



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、アクリロニトリルと、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体を共重合したアクリル系共重合体で構成された人工毛髪用アクリル系繊維であって、前記人工毛髪用アクリル系繊維は、人工毛髪用アクリル系繊維の全体質量に対して、前記アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒を 0.1～3 質量% 含み、前記人工毛髪用アクリル系繊維は、繊維側面の縦 40 μm 、横 80 μm の領域において、平均表面粗さが 5900 μm^2 以下である人工毛髪用アクリル系繊維に関する。本発明の人工毛髪用アクリル系繊維は、前記アクリル系共重合体 100 質量に対して水を 8～16 質量部含む紡糸原液を湿式紡糸することで作製することができる。これにより、熱水によるカールセット性及びハックリング性が良好な人工毛髪用アクリル系繊維、その製造方法及びそれを含む頭飾製品を提供する。

明 細 書

発明の名称：

人工毛髪用アクリル系繊維、その製造方法及びそれを含む頭飾製品

技術分野

[0001] 本発明は、熱水によるカールセット性及びハックリング性が良好な人工毛髪用アクリル系繊維、その製造方法及びそれを含む頭飾製品に関する。

背景技術

[0002] 従来から、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、人工毛髪用繊維として用いられていた。例えば、特許文献1には、アクリロニトリル35～75質量%、塩化ビニル等のハロゲン含有ビニル系単量体25～65質量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10質量%からなるアクリル系共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。また、特許文献2には、アクリロニトリル35～75質量%、塩化ビニル及び/又は塩化ビニルデン25～65質量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10質量%からなるアクリル系共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。また、特許文献3には、アクリロニトリル30～80質量%と、塩化ビニル及び/又は塩化ビニルデン20～70質量%を含むアクリル系共重合体を用いた人工毛髪用合成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2002-227018号公報

特許文献2：特開2002-227028号公報

特許文献3：WO2012/043348号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1～3に記載されているようなアクリロニトリル

と、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンとを共重合したアクリル系共重合体をジメチルスルホキシド等の有機溶媒に溶解した紡糸原液を用いて湿式紡糸したアクリル系繊維は、熱水によるカールセット性が悪いという問題があった。

[0005] また、人工毛髪用繊維は、通常、ハックリング装置を用いて開織を行っており、ハックリング性を高めることが求められている。

[0006] 本発明は、前記従来の問題を解決するため、熱水によるカールセット性及びハックリング性が良好な人工毛髪用アクリル系繊維、その製造方法及びそれを含む頭飾製品を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、アクリロニトリルと、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体を共重合したアクリル系共重合体で構成された人工毛髪用アクリル系繊維であって、前記人工毛髪用アクリル系繊維は、人工毛髪用アクリル系繊維の全体質量に対して、前記アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒を0.1～3質量%含み、前記人工毛髪用アクリル系繊維は、繊維側面の縦40 μ m、横80 μ mの領域において、平均表面粗さが5900² μ m以下であることを特徴とする人工毛髪用アクリル系繊維に関する。

[0008] 本発明は、また、前記の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法であって、アクリロニトリルと、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体を共重合したアクリル系共重合体が有機溶媒に溶解した紡糸原液を湿式紡糸してアクリル系繊維を得ており、前記紡糸原液は、前記アクリル系共重合体100質量に対して水を8～16質量部含み、前記湿式紡糸において、アクリル系繊維におけるアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒の含有量が0.1～3質量%になるように調整することを特徴とする人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法に関する。

[0009] 本発明は、また、上記の人工毛髪用アクリル系繊維を含むことを特徴とする頭飾製品に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、熱水によるカールセット性及びハックリング性が良好な人工毛髪用アクリル系繊維、及びそれを含む頭飾製品を提供することができる。また、本発明の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法によると、熱水によるカールセット性及びハックリング性が良好な人工毛髪用アクリル系繊維を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は紡糸原液の製造に用いる一例の製造装置の概略説明図である。
[図2]図2は上段に可動ブレードを4枚取り付け、45°ずれて下段に可動ブレードを4枚取り付けた薄膜蒸発機における可動ブレードの配置を説明する模式断面図である。
[図3]図3Aはニップロールによるニップ圧を説明する模式断面図であり、図3Bは同模式表面図である。
[図4]図4A及び図4Bは薄膜蒸発機の伝熱面積に関する模式的説明図である。
[図5]図5A～Cは、異なる形状の可動ブレードの軸方向長さの模式的説明図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の発明者らは、アクリロニトリルと、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体を共重合したアクリル系共重合体で構成されたアクリル系繊維の熱水によるカールセット性及びハックリング性を改善することについて検討を重ねた。その結果、アクリル系繊維中に所定量のアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒を含有させることによって熱水によるカールセット性が改善することを見出した。また、繊維側面において、表面粗さを所定の値にすることでハックリング性が良好になることを見出した。

[0013] 前記アクリル系共重合体は、アクリル系共重合体の全体質量に対して、アクリロニトリルを30～70質量%、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンを

25～69.5質量%、並びにスルホン酸基含有ビニル単量体を0.5～5質量%含むことが好ましい。すなわち、前記アクリル系共重合体は、アクリロニトリル30～70質量%と、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデン25～69.5質量%と、スルホン酸基含有ビニル単量体0.5～5質量%を含む合計100質量%の単量体混合物を重合したものである。前記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30～70質量%であると、耐熱性が良好になり、該アクリル系共重合体で構成されたアクリル系繊維のヘアアイロンによるカールセット時の加工温度を適宜に設定することができる。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25～69.5質量%であると、難燃性が良好になる。前記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質量%含むことにより、染色性が良好になるとともに、親水性が増加し、ボイド率が低くなる。前記アクリル系共重合体は、アクリル系共重合体の全体質量に対して、スルホン酸基含有ビニル単量体を1質量%以上含むことが好ましく、1.5質量%以上含むことがより好ましい。また、前記アクリル系共重合体は、アクリル系共重合体の全体質量に対して、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンを69質量%以下含むことが好ましく、68.5質量%以下含むことがより好ましい。

[0014] 触感により優れる観点から、前記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。

[0015] 前記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等のスルホン酸化合物、パラスチレンスルホン酸ナトリウム等のこれらのスルホン酸化合物のナトリウム塩等の金属塩類、スチレンスルホン酸アミン塩等のこれらのスルホン酸化合物の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ビニル単量体は単独もしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0016] 前記アクリル系共重合体は、アクリロニトリル、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデン、及びスルホン酸基含有ビニル単量体を共重合することで作製することができる。共重合の方法は、特に限定されず、通常のビニル重合法、例えば、スラリー重合法、乳化重合法、溶液重合法等の方法を用いることができる。所望の分子量を有する重合体を容易に得る観点から、重合は乳化重合法で行うことが好ましく、生産工程の安定性から、単一の反応槽にて連続的に行うことが好ましい。

[0017] アクリロニトリルと、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体の重合を単一反応槽において連続的に行う際、重合反応開始時にはスルホン酸基含有ビニル単量体を反応槽に投入せず、重合反応開始後、アクリル系共重合体の収量がアクリル系共重合体の目的量の8質量%以上21質量%以下になる所定の時点から、重合反応が終了するまで、スルホン酸基含有ビニル単量体を一定の速度で連続的に投入することで、前記アクリル系共重合体を得ることが好ましい。このように作製したアクリル系共重合体を有機溶媒に溶解し、得られた紡糸原液を湿式紡糸すると、表面が平滑な繊維が得られやすい。

[0018] 前記乳化重合は、スルホン酸基含有ビニル単量体の反応槽への投入を上述するとおりに行う以外は、一般的な方法と同様に水溶性開始剤の存在下、乳化剤を用いて行うことができる。

[0019] 水溶性開始剤としては、特に限定されないが、酸化剤として機能する過硫酸塩を用いることが好ましい。活性化エネルギーが低く低温でも収率を高めることができる。過硫酸塩は、単量体の合計重量を100重量部とした場合、0.1～0.4重量部添加することが好ましく、0.2～0.3重量部添加することがより好ましい。

[0020] 過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。還元剤としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、重亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。その他に、硫酸鉄や硫酸銅等の触媒分

解促進剤、*t*-ブチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等の連鎖移動剤を併用しても良い。乳化剤は、通常乳化重合で使用するアニオン性界面活性剤が好ましく、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルアルコール硫酸エステル塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アルキルアルコール硫酸エステル塩としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等を用いることができる。

[0021] 重合温度は、アクリル系共重合体の生産性や品質の点から40～70℃であることが好ましく、より好ましくは45～55℃である。反応槽へ連続的に添加する単量体、開始剤、乳化剤及び水等の原料類は、定量ポンプの制御下で正確に添加するが、反応槽内で発生する重合熱の除熱量を確保するため必要に応じて予め冷却しても良い。反応槽からのラテックスの払い出しは、反応槽内部の圧力を保持しかつ添加原料と同量の共重合体液を払い出すように反応槽底部あるいは側面下部から定量ポンプ若しくは流量制御弁を用いて行うのが好ましい。反応槽内部の平均滞留時間（反応槽の容積を1時間あたりの追加原料量で除した時間）は、通常0.5～10時間、好ましくは1.5～3時間とするのがラテックスの機械的安定性及び共重合体を繊維とした際の品質の面で好ましい。払い出されたアクリル系共重合体のラテックスには、必要に応じて重合禁止剤、凝固剤、難燃剤、pH調節剤を添加しても良く、未反応単量体の回収や後重合を行っても良い。その後、凝固、熱処理、脱水、水洗、乾燥等公知の方法を経てアクリル系共重合体を得ることができる。

[0022] 前記人工毛髪用アクリル系繊維において、前記アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒（以下において、「有機溶媒A」とも記す。）の含有率が0.1～3質量%である。アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率が上記範囲内であると、熱水によるカールセット性が向上するとともに、紡糸性も良好になる。アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率が0.1質量%未満であると、熱水によるカールセット性を改善できない。また、アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率が3質量%を超えると、カール保持性が劣

る恐れや紡糸性が悪化して単糸切れが発生する恐れがある。前記人工毛髪用アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率は0.2質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.25質量%以上であり、さらに好ましくは0.3質量%以上である。また、前記人工毛髪用アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率は2.8質量%以下であることが好ましく、より好ましくは2.5質量%以下であり、さらに好ましくは2質量%以下である。本発明の実施形態において、アクリル系共重合体100質量部に、所定の有機溶媒を20質量部添加し、90℃で30分間加熱した後の状態が透明である場合、該有機溶媒は「アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒」とみなす。アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホン、ε-カプロラクタム、炭酸エチレン、及びスルホラン等が挙げられる。なお、本発明の人工毛髪用アクリル系繊維が二種以上の有機溶媒Aを含む場合、人工毛髪用アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率は、二種以上の有機溶媒Aの合計含有率である。本発明の実施形態の人工毛髪用アクリル系繊維において、溶媒Aは熱水によるカールセット性を向上させる機能を有しており、熱セット等を施す前の繊維中の溶媒Aの含有率が0.1～3質量%であればよく、熱セット等を施した後の繊維中の溶媒Aの含有率は0.1～3質量%であってもよく、0.1質量%未満であってもよい。

