(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
2020年11月19日(19.11.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/230600 A1

(51) 国際特許分類:
A61Q 19/00 (2006.01)　*A61K 8/81* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/017902

(22) 国際出願日：　2020年4月27日(27.04.2020)

(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 2019-091541　2019年5月14日(14.05.2019)　JP

(71) 出願人：株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者：池元 結衣(**IKEMOTO Yui**)；〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 鳥羽 悠子(**TOBA Yuko**)；〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 中之庄 正弘(**NAKANOSHO Masahiro**)；〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 丹羽 宏和(**NIWA Hirokazu**)；〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人：籾井　孝文 (**MOMII Takafumi**)；〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜１丁目４番４号 アクア堂島東館７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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, 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.

(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:** ADDITIVE FOR MEDICINAL AGENTS

(54) 発明の名称：　薬剤用添加剤

(57) **Abstract:** Provided is an additive for medicinal agents, which is capable of enhancing functions of various medicinal agents. This additive for medicinal agents according to an embodiment: includes a polymer (I) containing 50-100 mol% of a structural unit derived from a N-vinyl lactam monomer, with respect to 100 mol% of structural units derived from all monomers; and has an average particle diameter of 100 μm or less when measured after being dried for one hour at 100°C under a reduced pressure of 0.02 MPa or less.

(57) 要約：各種薬剤の機能を向上させ得る薬剤用添加剤を提供する。本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位を全単量体由来の構造単位１００モル％に対して５０モル％～１００モル％含む重合体（Ｉ）を含み、０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径が１００μｍ以下である。

WO 2020/230600 A1

明　細　書

発明の名称 ： 薬剤用添加剤

技術分野

[0001] 本発明は、薬剤用添加剤に関する。

背景技術

[0002] 薬剤は各種機能を発現し、例えば、化粧品、香料、芳香剤、消臭剤、医薬品、防虫剤、殺虫剤、農薬などに用いられる。このような薬剤は、通常、その機能を発現するための機能性成分を含む。しかし、このような薬剤には、涼感などの各種効果の持続性が低い（徐放性が低い）もの、感触が悪いもの、などが存在する。

[0003] 最近、徐放性薬剤を吸収して用いる吸液能力に優れたゲル化剤であって、優れた徐放性をも付与できる徐放性薬剤用ゲル化剤が報告されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１７－５２９１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本出願人は、各種薬剤の機能を向上させ得る新たな添加剤を開発するべく、鋭意検討を行った。その結果、特定の重合体を含み、特定の物性を有する添加剤が、各種薬剤の機能を向上させ得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0006] 本発明の課題は、各種薬剤の機能を向上させ得る薬剤用添加剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、

Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位を全単量体由来の構造単位１

００モル％に対して５０モル％～１００モル％含む重合体（Ｉ）を含み、

０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径が１００μｍ以下である。

[0008] 一つの実施形態においては、本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径が１８０μｍ以下である。

[0009] 一つの実施形態においては、上記重合体（Ｉ）が、沈殿重合によって得られる重合体である。

[0010] 一つの実施形態においては、上記薬剤用添加剤は、化粧品用添加剤である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、各種薬剤の機能を向上させ得る薬剤用添加剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書中で「重量」との表現がある場合は、重さを示すＳＩ系単位として慣用されている「質量」と読み替えてもよい。

[0013] ≪薬剤用添加剤≫

本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な薬剤に用い得る。このような薬剤としては、例えば、化粧品、香料、芳香剤、消臭剤、医薬品、防虫剤、殺虫剤、農薬などが挙げられ、代表的には、化粧品が挙げられる。すなわち、本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、代表的には、化粧品用添加剤である。

[0014] 薬剤は、アルコールを含んでいてもよい。薬剤がアルコールを含む場合、アルコールの含有量としては、薬剤１００質量％に対して、好ましくは３０質量％～１００質量％であり、より好ましくは５０質量％～１００質量％であり、さらに好ましくは６０質量％～１００質量％であり、特に好ましくは７０質量％～１００質量％である。アルコールとしては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なアルコールを採用し得る。

