオン性界面活性剤を付与しており、

前記非イオン性界面活性剤は、HLBが13.0以上であり、かつポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる一つ以上である、抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法。

[請求項13] 湿式延伸した後の糸条にキトサン及び非イオン性界面活性剤を付与する、請求項12に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法。

[請求項14] キトサン及び非イオン性界面活性剤を付与し、乾燥した後に、糸条を乾式延伸する、請求項12又は13に記載の抗菌性アクリル系人工毛髪繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/035726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 15/03(2006.01)i; **A41G 3/00**(2006.01)i; **D06M 13/224**(2006.01)i; **D06M 15/53**(2006.01)i; **D06M 101/28**(2006.01)n
 FI: D06M15/03; A41G3/00 A; D06M13/224; D06M15/53; D06M101:28

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)

D06M13/00-15/715; A41G3/00; A61L15/00-33/18; A63H3/44

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 98/12369 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 26 March 1998 (1998-03-26) claims	1-14
A	JP 2006-149510 A (SEIREN CO LTD) 15 June 2006 (2006-06-15) example 2, paragraph [0013]	1-14
A	WO 2020/039704 A1 (KANEKA CORPORATION) 27 February 2020 (2020-02-27) claims, example 1	1-14
A	WO 2007/094176 A1 (KANEKA CORPORATION) 23 August 2007 (2007-08-23) example 14	1-14

☐ 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

19 October 2022

Date of mailing of the international search report

01 November 2022

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/JP2022/035726

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	98/12369	A1	26 March 1998	GB	2339717	A	
				claims			
				JP	9-273081	A	
				JP	10-140418	A	
				JP	10-158978	A	
				US	6524508	B1	
				US	6551705	B1	
				KR	10-2000-0036151	A	
				CN	1233296	A	
				CN	1536163	A	
				TW	369571	B	
JP	2006-149510	A	15 June 2006	(Family: none)			
WO	2020/039704	A1	27 February 2020	US	2021/0164130	A1	
				claims, example 1			
WO	2007/094176	A1	23 August 2007	US	2008/0003434	A1	
				example 14			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D06M 15/03(2006.01)i; A41G 3/00(2006.01)i; D06M 13/224(2006.01)i; D06M 15/53(2006.01)i; D06M 101/28(2006.01)n FI: D06M15/03; A41G3/00 A; D06M13/224; D06M15/53; D06M101:28		
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）） D06M13/00-15/715; A41G3/00; A61L15/00-33/18; A63H3/44 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 請求項の番号
A	WO 98/12369 A1（三菱レイヨン株式会社）26.03.1998（1998-03-26） 請求の範囲	1-14
A	JP 2006-149510 A（セーレン株式会社）15.06.2006（2006-06-15） 実施例2，【0013】	1-14
A	WO 2020/039704 A1（株式会社カネカ）27.02.2020（2020-02-27） 請求の範囲，実施例1	1-14
A	WO 2007/094176 A1（株式会社カネカ）23.08.2007（2007-08-23） 実施例14	1-14
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 “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 19.10.2022		国際調査報告の発送日 01.11.2022
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 齋藤 克也 4S 9344 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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/JP2022/035726

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	98/12369	A1	26.03.1998	GB	2339717	A	
				CLAIMS			
				JP	9-273081	A	
				JP	10-140418	A	
				JP	10-158978	A	
				US	6524508	B1	
				US	6551705	B1	
				KR	10-2000-0036151	A	
				CN	1233296	A	
				CN	1536163	A	
				TW	369571	B	
JP	2006-149510	A	15.06.2006	(ファミリーなし)			
WO	2020/039704	A1	27.02.2020	US	2021/0164130	A1	
				Claims, Example 1			
WO	2007/094176	A1	23.08.2007	US	2008/0003434	A1	
				Example 14			