[0023] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、特に限定されないが、良好な触感や櫛通りが確保できるという観点から、有機溶媒Aとして、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、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からなる群から選ばれる一種以上を含むことが好ましく、乾燥工程での有機溶媒の蒸発を防ぐという観点から、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、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からなる群から選ばれる一種以上を含むことがより好ま

しく、人体への安全性という観点から、ジメチルスルホキシド、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からなる群から選ばれる一種以上を含むことがさらに好ましく、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からなる群から選ばれる一種以上を含むことがさらに好ましい。

- [0024] 本発明の実施形態において、有機溶媒Aの沸点が水より高い場合、人工毛髪用アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率は、下記のように測定算出する。純水を入れたガラスサンプル瓶中に、純水が溢れないように繊維を入れ、95℃以上の熱水中で2時間以上加熱し、繊維中の有機溶媒を抽出した後、この抽出液をガスクロマトグラフィ等で分析し、繊維中の有機溶媒の質量(W1)を得る。ガラスサンプル瓶中の繊維は純水で洗浄した後に、110℃の温度で4時間以上乾燥させて、乾燥後の繊維の質量(W2)を測定し、次式にてアクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率を算出する。

$$\text{アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率(質量\%)} = (W1) / (W1 + W2) \times 100$$

- [0025] また、本発明の実施形態において、有機溶媒Aの沸点が水より低い場合は、人工毛髪用アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率は、下記のように測定算出する。アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒（繊維中の有機溶媒とは異なる）中に繊維を入れ、溶解して得たポリマー溶液をガスクロマトグラフィで分析し、繊維中の有機溶媒の質量(W3)を得る。有機溶媒に溶解した上記繊維と同じ質量の繊維を110℃の温度で4時間以上乾燥させ、乾燥後の繊維の質量(W4)を測定し、次式にてアクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率を算出する。

$$\text{アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率(質量\%)} = (W3) / (W4) \times 100$$

- [0026] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、繊維側面の縦40 μm 、横80 μm の領域において、平均表面粗さが5900 μm^2 以下であり、好ましくは5600 μm^2 以下であり、より好ましくは5200 μm^2 以下である。また、前記人

工毛髪用アクリル系繊維は、ハックリング性に優れる観点から、繊維側面の縦 $40\mu\text{m}$ 、横 $80\mu\text{m}$ の領域において、最大表面粗さが $6800\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $6500\mu\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $6200\mu\text{m}^2$ 以下である。本発明の実施形態において、表面粗さは、後述するとおりに測定算出する。

[0027] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、ハックリング性に優れる観点から、ボイド率が 60% 以下であることが好ましく、より好ましくは 45% 以下であり、さらに好ましくは 40% 以下である。本発明の実施形態において、ボイド率は、後述するとおりに測定算出する。

[0028] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、見かけガラス転移温度（見かけ T_g とも記す。）が、 90°C 以下であることが好ましく、 89°C 以下であることがより好ましく、 88°C 以下であることがさらに好ましい。繊維の見かけ T_g が上記の範囲内であると、熱水の温度が低い場合でも、例えば熱水の温度が $60\sim 70^\circ\text{C}$ の場合でも、熱水によるカールセット性が向上する。本発明の実施形態において、繊維の見かけ T_g は $\tan\delta$ のピーク温度を意味する。 $\tan\delta$ のピーク温度は、動的粘弾性（ $\tan\delta$ ）が最大値となる温度であり、動的粘弾性（ $\tan\delta$ ）は、JIS 7244に準じ、熱分析測定装置にて繊維の損失弾性値（ E'' ）及び貯蔵弾性値（ E' ）を測定し、下記式で算出したものである。

$$\text{動的粘弾性（}\tan\delta\text{）} = \text{損失弾性値（}E''\text{）} / \text{貯蔵弾性値（}E'\text{）}$$

[0029] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、人工毛髪として好適に用いる観点から、単繊維繊度が $10\sim 100\text{dtex}$ であることが好ましく、 $20\sim 95\text{dtex}$ であることがより好ましく、 $30\sim 90\text{dtex}$ であることがさらに好ましい。ここで、単繊維繊度とは任意の 100 本の単繊維の繊度の平均値を意味する。

[0030] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、アクリロニトリルと、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体を共重合したアクリル系共重合体を有機溶媒に溶解させるとともに、アクリル系共重合体 100

質量に対して水を8～16質量部含ませた紡糸原液を用い、前記紡糸原液を湿式紡糸する際に、アクリル系繊維におけるアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒の含有量が0.1～3質量%になるように調整することで作製することができる。

[0031] 前記紡糸原液に用いるアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒としては、例えば、アセトン、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド等が挙げられ、生産性の観点から、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドからなる群から選ばれる一種以上であることが好ましく、生産性及び安全性の観点から、ジメチルスルホキシドであることが好ましい。

[0032] 前記紡糸原液は、アクリル系共重合体100質量部に対して水を8～16質量部含む。紡糸原液において、アクリル系共重合体100質量部に対する水の添加量が8質量部未満であると、湿式紡糸で得られたアクリル系繊維のボイド率が高く、ハックリング性が悪くなる恐れがある。一方、紡糸原液において、アクリル系共重合体100質量部に対する水の添加量が16質量部を超えると、湿式紡糸で得られたアクリル系繊維の表面が粗くなり、ハックリング性が悪くなる恐れがある。ボイド率及び表面の粗さを低減する観点から、前記紡糸原液は、アクリル系共重合体100質量部に対して水を8～15質量部含むことが好ましく、より好ましくは8～14質量部含み、さらに好ましくは8～13質量部含む。

[0033] 前記紡糸原液は、アクリル系繊維の着色を効果的に抑制する観点から、縮合リン酸塩を含むことが好ましい。アクリル系共重合体100質量部に対して、縮合リン酸塩を0.05質量部以上含むことが好ましく、0.06質量部以上含むことがより好ましく、0.07質量部以上含むことがさらに好ましい。縮合リン酸塩の上限は、着色防止及び紡糸性の観点から、アクリル系共重合体100質量部に対して縮合リン酸塩を5質量部以下含むことが好ましく、4質量部以下含むことがより好ましく、3質量部以下含むことがさらに好ましく、2質量部以下含むことがさらに好ましく、1質量部以下含

むことがさらにより好ましい。

[0034] 前記縮合リン酸塩は、無機縮合リン酸塩であればよく、特に限定されない。例えば、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、テトラポリリン酸塩、トリメタリン酸塩、及びテトラメタリン酸塩等を用いることができる。中でも、入手の容易さ及び高い溶解性の観点から、トリポリリン酸塩が好ましい。塩の種類は、特に限定されず、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等のいずれの塩であってもよい。水への溶解性に優れる観点から、塩は、ナトリウム塩、カリウム塩等の水溶性塩であることが好ましい。ピロリン酸塩（二リン酸塩とも称される。）としては、例えば、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等が挙げられる。トリポリリン酸塩としては、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸二水素アルミニウム、トリポリリン酸カリウム等が挙げられる。テトラポリリン酸塩としては、テトラポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸カリウム等が挙げられる。

[0035] 上記紡糸原液は、アクリル系共重合体の組成にもよるが、例えば、紡糸原液の全体質量に対して、アクリル系共重合体を20～30質量%、有機溶媒を65.2～78.49質量%、水を1.5～4.8質量%、縮合リン酸塩を0.01～1.5質量%含むことが好ましく、より好ましくは、アクリル系共重合体を22～30質量%、有機溶媒を66～75.99質量%、水を2～4質量%、縮合リン酸塩を0.01～1.5質量%含み、さらに好ましくは、アクリル系共重合体を25～30質量%、有機溶媒を65～72.99質量%、水を2～3.5質量%、縮合リン酸塩を0.01～1.5質量%含む。

[0036] 前記紡糸原液は、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。上記添加剤としては、例えば、二酸化チタン、二酸化ケイ素、酢酸セルロースをはじめとするセルロース誘導体のエステル及びエーテル等の光沢調整剤、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。

[0037] 前記紡糸原液は、アクリル系共重合体、水及びアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒を含むアクリル系共重合体のスラリーを薄膜蒸発機に供給して、前記アクリル系共重合体のスラリー中の水を蒸発させることで調製することができる。好ましくは、前記アクリル系共重合体のスラリーは、縮合リン酸塩を含む。紡糸原液を上述したように調製することで、紡糸原液の調製時にアクリル系共重合体として湿潤樹脂を用いることができる。また、薄膜蒸発機を用い、アクリル系共重合体、水及び有機溶媒を含むアクリル系共重合体のスラリー中の水分を蒸発させることにより、アクリル系共重合体が有機溶媒に溶解し、アクリル系共重合体100質量部に対して水を8～16質量含む紡糸原液を安定的かつ効率的に得ることができる。本発明の実施形態において、特に、指摘がない場合、アクリル系共重合体は、水分を含まない乾燥状態のアクリル系共重合体を意味する。

[0038] 前記紡糸原液は、例えば、図1に示す製造装置で調製することができる。図1は、紡糸原液の製造に用いる一例の製造装置の概略図である。図1に示しているように、該製造装置1は、原料タンク10、薄膜蒸発機20、コンデンサー30、ボトム回収タンク40、凝縮液回収タンク50、真空ポンプ60を備える。

[0039] 原料タンク10は、攪拌機110を備えてもよい。原料タンク10において、攪拌機110により攪拌されているアクリル系共重合体、水及び有機溶媒を含むアクリル系共重合体のスラリー（以下において、原料スラリーとも記す。）を送液ポンプ11が設けられた配管12によって薄膜蒸発機20に供給する。

[0040] 薄膜蒸発機20は、原料供給口21、伝熱胴体22、ジャケット23、モーター24、回転軸25、可動ブレード26、揮発成分排出口27、ボトム排出口28を備える。原料スラリーは原料供給口21から供給され、可動ブレード26によって伝熱胴体22の内壁面に反復的に拡散され、原料スラリー中の水が蒸発される。原料スラリー中の有機溶媒は水より沸点が高いため、水が優先的に蒸発される。揮発された成分は、真空ポンプ60による吸引