[0015] 薬剤用添加剤は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位を全単量体由来の構造単位１００モル％に対して５０モル％～１００モル％含む重合体（Ｉ）を含む。

[0016] 薬剤用添加剤中の重合体（Ｉ）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、薬剤用添加剤１００質量％に対して、好ましくは５０質量％～１００質量％であり、より好ましくは７０質量％～１００質量％であり、さらに好ましくは９０質量％～１００質量％であり、特に好ましくは９５質量％～１００質量％であり、最も好ましくは実質的に１００質量％である。

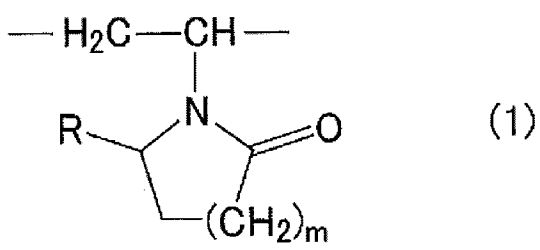
[0017] ここにいう「実質的に、」とは、重合体（Ｉ）に起因する効果以外の効果を発現させるための別の成分が、重合体（Ｉ）に積極的に備えられたり、重合体（Ｉ）と積極的に併用されたりする形態を除くことを意味し、例えば、本発明の効果を損なわない範囲で、製造過程などによって不可避に混入する不純物等の含有は許容される。

[0018] 重合体（Ｉ）は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位を全単量体由来の構造単位１００モル％に対して５０モル％～１００モル％含み、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは６０モル％～１００モル％含み、より好ましくは７０モル％～１００モル％含む。

[0019] 重合体（Ｉ）に含まれるＮ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。Ｎ－ビニルラクタム系単量体は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0020] Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位としては、代表的には、一般式（１）で表される構造単位が挙げられる。

[0021] [化1]



(1)

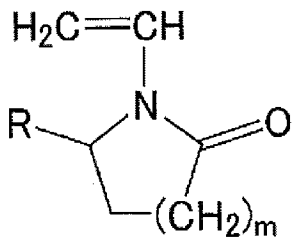
[0022] 一般式（１）中、Ｒは、水素原子またはメチル基を表す。

[0023] 一般式（１）中、ｍは、１～３の整数を表す。

[0024] なお、本明細書において、単量体由来の構造単位とは、単量体が重合して形成される構造と同じ構造を有する構造単位である。ただし、単量体由来の構造単位は、実際に単量体が重合して形成された構造単位には限定されず、単量体が重合して形成される構造と同じ構造を有していれば、単量体に由来する構造単位に含まれる。

[0025] Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位を形成させ得る単量体としては、代表的には、一般式（２）で表されるＮ－ビニルラクタム系単量体が挙げられる。

[0026] [化2]



(2)

[0027] 一般式（２）中、Ｒは、水素原子またはメチル基を表す。

[0028] 一般式（２）中、ｍは、１～３の整数を表す。

[0029] 一般式（２）で表される単量体としては、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムなどが挙げられる。本発明の効果をより発現させ得る点で、一般式（２）で表される単量体としては、好ましくは、Ｎ－ビニルピロリドンである。

[0030] 重合体（Ｉ）は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位以外のその他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体以外のその他の単量体由来の構造単位である。

[0031] その他の構造単位は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。その他の単量体は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0032] その他の単量体としては、Ｎ－ビニルラクタム系単量体と共重合できるものであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な単量体を採用

し得る。このようなその他の単量体としては、例えば、

１）（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル類；

２）ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－（メタ）アリルオキシ－１，２－ジヒドロキシプロパン、（メタ）アリルアルコール、イソプレノール、およびこれらの水酸基にアルキレンオキシドを付加した不飽和アルコール；

３）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－モノメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－モノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体類；

４）（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の塩基性不飽和単量体、およびその塩または第４級化物；

５）ビニルホルムアミド、ビニルアセトアミド、ビニルオキサゾリドン等のビニルアミド類；

６）（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体、およびその塩；

７）無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和無水物類；

８）酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；

９）ビニルエチレンカーボネート、およびその誘導体；

１０）スチレン、およびその誘導体；

１１）（メタ）アクリル酸－２－スルホン酸エチル、およびその誘導体；

１２）３－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、およびこれらの塩等のビニルスルホン酸及びその誘導体；

１３）メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

１４）エチレン、プロピレン、オクテン、ブタジエン等のオレフィン類；等などが挙げられる。

[0033] その他の単量体が上記２）の場合における上記アルキレンオキシドとしては、炭素数１～２０のアルキレンオキシドが好ましく、炭素数１～４のアルキレンオキシドがより好ましい。本発明の効果をより発現させ得る点で、アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドからなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0034] その他の単量体が上記２）の場合における上記アルキレンオキシドの付加モル数としては、上記２）の化合物１モルあたり、０～５０モルが好ましく、０～２０モルがより好ましい。

[0035] その他の単量体としては、上記の１）～１４）の中でも、Ｎ－ビニルラクタム系単量体との共重合性等の点から、好ましくは１）～９）であり、より好ましくは１）～６）である。

[0036] 重合体（Ｉ）中のその他の単量体由来の構造単位の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、全単量体由来の構造単位１００モル％に対して、好ましくは０モル％～５０モル％であり、好ましくは０モル％～４０モル％であり、より好ましくは０モル％～３０モル％である。

[0037] 重合体（Ｉ）は、架橋構造を有するものであることが好ましい。重合体（Ｉ）が架橋構造を有することにより、本発明の効果がより発現し得る。

[0038] 架橋構造は、１分子あたりに少なくとも２個の重合性二重結合基を有する架橋剤由来の構造、および、重合体の主鎖または側鎖同士が反応してできる構造、からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

[0039] 架橋剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な架橋剤を採用し得る。このような架橋剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアク

リレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート（シアヌル酸トリアリル）、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、炭酸ジアリル、１，３－ビス（アリルオキシ）－２－プロパノール、ジビニルエチレン尿素、１，４－ブチレンビス（Ｎ－ビニルアミド）及び（ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、オクタ）アリルスクロース等が挙げられる。

[0040] 上記架橋剤の中でも、残存するＮ－ビニルラクタム系単量体及び可溶分（架橋されない重合体分であって水への溶解分）が低下する傾向にあることから、アリル基を２個以上有する化合物を使用することが好ましい。具体的には、ペンタエリスリトール（ジ、トリ、テトラ）（メタ）アリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、炭酸ジアリル、１，４－ブチレンビス（Ｎ－ビニルアミド）及び（ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、オクタ）アリルスクロースが好ましく、ペンタエリスリトール（ジ、トリ、テトラ）アリルエーテル及び（ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、オクタ）アリルスクロースがより好ましい。ペンタエリスリトール（ジ、トリ、テトラ）アリルエーテル及び（ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、オクタ）アリルスクロースは、安全性がより高いため、このような架橋剤を採用して得られる架橋重合体は、化粧品用途に、より好適に用いることができる。

[0041] 架橋剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0042] 重合体（Ｉ）が架橋構造を有するものである場合、重合体（Ｉ）中の架橋剤由来の構造単位の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、全単量体由来の構造単位１００モル％に対して、好ましくは０．００１モル％～１０モル％であり、より好ましくは０．００５モル％～５モル％であり、さらに好ましくは０．０１モル％～５モル％であり、特に好ましくは０．０１モル％～１モル％であり、最も好ましくは０．０５モル％～０．８モル％である。