によって、揮発成分排出口 27 及び配管 29 を介してコンデンサー 30 へ送られ、コンデンサー 30 において、揮発成分は冷却されて凝縮し、凝縮液は配管 31 を介して凝縮液回収タンク 50 に回収される。水等が蒸発した後の残留物（紡糸原液）は、ボトム排出口 28 及び配管 41 を介し、下部流出物としてボトム回収タンク 40 に回収される。可動ブレード 26 は、可動ブレード支持具 220 によりブレードサポートリング 210 に連結されており、サポートリング固定具 211 により回転軸 25 に固定されているブレードサポートリング 210 を介して回転軸 25 に連結されている。回転軸への可動ブレードの連結方法は、特に限定されない。可動ブレード 26 は、回転軸 25 の回転に伴い、周方向にスイングする。回転軸 25 は、メカニカルシール 230、上部軸受け 240、下部軸受け 250 によって軸支されている。モーター 24 により回転軸 25 の回転を制御する。ジャケット 23 に蒸気等の加熱媒体を循環させることにより、伝熱胴体 22 の内壁面や内部の温度を調整する。

[0041] 生産性の観点から、薄膜蒸発機へのアクリル系共重合体のスラリーの供給量は $50 \text{ kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $100 \text{ kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $150 \text{ kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ 以上であることがさらに好ましく、 $200 \text{ kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ 以上であることがさらに好ましい。本発明の実施形態において、薄膜蒸発機へのアクリル系共重合体のスラリーの供給量とは、アクリル系共重合体のスラリーの時間あたりの供給速度及び薄膜蒸発機の伝熱面積に基づいて、下記式で定義されるものである。

[0042] 薄膜蒸発機へのアクリル系共重合体のスラリーの供給量 ($\text{kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$) = 薄膜蒸発機へのアクリル系共重合体のスラリーの時間あたりの供給速度 (kg / hr) / 薄膜蒸発機の伝熱面積 (m^2)

[0043] 本発明の実施形態において、薄膜蒸発機の伝熱面積とは、薄膜蒸発機の伝熱胴体の内壁面において、加熱され且つ可動ブレードと接触する部分の表面積をいう。加熱され且つ可動ブレードと接触する部分では、薄膜が形成され且つ蒸発が進行する。本発明の実施形態において、薄膜蒸発機の伝熱面積は

伝熱胴体の内壁面の全体表面積の50%以上であることが好ましい。例えば、図3Aに示しているように、薄膜蒸発機の伝熱胴体400の内壁面において、ジャケット423内を循環している蒸気などの加熱媒体で加熱され、且つ可動ブレード426と接触することで、薄膜が形成され且つ蒸発が進行する薄膜形成蒸発部402の表面積が薄膜蒸発機の伝熱面積となる。図3Aに示されている薄膜蒸発機の可動ブレードの長さはジャケットの長さより小さく、薄膜蒸発機の伝熱胴体の内壁面において、ジャケット423内を循環している蒸気などの加熱媒体で加熱されているが、可動ブレードと接触していない部分401及び403では薄膜が形成されない。また、図3Bに示されているように、可動ブレードの長さがジャケットの長さより大きい場合でも、薄膜蒸発機の伝熱胴体500の内壁面において、ジャケット523内を循環している蒸気などの加熱媒体で加熱され、且つ可動ブレード526と接触することで、薄膜が形成され且つ蒸発が進行する薄膜形成蒸発部502の表面積が薄膜蒸発機の伝熱面積となる。薄膜蒸発機の伝熱胴体500の内壁面において、加熱されていない部分501及び502では蒸発が進行しない。なお、図3A及び3Bで、説明のために可動ブレードと伝熱胴体の内壁面の間を開けているが、実際は、可動ブレードの先端部と伝熱胴体の内壁面は接触している。伝熱胴体を構成する材料は、熱伝導性を有するものであればよく、特に限定されない。例えば、ステンレス鋼材（SUSとも称される。）
、カーボンスチール、内壁面にライニングされたガラス、ハステロイなどが挙げられる。また、伝熱胴体は、一種の材料で構成されてもよく、二種以上の材料で構成されてもよい。

[0044] 薄膜蒸発機へのアクリル系共重合体のスラリーの単位供給量 $1 \text{ kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ に対し、可動ブレードの軸方向長さ 100 mm あたりの遠心力は 0.1 N 以上であり、好ましくは 0.14 N 以上であり、より好ましくは 0.2 N 以上である。これにより、原料スラリーに対する薄膜蒸発機の処理効率が高くなり、生産性が向上する。

[0045] 本発明の実施形態において、可動ブレードの軸方向長さとは、薄膜蒸発機

の伝熱胴体の内壁面と接触する可動ブレードの先端部の軸方向長さをいう。

図5は、異なる形状の可動ブレードの軸方向長さを例示した模式的説明図である。図5A及び図5Bは、可動ブレードの先端部が切欠きを有しない場合を説明する。図5Aに示されているように、先端部が切欠きを有しない可動ブレード126は可動ブレード支持具320を備えており、回転軸125に連結されている。この場合、可動ブレードの軸方向長さは、薄膜蒸発機の伝熱胴体の内壁面900と接触する可動ブレード126の先端部の軸方向長さLbである。図5Bに示されているように、先端部が切欠きを有しない可動ブレード226は可動ブレード支持具320を備えており、回転軸125に連結されている。この場合、可動ブレードの軸方向長さは、薄膜蒸発機の伝熱胴体の内壁面900と接触する可動ブレード226の先端部の軸方向長さLcである。図5Cは、可動ブレードの先端部が切欠きを有する場合を説明する。図5Cに示されているように、先端部が切欠きを有する可動ブレード326は可動ブレード支持具320を備えており、回転軸125に連結されている。この場合、可動ブレードの軸方向長さは、薄膜蒸発機の伝熱胴体の内壁面900と接触する可動ブレード326の先端部の軸方向長さLd1、Ld2、Ld3、Ld4及びLd5の合計である。

[0046] 本発明の実施形態において、可動ブレードの軸方向長さ100mmあたりの遠心力は、下記の数式で算出するものである。

[0047] [数1]

$$F_{100} = (F / B_L) \times 0.1$$

$$F = M (R/2) \omega^2 = M (R/2) (2\pi (N/60))^2$$

F：遠心力 [N]

M：可動ブレードの合計質量 [kg]

R：薄膜蒸発機の伝熱胴体の内径 [m]

N：回転軸の回転数 [rpm]

B_L：可動ブレードの軸方向長さの合計 [m]

F₁₀₀：可動ブレードの軸方向長さ100mmあたりの遠心力 [N]

[0048] 上記数式において、M：可動ブレードの合計質量（kg）は、可動ブレードが一枚の場合は、一枚の可動ブレードの質量であり、可動ブレードが二枚

以上の場合、これらの二枚以上の可動ブレードの質量の合計である。本発明の実施形態において、一枚の可動ブレード質量は、遠心力に作用する可動ブレードの質量を意味し、可動ブレードを支えており、該可動ブレードと一緒に動く可動ブレード支持具などの部材の質量を含む。また、 B_L ：可動ブレードの軸方向長さの合計 [m] は、可動ブレードが一枚の場合は、一枚の可動ブレードの軸方向長さであり、可動ブレードが二枚以上の場合は、これらの二枚以上の可動ブレードの軸方向長さの合計である。可動ブレードの軸方向長さ 100 mmあたりの遠心力は、薄膜蒸発機の伝熱胴体の内径、回転軸の回転数、可動ブレードの質量及び長さ等により調整することができる。

[0049] 可動ブレードは、伝熱胴体の回転軸を対称軸として対称的に配置されており、原料スラリーは伝熱胴体の内壁面に均一に拡散される。可動ブレードの枚数は、特に限定されず、伝熱胴体の長さ及び内径によって適宜決めればよい。また、伝熱胴体の長さ及び可動ブレードの軸方向長さによって、可動ブレードは、長さ方向において、2段以上に分けて配置してもよい。可動ブレードの枚数は、複数枚であり、各段において、例えば、2枚、4枚、6枚であってもよい。

[0050] 本発明の実施形態においては、伝熱の観点から、熱・遠心力効率指数 η が $300 \text{ N} \cdot \text{kcal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $350 \text{ N} \cdot \text{kcal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上であることがより好ましい。熱・遠心力効率指数 η が $300 \text{ N} \cdot \text{kcal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上であれば、伝熱が良好になり、蒸発効率が向上する。上記熱・遠心力効率指数 η は、下記数式に基づいて算出する。

[0051] [数2]

$$\eta = Fa \times \kappa$$

$$\kappa = ((t_1 / \lambda_1) + \dots + (t_i / \lambda_i))^{-1}$$

$$Fa = F_{100} / f$$

F_{100} ：可動ブレードの軸方向長さ100mmあたりの遠心力 [N]

f ：薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの供給量 [$\text{kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$]

Fa ：薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの単位供給量 $1 \text{ kg} / \text{hr} \cdot \text{m}^2$ に対する、可動ブレードの軸方向長さ100mmあたりの遠心力 [N]

$\lambda_1, \dots, \lambda_i$ ：薄膜蒸発機の伝熱胴体を構成する各々の材料の熱伝導度 [$\text{kcal} / \text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$]

$t_1, \dots, t_i$ ：薄膜蒸発機の伝熱胴体を構成する各々の材料(壁)の厚み [m]

η ：熱・遠心力効率指数 [$\text{N} \cdot \text{kcal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$]

[0052] 本発明の実施形態において、伝熱胴体が１種の材料で構成された場合、熱・遠心力効率指数 η を算出する数式は、下記のようになる。

[0053] [数3]

$$\eta = Fa \times \kappa$$

$$\kappa = (t1 / \lambda 1)^{-1} = \lambda 1 / t1$$

$$Fa = F_{100} / f$$

F_{100} : 可動ブレードの軸方向長さ100mmあたりの遠心力 [N]

f : 薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの供給量 [kg/hr・m²]

Fa : 薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの単位供給量1kg/hr・m²に対する、可動ブレードの軸方向長さ100mmあたりの遠心力 [N]

$\lambda 1$: 薄膜蒸発機の伝熱胴体を構成する材料の熱伝導度 [kcal/m・hr・°C]

$t1$: 薄膜蒸発機の伝熱胴体を構成する材料(壁)の厚み [m]

η : 熱・遠心力効率指数[N・kcal/kg・°C]

[0054] 薄膜蒸発機20の内部圧力は、水の蒸発を促進させる観点から、減圧下であることが好ましく、生産性の観点から、20kPa以下であることが好ましく、5kPa以下であることがより好ましく、3kPa以下であることがさらに好ましい。