[0043] なお、架橋剤は重合性二重結合基を有するが、しかしながら、本明細書においては、組成の明確化のため、架橋剤は単量体として扱わないものとする。すなわち、「全単量体」の中には架橋剤は含めない。

[0044] 薬剤用添加剤は、重合体（Ｉ）以外のその他の重合体を含んでいてもよい。このようなその他の重合体の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、薬剤用添加剤１００質量％に対して、好ましくは０質量％～５０質量％であり、より好ましくは０質量％～３０質量％であり、さらに好ましくは０質量％～１０質量％であり、特に好ましくは０質量％～５質量％であり、最も好ましくは実質的に０質量％である。

[0045] 薬剤用添加剤の形状としては、好ましくは、粒子状である。すなわち、薬剤用添加剤は、好ましくは、粒子の形態である。粒子の形は、例えば、球状、立方状、直方状、不定形などが挙げられる。

[0046] 薬剤用添加剤は、０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径が１００μｍ以下であり、好ましくは８０μｍ以下であり、より好ましくは６０μｍ以下であり、さらに好ましくは４０μｍ以下であり、特に好ましくは３０μｍ以下であり、最も好ましくは２５μｍ以下である。０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径の下限値は、現実的には、０．１μｍ以上である。薬剤用添加剤は、０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径が上記範囲内にあることにより、各種薬剤の機能を向上させ得る。なお、０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾

燥するための手段は、０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥可能な条件を与える手段であれば、どのような乾燥装置や減圧装置でも使用可能である。

[0047] 薬剤用添加剤を０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径は、代表的には、レーザー回折式粒度分布測定装置（乾式）により測定した体積分布の累積５０％値である。レーザー回折式粒度分布測定装置（乾式）としては、スペクトリス株式会社マルバーン事業部製の型式：マスターサイザー３０００、株式会社堀場製作所製の型式：Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９５０Ｖ２等が挙げられ、具体的には、後述の実施例に記載の方法で求めることができる。

[0048] 薬剤用添加剤を化粧品等に配合した場合、薬剤用添加剤は水などの媒体で膨潤した形態となる。このような、薬剤用添加剤の膨潤体の平均粒子径は、脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径として、好ましくは１８０μｍ以下であり、より好ましくは１００μｍ以下である。脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径の下限値は、現実的には、０．１μｍ以上である。脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径が上記範囲内にあることにより、各種薬剤の機能をより向上させ得る薬剤用添加剤となり得る。

[0049] 薬剤用添加剤を脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径は、代表的には、レーザー回折式粒度分布測定装置（湿式）により測定した体積分布の累積５０％値である。レーザー回折式粒度分布測定装置（湿式）としては、スペクトリス株式会社マルバーン事業部製の型式：マスターサイザー３０００、株式会社堀場製作所製の型式：Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９５０Ｖ２等が挙げられ、具体的には、後述の実施例に記載の方法で求めることができる。

[0050] 薬剤用添加剤は、重合体（Ｉ）および必要に応じて含んでいてもよいその他の重合体以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の成分を含んでいてもよい。このような他の成分の含有割合は、本発明の効果を

より発現させ得る点で、薬剤用添加剤１００質量％に対して、好ましくは０質量％～１０質量％であり、より好ましくは０質量％～５質量％であり、さらに好ましくは０質量％～３質量％であり、特に好ましくは０質量％～１質量％であり、最も好ましくは実質的に０質量％である。

[0051] ≪薬剤用添加剤の製造方法≫

本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法によって製造し得る。このような製造方法は、好ましくは、重合体（Ｉ）を構成するための原料の少なくとも１種として単量体成分を重合反応させる工程を含む。

[0052] 重合体（Ｉ）を構成するための単量体成分は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体を、全単量体成分１００モル％に対して５０～１００モル％含み、好ましくは６０モル％～１００モル％含み、より好ましくは７０モル％～１００モル％含む。

[0053] Ｎ－ビニルラクタム系単量体は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0054] Ｎ－ビニルラクタム系単量体の詳細は、≪薬剤用添加剤≫の項での説明をそのまま援用し得る。

[0055] 単量体成分は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体以外のその他の単量体を有していてもよい。その他の単量体は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0056] 単量体成分は、その他の単量体を、本発明の効果をより発現させ得る点で、全単量体成分１００モル％に対して、好ましくは０モル％～５０モル％であり、好ましくは０モル％～４０モル％であり、より好ましくは０モル％～３０モル％である。

[0057] その他の単量体の詳細は、≪薬剤用添加剤≫の項での説明をそのまま援用し得る。

[0058] 重合体（Ｉ）は、本発明の効果がより発現し得る点で、架橋構造を有するものであることが好ましい。架橋構造は、１分子あたりに少なくとも２個の

重合性二重結合基を有する架橋剤由来の構造、および、重合体の主鎖または側鎖同士が反応してできる構造、からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、単量体成分を重合反応させる工程において架橋剤を使用すること、および、重合体に架橋処理すること、からなる群から選ばれる少なくとも１種によって構築し得る。

[0059] 架橋剤を使用する場合、架橋剤の使用量は、本発明の効果をより発現させ得る点で、全単量体成分１００モル％に対して、好ましくは０．００１モル％～１０モル％であり、より好ましくは０．００５モル％～５モル％であり、さらに好ましくは０．０１モル％～５モル％であり、特に好ましくは０．０１モル％～１モル％であり、最も好ましくは０．０５モル％～０．８モル％である。

[0060] 架橋剤の詳細は、≪薬剤用添加剤≫の項での説明をそのまま援用し得る。

[0061] 重合体（Ｉ）を製造する方法は、好ましくは、上述の通り、重合体（Ｉ）を構成するための原料の少なくとも１種として単量体成分を重合反応させる工程を含む。このような重合反応の方法としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合方法を採用し得る。このような重合方法としては、例えば、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、沈殿重合法などが挙げられる。これらの重合方法の中でも、本発明の効果をより発現させ得る点で、溶液重合法、沈殿重合法が好ましく、沈殿重合法がより好ましい。

[0062] ＜沈殿重合法を用いた製造方法＞

沈殿重合法においては、代表的には、Ｎ－ビニルラクタム系単量体を含む単量体成分と、重合開始剤と、を別個に反応媒体中に滴下する滴下工程を含む。

[0063] 滴下工程前の初期反応媒体中の重合開始剤の量は、反応に使用する重合開始剤の全量に対して、好ましくは３０質量％以下であり、より好ましくは２０質量％以下であり、さらに好ましくは１０質量％以下であり、特に好ましくは０質量％～５質量％である。

[0064] 滴下工程においては、好ましくは、重合開始剤を単量体成分の滴下時間より長い時間で滴下し、凝集物として重合体を得る。この凝集物は、好ましくは球形物を含み、この球形物としては、完全な球形物、略球形物、平面視で略楕円形物などが挙げられる。

[0065] 沈殿重合法とは、単量体成分は重合溶媒と相溶・溶解するが、生成した重合体は重合溶媒に溶解しない重合系における重合法である。この重合法においては、重合反応の進行と共に、生成した重合体が析出（沈殿）する。析出した重合体は、単量体成分で膨潤しており、重合反応は、溶媒中と、ポリマー近傍において、それぞれ進行する。この場合に重合開始剤を使用するが、このような重合開始剤は、重合溶媒と単量体成分の両方に溶解可能であることが好ましい。

[0066] 滴下工程において、Ｎ－ビニルラクタム系単量体を含む単量体成分と、重合開始剤と、を別個に反応媒体中に滴下する方法としては、例えば、Ｎ－ビニルラクタム系単量体を含む単量体成分と、重合開始剤と、を別々の滴下ロートに入れ、初期反応媒体を入れた反応容器にそれぞれ別個に滴下すればよい。Ｎ－ビニルラクタム系単量体を含む単量体成分と、重合開始剤とは、それぞれ、溶剤との混合溶液であってもよい。