[0055] 薄膜蒸発機において、ジャケットにおける加熱蒸気の温度は、水を蒸発させやすい観点から、110～150°Cであることが好ましく、より好ましくは120～140°Cである。

[0056] 薄膜蒸発機としては、市販の可動ブレード式薄膜蒸発機を用いてもよい。例えば、日立プラントメカニクス製の遠心薄膜蒸発機、BUSSE製薄膜蒸発機等を用いることができる。

[0057] 前記湿式紡糸は、水洗工程後のアクリル系繊維における有機溶媒の含有率が0.1～3質量%になるように調整する以外は、一般的な湿式紡糸と同様な手順で行うことができる。前記湿式紡糸は、凝固工程、水洗工程及び乾燥工程を含む。また、水洗工程の前或いは水洗工程の後に行う浴延伸工程を含んでもよい。また、乾燥工程の前に行う油剤付与工程を含んでもよく、乾燥工程の後に行う延伸工程及び熱緩和処理工程を含んでもよい。

[0058] <凝固工程>

例えば、まず、前記紡糸原液を、紡糸ノズルを通して或いは直接有機溶媒

の水溶液からなる凝固浴へ吐出して凝固させて繊維化する。前記凝固浴としては、凝固状態をコントロールしやすい観点から、水と有機溶媒の混合液を用いることが好ましい。例えば、前記凝固浴としては、凝固浴全体質量に対して、有機溶媒 20～75 質量%、水 25～80 質量%からなる有機溶媒の水溶液を用いることが好ましく、有機溶媒 30～70 質量%、水 30～70 質量%からなる有機溶媒の水溶液を用いることがより好ましく、有機溶媒 40～70 質量%、水 30～60 質量%からなる有機溶媒の水溶液を用いることがさらに好ましい。凝固浴の温度は、例えば 5～40℃とすることができる。凝固浴の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。

[0059] 前記凝固浴中の有機溶媒は、アクリル系共重合体の良溶媒であればよく、特に限定されないが、生産性の観点から、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド及び N, N-ジメチルホルムアミドからなる群から選ばれる一種以上が好ましく、安全性の観点から、ジメチルスルホキシドを用いることがより好ましい。アクリル系繊維の品質や工程管理の簡便性の観点から、前記紡糸原液中の有機溶媒と前記凝固浴中の有機溶媒は同じものであることが好ましい。

[0060] <浴延伸工程>

次いで、アクリル系繊維（凝固系）は、延伸浴中で延伸されることが好ましい。延伸浴は、水浴又は凝固浴より有機溶媒の濃度が低い有機溶媒の水溶液を用いることができる。延伸浴の温度は、30℃以上であることが好ましく、40℃以上であることがより好ましく、50℃以上であることがさらに好ましい。有機溶媒としては、凝固浴中の有機溶媒と同じ有機溶媒を用いることが好ましい。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、2～8倍であることが好ましく、2～7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い。

[0061] <水洗工程>

次いで、アクリル系繊維（凝固系又は延伸系）を水洗することで有機溶媒

を除去する。水洗工程は、30℃以上の温水又は凝固浴より有機溶媒の濃度が低い有機溶媒の水溶液を用い、繊維をこれらの水浴に浸漬することで実施することができる。水浴に浸漬した後にニップロールでプレスしてもよい。水浴を用いず、短時間でアクリル系繊維中の有機溶媒を除去する観点から、アクリル系繊維への水の吹付けと、水が吹付けられたアクリル系繊維をニップロールでプレスすることで実施することが好ましい。

[0062] 本発明の実施形態において、「ニップロール」とは、通常、湿式紡糸法で繊維を製造する際に使用されるものであればよく、特に限定されない。「ニップロールによるプレス」とは、アクリル系繊維を上下の一对のニップロールの間を通過させながら圧力を加えることやニップロールに繊維を巻き付ける際に繊維に圧力が掛かること等をいう。圧力を加える方法は、ニップロールによってアクリル系繊維に圧力を加えることができればよく、特に限定されず、例えば、シリンダーによって上部ニップロールに圧力を加えること、上部ニップロール上に重りを置くこと、上部ニップロールを下へ引っ張ること等が挙げられる。

[0063] 前記ニップロールとしては、例えば、ゴム系ニップロール、金属製のニップロール等を用いることができる。上部ニップロールとしてはゴム系ニップロール（ゴムロールとも記す。）が好適に用いられ、下部ニップロールとしては金属製のニップロール（金属ロールとも記す。）が好適に用いられる。ゴム系ニップロールの材質としては、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレングム、ブチルゴム、エチレンプロピレングム、クロロスルホン化ポリエチレングム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。また、ゴム系ニップロールは、金属製のロールにゴムを巻いたロールでもよい。ゴムの厚みは、繊維の断面形状を維持する観点から、3mm以上であることが好ましく、5mm以上であることがより好ましく、8mm以上であることがさらに好ましい。金属製のニップロールの材質としては、ステンレス等が挙げられる。ニップロールの硬度は、40以上100以下であることが好ましく、50以上85以下であることがより好ま

しく、55以上80以下であることがさらに好ましい。本発明の実施形態において、ニップロールの硬度は、JIS K 6253に準じ、タイプAデュロメータで測定した値をいう。

[0064] 本発明の実施形態において、水の吹き付けと、ニップロールによるプレスは、水の吹き付けとニップロールによるプレスを一回ずつ交互に複数回行ってもよく、水の吹き付けを2回以上行った後に、ニップロールによるプレスを1回以上行ってもよい。

[0065] アクリル系繊維中の有機溶媒の除去効率を高める観点から、水の吹き付けと、ニップロールによるプレスは交互に6回以上行うことが好ましく、8回以上行うことがより好ましく、10回以上行うことがさらに好ましい。

[0066] 水洗工程は、交互に配置されているニップロールと、水の吹付け手段により行うことができる。ニップロールによるプレスと、水の吹付けを交互に2回以上行う場合、交互に配置されている2対以上のニップロールと、水の吹付け手段を含む水洗装置を用いることができる。これらの複数のニップロールと、水の吹付け手段は、交互に直列に配置されていてもよく、交互に二列以上に分けて配置されていてもよい。

[0067] 水洗工程において、水の吹付け手段は、特に限定されないが、吹付けやすい観点から、ノズルにより行うことが好ましい。前記ノズルは水を吹付けることができるものであればよく、その形状等は特に限定されない。例えば、スリット状や孔形状のノズルを用いることができる。水を吹き付ける向きは特に限定されず、横からや下から吹き付けてもよい。水を均一に吹付ける観点から、複数の孔を有するシャワーノズルを用いることが好ましい。水の吹付けに用いる水の温度は、特に限定されず、例えば、20～95℃の温度範囲の水を用いることができる。有機溶媒を除去する脱溶媒効果を高める観点から、水の温度は、40℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましく、60℃以上であることがさらに好ましい。

[0068] 前記水の吹付けに用いる各ノズルからの単位時間当たりの水量（水の吹付け量）は、脱溶媒効果を高める観点から、単位時間当たりにニップロールを

通過するアクリル系繊維を構成する樹脂の乾燥質量に対して2倍以上であることが好ましく、3倍以上であることがより好ましく、4倍以上であることがさらに好ましい。また、脱溶媒効果を高めつつ水量を低減するという観点から、アクリル系繊維を構成する樹脂の乾燥質量に対して8倍以下であることが好ましく、7倍以下であることがより好ましく、6倍以下であることがさらに好ましい。各ノズルから吹付けられる水量は、各ノズルで一定であってもよく、異なってもよい。以下において、単位時間当たりにニップロールを通過するアクリル系繊維を構成する樹脂の乾燥質量に対する各ノズルからの単位時間当たりの水量の倍率を水洗倍率ともいう。

[0069] 単位時間当たりにニップロールを通過するアクリル系繊維を構成する樹脂の乾燥質量は、下記のように算出するものである。下記において、紡糸原液中の固形分濃度（質量％）は、紡糸原液中のアクリル系共重合体の濃度である。

単位時間当たりにニップロールを通過するアクリル系繊維を構成する樹脂の乾燥質量（g）＝（紡糸原液吐出量（L／h r）×紡糸原液比重（g／L）×（紡糸原液中の固形分濃度（質量％））／100

[0070] また、各ノズルからの単位時間当たりの水量は、下記のように算出するものである。

各ノズルからの単位時間当たりの水量（g）＝単位時間当たりにニップロールを通過するアクリル系繊維を構成する樹脂の乾燥質量（g）×水洗倍率（倍）

[0071] アクリル系繊維中の有機溶媒を除去する効率を高める観点から、上記ニップロールによるニップ圧は、0.2 MPa以上であることが好ましく、0.4 MPa以上であることがより好ましく、0.6 MPa以上であることがさらに好ましい。また、複数のニップロールによるニップ圧は、同様であってもよく異なってもよい。

[0072] 前記アクリル系繊維は、特に限定されないが、水洗工程において、有機溶媒を除去する効果を高める観点から、アクリル系繊維束の幅に対する総繊維

の比が30万 $\text{d t e x} / \text{c m}$ 以下であることが好ましく、20万 $\text{d t e x} / \text{c m}$ 以下であることがより好ましく、10万 $\text{d t e x} / \text{c m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0073] 本発明の実施形態において、ニップロールによるニップ圧は、ニップロールと繊維束との接触部分にかかる力／ニップロールと繊維束との接触部分の面積で示される。以下、シリンダーにてニップロールに圧力を加えた場合のニップロールによるニップ圧を図面を用いて説明する。図3Aはニップロールによるニップ圧を説明する模式断面図であり、図3Bは同模式表面図である。矢印で示す方向の空気圧力がかかったシリンダー600が上部ニップロール501に圧力を加え、これにより、上部ニップロール501と下部ニップロール502からなる一対のニップロール500で挟まれた繊維束300がプレスされるが、この際、ニップロール100と繊維束300との接触部分は400で示した部分となる。シリンダーの内筒610の横断面の面積をシリンダー内筒面積とした場合、ニップロールによるニップ圧は下記のように算出したものである。

ニップ圧＝（シリンダーにかかる空気圧力×シリンダー内筒面積）／ニップロールと繊維束との接触部分の面積

[0074] 水洗工程において、水浴を用いた場合は水浴の温度等の条件により水洗後のアクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率を調整することができる。水の吹付けとニップロールによるプレスを交互に行う場合は、ニップ圧や水の吹付け量等の条件により水洗後のアクリル系繊維における有機溶媒Aの含有率を調整することができる。

[0075] 水洗後のアクリル系繊維に有機溶媒Aを含浸させてもよい。水洗により、繊維が膨潤しているため、有機溶媒Aが繊維中に含浸しやすい。操作の簡便性及び有機溶媒Aの含浸程度を調整しやすい観点から、水洗したアクリル系繊維への有機溶媒Aの含浸は、後述する油剤付与工程において、油剤の付与と同時にすることが好ましい。含浸は、特に限定されず、例えば、水洗したアクリル系繊維へ有機溶媒Aと油剤の混合物をスプレーした後に、或いは、

水洗したアクリル系繊維を有機溶媒 A と油剤の混合物に浸漬することで行うことができる。含浸方法や有機溶媒 A と油剤の混合物における有機溶媒 A の混率を調整することで、アクリル系繊維中の有機溶媒 A の含有率を調整することができる。

[0076] <油剤付与工程>

水洗工程後にアクリル系繊維を乾燥する前に、油剤を付着させてもよい。油剤は、繊維の製造時において、通常、静電防止、繊維の膠着防止や風合い改良を目的として用いられるものであればよく、例えば、リン酸エステル塩、硫酸エステル塩等のアニオン界面活性剤；第四級アンモニウム塩、イミダゾリウム塩等のカチオン界面活性剤；油脂のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、多価アルコール部分エステル等の非イオン界面活性剤；動植物油脂、鉱物油、脂肪酸エステル；アミノ変性シリコーン等のシリコーン系界面活性剤等の公知の油剤を用いることができる。油剤は、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。

[0077] 油剤との混合による油剤粒子の安定性及び最適溶媒含有率の調整の観点から、有機溶媒 A と油剤の混合物は、油剤 100 質量部に対して有機溶媒 A を 0.1～10 質量部含むことが好ましく、0.2～5 質量部含むことがより好ましく、0.3～2 質量部含むことがさらに好ましい。ここで、油剤は、油剤と水との混合液である油剤液の場合も含む。

[0078] 前記油剤付与工程にてアクリル系繊維に含浸させる有機溶媒 A は、熱水によるカールセット性をより向上させる観点から、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からなる群から選ばれる一種以上であることが好ましく、ジメチルスルホン、炭酸エチレン及びスルホランからなる群から選ばれる一種以上であることがより好ましく、ジメチルスルホン及び炭酸エチレンからなる群から選ばれる一種以上であることがさらに好ましい。

[0079] <乾燥工程>

油剤付与後、アクリル系繊維は、乾燥工程にて水分がほぼ完全に除去され

る。乾燥方法としては、繊維の水分を除去することが出来る方法であればよく、特に限定されない。例えば、熱風乾燥や加熱ロールに接触させることで乾燥すること等が挙げられる。乾燥温度は、特に限定されないが、例えば、 $110 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 170^{\circ}\text{C}$ である。

[0080] <延伸工程>

乾燥した繊維は、そののち必要によりさらに延伸してもよい。延伸温度は、特に限定されないが、例えば、 $110 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 160^{\circ}\text{C}$ である。延伸比は、特に限定されないが、例えば、 $1 \sim 4$ 倍が好ましい。乾燥前の浴延伸を含めた全延伸比は、 $2 \sim 12$ 倍であることが好ましい。

[0081] <熱緩和処理工程>

乾燥或いは乾燥した後にさらに延伸して得られた繊維は、さらに、熱緩和処理工程に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% 以上であることがより好ましい。熱緩和処理は、高温、例えば $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 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。或いは、 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の $0.05 \sim 0.4 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.4 \text{ MPa}$ の加圧水蒸気又は加熱加圧水蒸気雰囲気下で行なうことができる。

[0082] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、熱水によるカールセット性（以下において、「HWS性」とも記す。）及びハックリング性が良好である。HWS性及びハックリング性は、例えば、後述するとおりに評価することができる。

[0083] 前記人工毛髪用アクリル系繊維を用いて頭飾製品を構成することができる。前記人工毛髪用アクリル系繊維は、熱水によるカールセット性及びハックリング性が良好であるため、該人工毛髪用アクリル系繊維を用いた頭飾製品も熱水によるカールセット性及びハックリング性に優れる。前記頭飾製品は、前記人工毛髪用アクリル系繊維に加えて他の人工毛髪用繊維を含んでもよい。他の人工毛髪用繊維としては、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。

[0084] 頭飾製品としては、頭髮用繊維束、ウィービング、ウィッグ、ブレード、ツープ、ヘアエクステーション及びヘアアクセサリ等が挙げられる。

実施例

[0085] 以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。下記において、特に指摘がない場合、「部」は「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

[0086] (実施例1)

<アクリル系共重合体の製造例1>

まず、14 L 反応槽にイオン交換水162.1部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.87部、重亜硫酸水素ナトリウム0.60部、硫酸第一鉄・7水和物0.0039部、硫酸0.3部、アクリロニトリル3.0部、塩化ビニル53.8部を投入し、反応槽内の温度を49℃まで昇温した後に過硫酸アンモニウム0.01部投入し、重合反応を開始させた。その後、アクリロニトリル41.2部、過硫酸アンモニウム0.263部をそれぞれ5時間40分かけて一定速度で連続的に反応槽へ追加した。また、重合開始後、30分後、すなわちアクリル系共重合体の収量が目的量の9.0%となった時点からスチレンスルホン酸ナトリウム2.0部を5時間10分かけて一定速度で連続的に反応槽へ追加した。重合反応は、計5時間40分間行なった。重合反応終了後、残存するモノマーを除去し、アクリル系共重合体ラテックスを得た。アクリル系共重合体ラテックスを、塩析凝固、熱処理、濾過、水洗、脱水し、含水率が90%の湿潤樹脂を得た。含水率は、樹脂を60℃で10時間乾燥した乾燥樹脂の質量に対する水分の質量割合である。60℃で10時間乾燥した乾燥樹脂を用い、元素分析したところ、アクリロニトリル含有率は46%であり、硫黄分析したところスチレンスルホン酸ナトリウム含有量は2%であった。すなわち、得られたアクリル系共重合体は、46.0%のアクリロニトリルと、52.0%の塩化ビニルと、2.0%のパ

ラスチレンスルホン酸ナトリウムからなるものであった。

[0087] <紡糸原液の調製>

まず、上記の製造例1で得られたアクリル系共重合体（含水率が90%の湿潤樹脂）、0.61%のトリポリリン酸ナトリウムの水溶液、ジメチルスルホキシドを攪拌混合し、アクリル系共重合体19%、水22.1（0.61%のトリポリリン酸を含む）、ジメチルスルホキシド58.9%からなるアクリル系共重合体のスラリーを得た。次に、図1に示す装置を用いて、該アクリル系共重合体のスラリーから水を蒸発させた。薄膜蒸発機における可動ブレードの配置は、図2に示したとおりであった。上段に可動ブレード26a、26b、26c及び26dの計4枚を互いに等間隔になるように取り付け、45°ずれて下段に可動ブレード26e、26f、26g及び26hの計4枚を互いに等間隔になるように取り付けた。薄膜蒸発機20の伝熱胴体の内径は0.155mであり、1枚の可動ブレードの軸方向長さ L_a は240mmであり、伝熱胴体の伝熱面積は0.2m²であり、薄膜蒸発機の伝熱胴体は熱伝導度が14kcal/m・hr・°CのSUS304で構成されており、薄膜蒸発機の伝熱胴体の壁（SUS304で構成された）の厚さは0.004mであった。薄膜蒸発機の運転条件は回転数515rpm、周速4.2m/s、可動ブレードの軸方向長さ100mm当たりの遠心力41.3N、圧力3kPa、入口加熱蒸気温度114.7°C、出口加熱蒸気温度113.5°Cとそれぞれ設定した。薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの供給量は、275.85kg/hr・m²であり、薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの単位供給量1kg/hr・m²に対する可動ブレードの軸方向長さ100mm当たりの遠心力は0.150Nであり、熱・遠心力効率指数 η は524.3Nkcal/kg°Cであった。得られた紡糸原液の組成は、紡糸原液100%に対し、アクリル系共重合体を固形分濃度で28.0%、トリポリリン酸を0.02135%、水を3.5%含むものであった。得られた紡糸原液は、アクリル系共重合体100部に対して水を12.5部含むことになる。

[0088] <湿式紡糸>

得られた紡糸原液を、紡糸ノズル（孔径0.3mm、孔数1250個）を用いて20℃、62質量%のDMSO水溶液からなる凝固浴中に押出して凝固させて繊維化した後、80℃、50質量%のDMSO水溶液からなる延伸浴中で3倍に延伸した。得られたアクリル系繊維（延伸糸）において、繊維束の幅に対する総繊維度の比は、6万dtex/cmであった。得られた延伸糸を、上部の硬度60であり、厚み6mmのニトリルゴム（NBR）をステンレスロールに巻いたゴムロールと下部のSUS304製の金属ロールからなる13対のニップロール（直径100mm、幅85mm）と、12個の扇形状に水を噴霧されるシャワーノズルを有し、ニップロールとシャワーノズルが交互に配置された水洗装置を通過させ、ゴムロールと金属ロールの間を通させつつシリンダーによって圧力を加えることによるプレスと、シャワーノズルによる水の吹き付けを交互に行った。全てのシャワーノズルにおいて80℃の温水を噴霧し、全てのニップロールにおいてシリンダーによるニップ圧を0.96MPa、水洗滞留時間を14.4秒とした。また、シャワーノズルからの時間当たりの水量（水の噴霧量）は、単位時間当たりにニップロールを通過するアクリル系繊維を構成する樹脂の乾燥質量に対して6倍になるようにした。水洗した後、アクリル系繊維を油剤（脂肪酸エステル系油剤とポリオキシエチレン系界面活性剤）100質量部に対してジメチルスルホンを0.5質量部添加した混合物が導入されている油剤槽（60℃）に3～5秒間浸漬してアクリル系繊維に油剤及びジメチルスルホンの混合物を含浸させた後、140℃で乾燥してから2倍に延伸し、160℃にて20%緩和処理を施して単繊維繊維度が約46dtexのアクリル系繊維を得た。

[0089] （実施例2）

<紡糸原液の調製>

薄膜蒸発機の運転条件を回転数642rpm、周速5.2m/s、可動ブレードの軸方向長さ100mm当たりの遠心力48.2N、圧力2.7kPa、入口加熱蒸気温度129.8℃、出口加熱蒸気温度129.2℃、薄膜

蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの供給量を $280.8 \text{ kg/hr} \cdot \text{m}^2$ とそれぞれ設定した以外は、アクリル系共重合体の製造例1で得られた、46.0%のアクリロニトリルと、52.0%の塩化ビニルと、2.0%のポリ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用い、実施例1と同様にして紡糸原液を得た。なお、薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの単位供給量 $1 \text{ kg/hr} \cdot \text{m}^2$ に対する可動ブレードの軸方向長さ 100 mm 当たりの遠心力は 0.172 N であり、熱・遠心力効率指数 η は $600.3 \text{ N} \cdot \text{cal} / \text{kg}^\circ\text{C}$ であった。得られた紡糸原液の組成は、紡糸原液100%に対し、アクリル系共重合体を固形分濃度で28.0%、トリポリリン酸を0.02135%、水を2.24%含むものであった。得られた紡糸原液は、アクリル系共重合体100部に対して水を8部含むことになる。