[0067] 沈殿重合法においては、反応媒体として溶剤を使用する。溶剤としては、例えば、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0068] 滴下工程前の初期反応媒体としては、溶剤、または、溶剤に上記で示した範囲の重合開始剤を加えたものが挙げられる。初期反応媒体中の単量体成分の量としては、単量体成分の全量に対して、好ましくは３０質量％以下であり、より好ましくは２０質量％以下であり、さらに好ましくは１０質量％以下であり、特に好ましくは０質量％～５質量％である。

[0069] 初期反応媒体中への単量体成分の滴下時間は、好ましくは０．５時間～１０．０時間である。また、初期反応媒体中への重合開始剤の滴下時間は、単量体成分の滴下時間より長いことが好ましく、１．０時間～２０時間がより好ましい。初期反応媒体中への重合開始剤の滴下時間は、単量体成分の滴下

時間に対して、好ましくは１．１０倍～３．００倍であり、より好ましくは１．１５倍～２．５０倍であり、さらに好ましくは１．２０倍～２．００倍である。

[0070] 沈殿重合法を行なう際の重合温度は、重合開始剤の１０時間半減期温度に対し、＋１５℃以上＋３０℃以下であることが好ましい。重合温度は単量体成分を滴下している間の反応液の温度であり、反応中に変動する場合は、最大温度と最低温度の中間の値とする。１０時間半減期温度とは、重合開始剤の濃度が反応開始から１０時間後に初期値の１／２となる温度であり、重合開始剤の選択の基準として一般的に用いられている。

[0071] 重合開始剤を初期一括で添加した場合、反応系内の開始ラジカル濃度は時間の経過と共に減少するのに対し、適切な温度の反応液に重合開始剤を滴下した場合は開始ラジカル濃度が一定に保たれ、モノマー消費が安定し、重合物の塊状化や器壁・攪拌羽への付着を抑制できる。重合開始剤については後述する。

[0072] 重合開始剤の１０時間半減期温度としては、例えば、製造メーカーが公開している値を用いることができる。有機過酸化物系開始剤では、例えば日油株式会社から公開されており、イソブチルパーオキシドでは３２．７℃、クミルパーオキシネオデカノエートでは３６．５℃、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボーネートでは４０．３℃、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートでは４０．５℃、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネートでは４０．５℃、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエートでは４０．７℃、ジ（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネートでは４０．８℃、ジ（２－エチルヘキシル）パーオキシジカーボネートでは４３．６℃、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエートでは４４．５℃、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエートでは４６．４℃、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレートでは５３．２℃、ｔ－ブチルパーオキシピバレートでは５４．６℃、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキシドでは５９．４℃、ジラウロイルパーオキシドでは６１．６℃、１，１，３，

３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートでは６５．３℃、ジサクシニックアシッドパーオキシドでは６５．９℃、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサンでは６６．２℃、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートでは６９．９℃、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートでは７２．１℃、ジ（３－メチルベンゾイル）パーオキシドとベンゾイル（３－メチルベンゾイル）パーオキシドとジベンゾイルパーオキシドの混合物では７３．１℃、ジベンゾイルパーオキシドでは７３．６℃、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサンでは８７．１℃、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサンでは９０．７℃、２，２－ジ（４，４－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキシル）プロパンでは９４．７℃、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネートでは９５．０℃、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエートでは９７．１℃、ｔ－ブチルパーオキシラウレートでは９８．３℃、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートでは９８．７℃、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルモノカーボネートでは９９．０℃、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエートでは９９．４℃、２，５－ジメチル２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサンでは９９．７℃、ｔ－ブチルパーオキシアセテートでは１０１．９℃、２，２－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタンでは１０３．１℃、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエートでは１０４．３℃、ｎ－ブチル　４，４，－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレートでは１０４．５℃、ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンでは１１９．２℃、ジクミルパーオキシドでは１１６．４℃、ジ－ｔ－ヘキシルパーオキシドでは１１６．４℃、２，５－ジメチル２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサンでは１１７．９℃、ｔ－ブチルクミルパーオキシドでは１１９．５℃、ジ－ｔ－ブチルパーオキシドでは１２３．７℃、ｐ－メンタンハイドロパーオキシドでは１２８．０℃、２，５－ジメチル２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３では１２８．４℃、ジイソプロピルベンゼンでは１４５．１℃、１，１