<湿式紡糸>

上記で得られた紡糸原液を用い、実施例1と同様にして、湿式紡糸を行い、単繊維繊度が約 46 dtex のアクリル系繊維を得た。

[0090] (実施例3)

水洗を 90°C の水浴で行い、油剤槽に油剤100部に対して炭酸エチレンを1.0部添加した混合物を導入した以外は、実施例1と同様にして、湿式紡糸を行い、単繊維繊度が約 46 dtex のアクリル系繊維を得た。

[0091] (比較例1)

水洗を 90°C の水浴で行い、油剤槽に油剤のみを導入した以外は、実施例2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。

[0092] (比較例2)

<紡糸原液の調製>

薄膜蒸発機の運転条件を回転数 380 rpm 、周速 3.1 m/s 、可動ブレードの軸方向長さ長さ 100 mm 当たりの遠心力 16.9 N 、圧力 2.6 kPa 、入口加熱蒸気温度 130.2°C 、出口加熱蒸気温度 129.6°C 、薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの供給量を 269.4 kg/hr

・ m^2 とそれぞれ設定した以外は、アクリル系共重合体の製造例1で得られた、46.0%のアクリロニトリルと、52.0%の塩化ビニルと、2.0%のポリ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用い、実施例1と同様にして紡糸原液を得た。なお、薄膜蒸発機へのアクリル系重合体のスラリーの単位供給量 $1\text{ kg/h r} \cdot \text{m}^2$ に対する可動ブレードの軸方向長さ100mm当たりの遠心力は0.063Nであり、熱・遠心力効率指数 η は $219.2\text{ N k c a l} / \text{kg}^\circ\text{C}$ であった。得られた紡糸原液の組成は、紡糸原液100%に対し、アクリル系共重合体を固形分濃度で28.0%、トリポリリン酸を0.02135%、水を4.9%含むものであった。得られた紡糸原液は、アクリル系共重合体100部に対して水を17.5部含んだことになる。

<湿式紡糸>

水洗を90℃の水浴を行い、油剤槽に油剤100部に対して炭酸エチレンを1.0部添加した混合物を導入した以外は、上記で得られた紡糸原液を用い、実施例1と同様にして、湿式紡糸を行い、単繊維繊度が約46 d t e xのアクリル系繊維を得た。

[0093] (比較例3)

油剤槽に油剤のみを導入した以外は、比較例2と同様にして、単繊維繊度が約46 d t e xのアクリル系繊維を得た。

[0094] (比較例4)

油剤槽に、油剤100重量部に対してアセチルクエン酸トリブチル(ATBC)を1.0重量部添加した混合物を導入した以外は、実施例2と同様にして、単繊維繊度が約46 d t e xのアクリル系繊維を得た。

[0095] (比較例5)

紡糸原液の調製時にアクリル系共重合体100重量部に対してアセチルクエン酸トリブチル(ATBC)を20重量部添加し、湿式紡糸時に水洗を90℃の水浴で行い、油剤槽に油剤のみを導入した以外は、実施例2と同様にして、単繊維繊度が約46 d t e xのアクリル系繊維を得た。

[0096] 実施例 1～3、比較例 1～5 で得られたアクリル系繊維における有機溶媒 A の含有率を下記のように測定算出した。また、実施例 1～3、比較例 1～5 で得られたアクリル系繊維の表面粗さ、ボイド率、見かけガラス転移温度を下記のように測定算出した。また、実施例 1～3、比較例 1～5 で得られたアクリル系繊維の熱水によるカールセット性及びハックリング性を下記のように評価した。これらの結果を下記表 1 及び表 2 に示した。

[0097] <アクリル系繊維における有機溶媒 A の含有率>

純水を入れたガラスサンプル瓶中に、純水が溢れないように繊維を入れ、95℃以上の熱水中で2時間以上加熱し、繊維中の有機溶媒を抽出した後にこの抽出液をガスクロマトグラフィで分析し、繊維中の有機溶媒の質量（W1）を得た。なお、繊維中に二種以上の有機溶媒 A が含まれる場合は、それぞれの有機溶媒の質量（W1）を得た。ガラスサンプル瓶中の繊維は純水で洗浄した後に、110℃の雰囲気下で4時間以上乾燥させ、乾燥後の繊維の質量（W2）を測定し、次式にてアクリル系繊維における有機溶媒 A の含有率を算出した。

アクリル系繊維における有機溶媒 A の含有率（質量％）＝（W1）／（W1＋W2）×100

[0098] （表面粗さ）

超深度カラー 3 S 形状測定顕微鏡（キーエンス製、型式「VK-9500」）を用い、繊維側面を3000倍の倍率（対物レンズ150倍、内蔵レンズ20）で観察し、得られた画像から、画像解析ソフト VK Analyzer（キーエンス製、型式「VK-H1XA」）を用い、任意に縦40μm、横80μmの領域を選択し、該縦40μm、横80μmの領域の表面積を測定した。n＝6とし、平均値、最大値、最小値を測定し、それぞれ、平均表面粗さ、最大表面粗さ、最小表面粗さとした。

[0099] （ボイド率）

超深度カラー 3 S 形状測定顕微鏡（キーエンス製、型式「VK-9500」）を用い、総繊度が14000dtex程度の繊維束の断面を400倍の

倍率（対物レンズ20倍、内蔵レンズ20）で観察し、得られた画像から、任意に70本程度の繊維を含む領域を選択し、該領域における繊維断面の全体個数及びボイド（直径2 μ m以上のボイド）を有する繊維断面の個数を測定し、以下の式にてボイド率を算出した。なお、ボイドの直径は、ボイドの面積を真円の面積に換算して算出した。

$$\text{ボイド率 (\%)} = (\text{ボイドを有する繊維断面の個数} / \text{繊維断面の全体個数}) \times 100$$

[0100] （tan δ のピーク温度）

熱分析測定装置（セイコー電子製、モデル「SSC/5200」）を使い、振動数0.05Hz、荷重25mN $\pm$ 10mN、昇温速度5 $^{\circ}$ C/minの条件下にて、JIS 7244に準じて、繊維の損失弾性値（E''）及び貯蔵弾性値（E'）を測定し、下記式で動的粘弾性（tan δ ）を算出し、動的粘弾性（tan δ ）が最大値となる温度をtan δ のピーク温度（見かけガラス転移温度）とした。

$$\text{動的粘弾性 (tan}\delta\text{)} = \text{損失弾性値 (E'')} / \text{貯蔵弾性値 (E')}$$

[0101] （熱水によるカールセット性）

アクリル系繊維（総繊度7400dtex）を長さ27cmになるようにカットし、得られた繊維束を直径15mm径のパイプに巻きつけて固定し、70 $^{\circ}$ Cの熱水に15秒間浸漬した後、常温で静置乾燥させた。その後、パイプから外した直後の繊維束の長さを計測し、下記の基準で評価した。繊維束の長さが短いほど、熱水によるカールセット性（HWS性）が高いことになる。

良好：パイプから外した直後の繊維束の長さが15.5cm以下である。

不良：パイプから外した直後の繊維束の長さが15.5cmを超える。

[0102] （ハックリング性）

ギアクリンプ加工機によりクリンプを付与した後、繊維（総繊度112.9万dtex）を繊維長が2mになるようにカットし、カットした繊維の中心付近を握り、繊維をハックリング台（針を1470本並べた台、幅66cm

m、長さ120cm)に投げて引き抜き、引き抜く際に感じる抵抗を下記の基準で官能評価した。

良好：抵抗が少ない。

不良：抵抗がある。

[0103] [表1]

	有機溶媒Aの種類	有機溶媒Aの含有率(質量%)	表面粗さ(μm^2)			ポイド率(%)	見かけガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)
			平均	最大	最小		
実施例1	DMSO	0.3	5582	6750	4465	31.0	86.9
	ジメチルスルホン	0.42					
実施例2	DMSO	0.3	5171	6163	4403	44.7	86.9
	ジメチルスルホン	0.42					
実施例3	DMSO	0.03	5582	6750	4465	31.0	87.0
	炭酸エチレン	0.36					
比較例1	DMSO	0.09	5171	6163	4403	44.7	86.9
比較例2	DMSO	0.03	5957	6879	5193	21.5	87.0
	炭酸エチレン	0.36					
比較例3	DMSO	0.09	5957	6879	5193	21.5	95.9
比較例4	DMSO	0.01	5011	6029	4320	44.7	96.1
	ATBC	検出下限以下					
比較例5	DMSO	0.02	6221	7340	5220	89.0	93.2
	ATBC	5.2					

[0104] [表2]

	熱水によるカールセット性		ハックリング性
	繊維長の長さ(cm)	評価	
実施例1	13.7	良好	良好
実施例2	13.7	良好	良好
実施例3	13.5	良好	良好
比較例1	16.1	不良	良好
比較例2	13.5	良好	不良
比較例3	16.1	不良	不良
比較例4	15.9	不良	良好
比較例5	16.2	不良	不良

[0105] 表1及び表2の結果から明らかなように、実施例1～3のアクリル系繊維は、アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有量が0.1～3質量%であり、繊維側面の縦40 μm 、横80 μm の領域において、平均表面粗さが5900 μm^2 以下であり、熱水によるカールセット性及びハックリング性が良好

であった

- [0106] 一方、比較例1のアクリル系繊維は、アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有量が0.1質量%未満であり、熱水によるカールセット性が悪かった。比較例2のアクリル系繊維は、繊維側面の縦40 μ m、横80 μ mの領域において、平均表面粗さが5900 μ m²を超えており、ハックリング性が悪かった。比較例3のアクリル系繊維は、アクリル系繊維における有機溶媒Aの含有量が0.1質量%未満である上、繊維側面の縦40 μ m、横80 μ mの領域において、平均表面粗さが5900 μ m²を超えており、熱水によるカールセット性及びハックリング性のいずれも悪かった。通常塩化ビニル系樹脂の可塑剤として用いられるATBCを油剤と一緒に付与した比較例4の繊維及び紡糸原液にATBCを添加した比較例5の繊維（繊維中のATBCの含有量は5.2質量%）は、熱水によるカールセット性が悪かった。また、比較例5の繊維は、ハックリング性も悪かった。

符号の説明

- [0107] 1 紡糸原液の製造装置
- 10 原料タンク
 - 11 送液ポンプ
 - 12、29、31、41 配管
 - 20 薄膜蒸発機（可動ブレードを備える）
 - 21 原料供給口
 - 22、700、800 伝熱胴体
 - 23、723、823 ジャケット
 - 24 モーター
 - 25、125 回転軸
 - 26、26a～26h、126、226、326、726、826 可動ブレード
 - 27 揮発成分排出口
 - 28 ボトム排出口

- 3 0 コンデンサー
- 4 0 ボトム回収タンク
- 5 0 凝縮液回収タンク
- 6 0 真空ポンプ
- 1 1 0 攪拌機
- 2 1 0 ブレードサポートリング
- 2 1 1 サポートリング固定具
- 2 2 0、3 2 0 可動ブレード支持具
- 2 3 0 メカニカルシール
- 2 4 0 上部軸受け
- 2 5 0 下部軸受け
- 3 0 0 アクリル系繊維
- 4 0 0 繊維束とニップロールとの接触部分
- 5 0 0 ニップロール
- 5 0 1 上部ニップロール
- 5 0 2 下部ニップロール
- 6 0 0 シリンダー
- 6 1 0 シリンダーの内筒
- 7 0 1、7 0 3 薄膜非形成部
- 7 0 2、8 0 2 薄膜形成蒸発部
- 8 0 1、8 0 3 非加熱部
- 9 0 0 伝熱胴体の内壁面

請求の範囲

- [請求項1] アクリロニトリルと、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体を共重合したアクリル系共重合体で構成された人工毛髪用アクリル系繊維であって、
- 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、人工毛髪用アクリル系繊維の全体質量に対して、前記アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒を0.1～3質量%含み、
- 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、繊維側面の縦40 μ m、横80 μ mの領域において、平均表面粗さが5900 μ m²以下であることを特徴とする人工毛髪用アクリル系繊維。
- [請求項2] 前記アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒は、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、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からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の人工毛髪用アクリル系繊維。
- [請求項3] 前記アクリル系共重合体は、アクリル系共重合体の全体質量に対して、アクリロニトリルを30～70質量%、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンを25～69.5質量%、並びにスルホン酸基含有ビニル単量体を0.5～5質量%含む請求項1又は2に記載の人工毛髪用アクリル系繊維。
- [請求項4] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、ボイド率が60%以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維。
- [請求項5] 前記人工毛髪用アクリル系繊維は、下記式1で表される動的粘弾性 ($\tan \delta$) のピーク温度である見かけガラス転移温度が90℃以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維。
- 動的粘弾性 ($\tan \delta$) = 損失弾性値 (E'') / 貯蔵弾性値 (E')
- (1)

但し、式（１）において、損失弾性値（ E'' ）及び貯蔵弾性値（ E' ）は、それぞれ、JIS 7244に準じて測定した値である。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法であって、

アクリロニトリルと、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体を共重合したアクリル系共重合体が有機溶媒に溶解した紡糸原液を湿式紡糸してアクリル系繊維を得ており、

前記紡糸原液は、アクリル系共重合体１００質量に対して水を８～１６質量部含み、

前記湿式紡糸において、アクリル系繊維におけるアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒の含有量が０．１～３質量％になるように調整することを特徴とする人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。

[請求項7] 前記湿式紡糸は、少なくとも、水洗工程、油剤付与工程を含み、前記油剤付与工程において、水洗したアクリル系繊維に油剤を付与するとともに、アクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒の含浸させる請求項６に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。

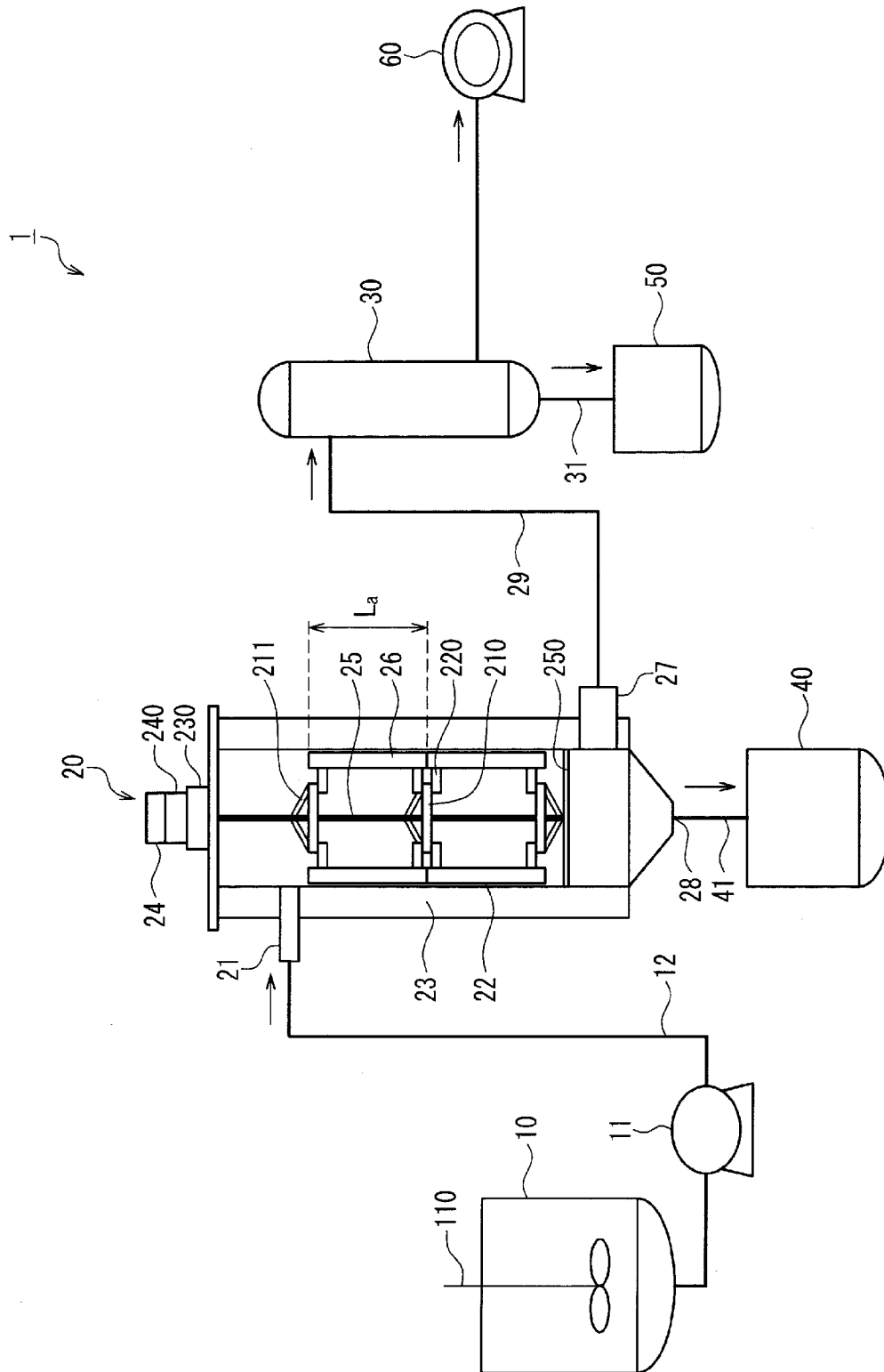
[請求項8] 前記水洗工程は、アクリル系繊維への水の吹付けと、水が吹付けられたアクリル系繊維をニップロールでプレスすることで行う請求項６又は７に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。

[請求項9] 前記紡糸原液に用いるアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒は、ジメチルスルホキシド、 N,N -ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドからなる群から選ばれる一種以上である請求項６～８のいずれか１項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。

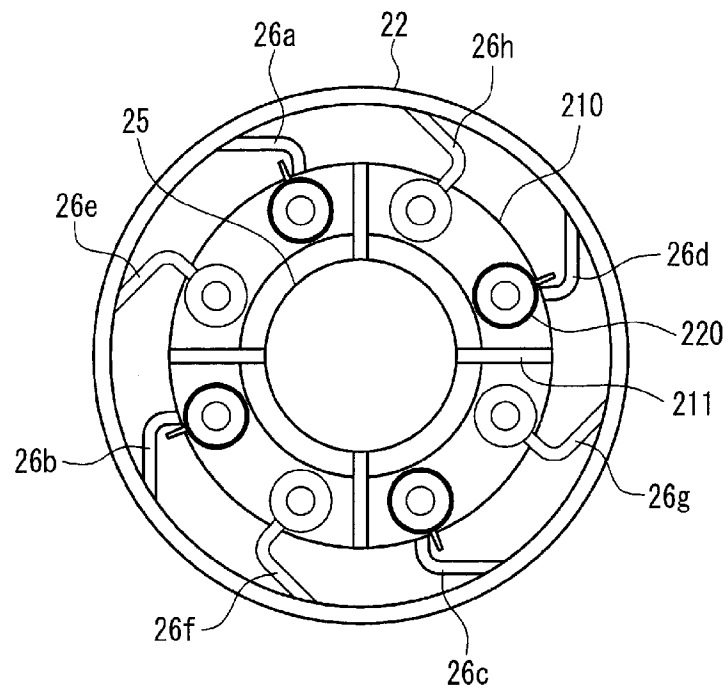
[請求項10] 前記油剤付与工程にてアクリル系繊維に含浸させるアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒は、ジメチルスルホン、 ϵ -カプロラクタム、炭酸エチレン及びスルホランからなる群から選ばれる一種以上である請求項７～９のいずれか１項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。

- [請求項11] 前記アクリル系共重合体は乳化重合法で重合したものであり、アクリロニトリルと、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンと、スルホン酸基含有ビニル単量体の重合を単一反応槽において連続的に行う際、重合反応開始時にはスルホン酸基含有ビニル単量体を反応槽に投入せず、重合反応開始後、アクリル系共重合体の収量がアクリル系共重合体の目的量の8質量%以上21質量%以下になる所定の時点から、重合反応が終了するまで、スルホン酸基含有ビニル単量体を一定の速度で連続的に反応槽に投入する請求項6～10のいずれか1項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。
- [請求項12] 前記紡糸原液は、前記アクリル系共重合体、水及びアクリル系共重合体を溶解可能な有機溶媒を含むアクリル系共重合体のスラリーを薄膜蒸発機に供給して、前記アクリル系共重合体のスラリー中の水を蒸発させることで調製する請求項6～11のいずれか1項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。
- [請求項13] 前記紡糸原液は、さらに、縮合リン酸塩を含む請求項6～12のいずれか1項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維の製造方法。
- [請求項14] 請求項1～5のいずれか1項に記載の人工毛髪用アクリル系繊維を含むことを特徴とする頭飾製品。
- [請求項15] 前記頭飾製品は、頭髪用繊維束、ウィーピング、ウィッグ、ブレード、ツープ、ヘアーエクステンション及びヘアアクセサリーからなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項14に記載の頭飾製品。