，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキシドでは１５２．９℃、クメンハイロドパーオキシドでは１５７．９℃、ｔ－ブチルヒドロパーオキシドでは１６６．５℃である。また、アルケマ吉冨株式会社からも同様の重合開始剤の１０時間半減期温度が開示されている。

[0073] アゾ系重合開始剤の１０時間半減期温度としては、例えば、富士フイルム和光純薬株式会社より公開されており、２，２－アゾビス（イソブチロニトリル）では６５℃、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）では３０℃、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）では５１℃、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）では６６℃、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）では６７℃、１、１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カ－ボニトリル）では８８℃、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミドでは１１０℃、ジメチル１，１－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボキシレート）では７３℃である。

[0074] 沈殿重合法においては、重合開始剤として、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合開始剤を採用し得る。このような重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩類、過酸化水素、有機過酸化物、アゾ化合物などが挙げられ、好ましくは、有機過酸化物とアゾ化合物である。重合開始剤として、酸化剤と還元剤とを組み合わせてラジカルを発生させる酸化還元型開始剤も使用できる。重合開始剤は、１種であってもよいし、２種以上であってもよい。

[0075] 有機過酸化物としては、例えば、ジイソブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ－ｎ－プロピルパーオキジカーボーネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ（２－エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキ

シルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジサクシニックアシッドパーオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ（３－メチルベンゾイル）パーオキシドとベンゾイル（３－メチルベンゾイル）パーオキシドとジベンゾイルパーオキシドの混合物、ジベンゾイルパーオキシド、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ジ（４，４－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキシル）プロパン、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、２，５－ジメチル２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、２，２－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｎ－ブチル－４，４，－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ－ｔ－ヘキシルパーオキシド、２，５－ジメチル２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ｐ－メンタンハイドロパーオキシド、２，５－ジメチル２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、ジイソプロピルベンゼン、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイロドパーオキシド、ｔ－ブチルヒドロパーオキシドなどが挙げられる。

[0076] アゾ化合物としては、例えば、２，２－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）

、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル－２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、１、１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カーボニトリル）、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド、ジメチル－１，１－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボキシレート）などが挙げられる。

[0077] 重合開始剤の使用量としては、全単量体と架橋剤との合計量１モルに対して、好ましくは０．０１ｇ～１０ｇであり、より好ましくは０．０５ｇ～７ｇであり、さらに好ましくは０．１ｇ～５ｇである。重合開始剤の使用量をこのようにすれば、得られる重合体に含まれる未反応の単量体や架橋剤の割合を十分に少なくすることができる。

[0078] 重合工程を行う反応容器は、重合工程を行うことができるものであれば、任意の適切な材質の反応容器を採用し得る。このような反応容器としては、例えば、ステンレス等の材質の反応容器が挙げられる。このような熱が伝わりやすい材質の反応容器を用いて重合反応を行うことで、重合反応が十分に進行し、得られる重合体中に含まれる未反応の単量体や架橋剤の含有量を少なくすることができる。また、ポリプロピレン等の、鉄を溶出させない材質の反応容器を用いることも好ましく、このような材質の反応容器を用いることで、得られる重合体中に含まれる鉄分の含有量を少なくすることができる。