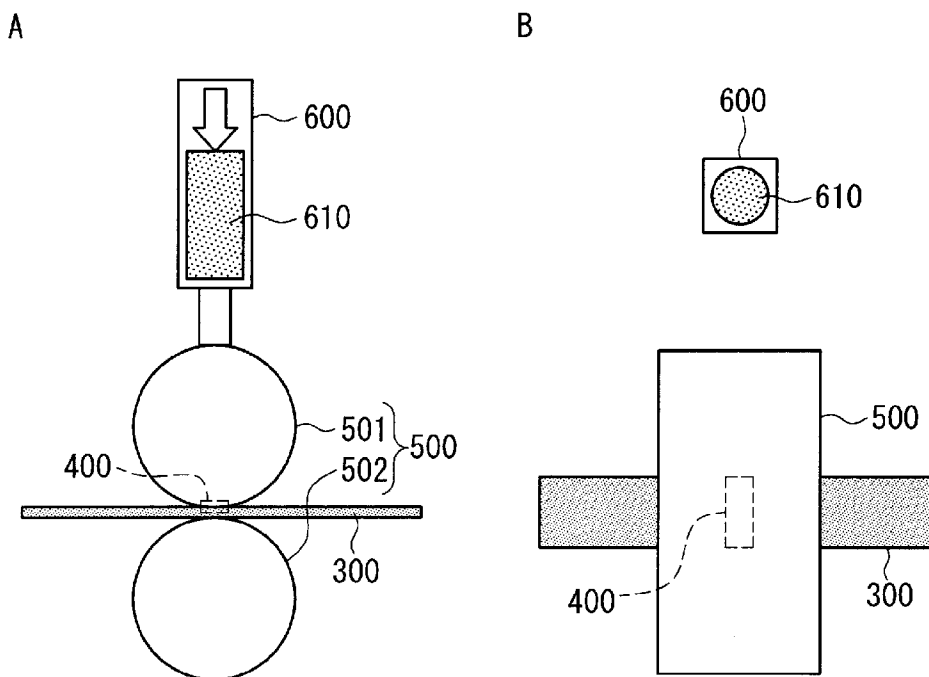
[図1]



[図2]

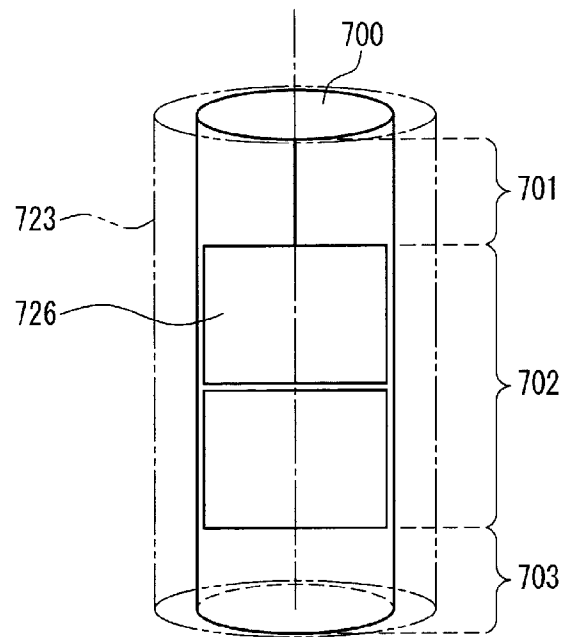


[図3]

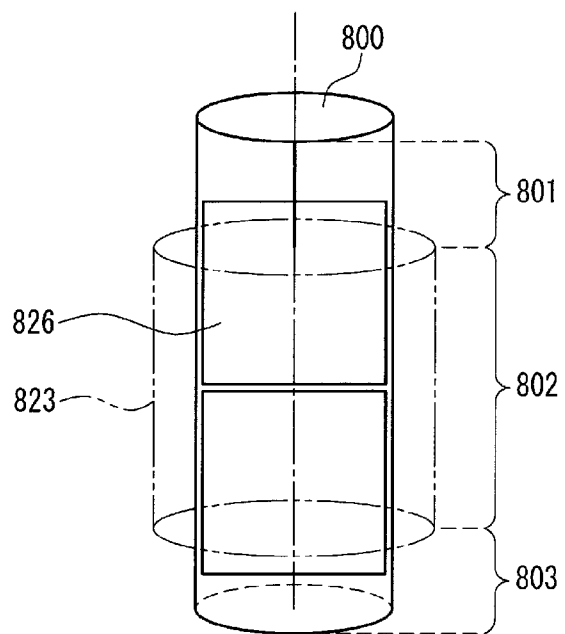


[図4]

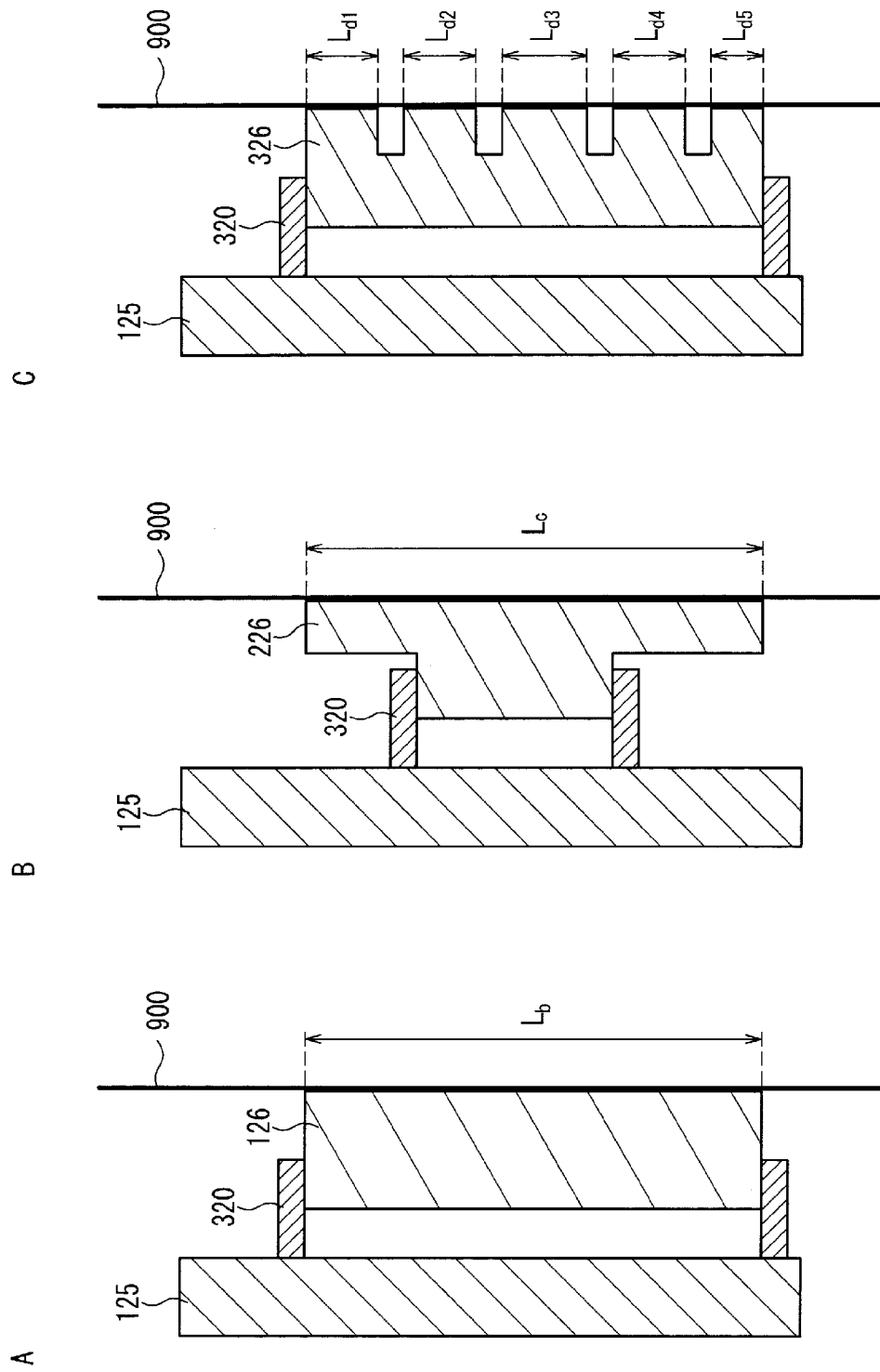
A



B



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A41G3/00(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, D01F6/40(2006.01)i

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)

A41G3/00, A61L27/00, D01F6/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2009-138314 A (Kaneka Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 5122133 B2 (Kaneka Corp.), 16 January 2013 (16.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 5105871 B2 (Kaneka Corp.), 26 December 2012 (26.12.2012), entire text; all drawings (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
07 September 2016 (07.09.16)

Date of mailing of the international search report
20 September 2016 (20.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069053

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 2008-75210 A (Kaneka Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 5176960 B2 (Kaneka Corp.), 03 April 2013 (03.04.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 4203096 B2 (Kaneka Corp.), 24 December 2008 (24.12.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 4191930 B2 (Kaneka Corp.), 03 December 2008 (03.12.2008), entire text; all drawings & US 2004/0074509 A1 & WO 2002/061187 A1 & EP 1367153 A1 & DE 60226707 D & TW 576719 B & CN 1489646 A & KR 10-0634108 B1	1-15
A	JP 2000-119972 A (Kaneka Corp.), 25 April 2000 (25.04.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A41G3/00(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, D01F6/40(2006.01)i

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. A41G3/00, A61L27/00, D01F6/40

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2009-138314 A（株式会社カネカ）2009.06.25, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-15
A	JP 5122133 B2（株式会社カネカ）2013.01.16, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-15
A	JP 5105871 B2（株式会社カネカ）2012.12.26, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山内 康明

3 K

9255

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-75210 A (株式会社カネカ) 2008.04.03, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 5176960 B2 (株式会社カネカ) 2013.04.03, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 4203096 B2 (株式会社カネカ) 2008.12.24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 4191930 B2 (株式会社カネカ) 2008.12.03, 全文, 全図 & US 2004/0074509 A1 & WO 2002/061187 A1 & EP 1367153 A1 & DE 60226707 D & TW 576719 B & CN 1489646 A & KR 10-0634108 B1	1-15
A	JP 2000-119972 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.04.25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15