[0079] 重合工程において重合反応を行なう際の攪拌羽根の形状は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な形状を採用し得る。このような形状としては、例えば、パドル型、多段パドル型、傾斜パドル型、錨型、プロペラ型やこれらを組み合わせたもの、マックスブレンド型などが挙げられる。

[0080] 沈殿重合法で重合を行うことで、重合の制御が容易となる。沈殿重合法によれば、非常に小さい１次粒子が緩やかに凝集した球形物を含む重合体が好ましく得られる。この球形物は、静電気や気流の影響より自重が勝り、粉が飛び散り難くハンドリングし易いだけでなく、非常に容易に粉砕され得る。

このため、粉砕のために特殊な粉砕機が不要であるという優れた効果を発現し得る。また、上記のような凝集した球形物を溶液に投入すると、速やかに１次粒子となって分散し、短時間で均一な分散液またはゲル状物を得ることができる。同様に、粉砕後の球形物についても、溶液へ投入することで、速やかに１次粒子となって分散し、短時間で均一な分散液またはゲル状物を得ることができる。

[0081] 沈殿重合法によって得られる重合体は、好ましくは数百μｍの球形物となる。このような球形物の大きさは、好ましくは１００μｍを超えて２０００μｍであり、より好ましくは２００μｍ～１５００μｍであり、さらに好ましくは３００μｍ～１０００μｍである。

[0082] 沈殿重合法によって得られる、好ましくは球形物である重合体は、不定形の一次粒子の集合体であり、このような不定形の一次粒子の粒子径は、好ましくは２μｍ以下であり、より好ましくは１０ｎｍ～２０００ｎｍであり、さらに好ましくは２０ｎｍ～１０００ｎｍである。

[0083] 沈殿重合法においては、重合工程に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の工程を含んでいてもよい。このような他の工程としては、例えば、乾燥工程、粉砕工程、分級工程、造粒工程、後架橋工程などが挙げられる。

[0084] 沈殿重合法においては、乾燥工程を設けることが好ましい。なお、乾燥とは固形分の上昇操作をいい、通常、重合体全体の質量に対する固形分の割合が乾燥前と比較して上昇すればよい。乾燥は重合の一部と同時に行ってもよく、重合時の乾燥と重合後の乾燥とを併用してもよい。好ましくは、重合後に乾燥装置を用いて乾燥する乾燥工程が設けられる。

[0085] 乾燥工程は、好ましくは乾燥工程の時間全体の５０％以上の時間、また、好ましくは実質的に全ての乾燥工程を通じて８０℃～２５０℃の範囲で行われる。このように乾燥工程を行うことにより、重合体の諸物性がより向上し得る。なお、乾燥温度は熱媒温度で規定するが、マイクロ波等熱媒温度で規定できない場合は材料温度で規定する。乾燥方法としては、乾燥温度が上記

範囲内であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な乾燥方法を採用し得る。このような乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、無風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥などが挙げられる。これらの乾燥方法の中でも、熱風乾燥、減圧乾燥を用いることが好ましい。熱風乾燥を用いる場合の乾燥風量は、好ましくは０．０１ｍ／ｓｅｃ～１０ｍ／ｓｅｃであり、より好ましくは０．１ｍ／ｓｅｃ～５ｍ／ｓｅｃである。乾燥温度の範囲は、より好ましくは１１０℃～２２０℃、さらに好ましくは１２０℃～２００℃である。また、乾燥は、一定温度で乾燥してもよく、温度を変化させて乾燥してもよいが、実質的に全ての乾燥工程が上記の温度範囲内でなされることが好ましい。

[0086] 本発明の効果をより発現させ得る点で、沈殿重合法においては、粉砕工程を設けることが好ましい。粉砕工程は、粉砕機を使用して行うことが好ましい。沈殿重合法が乾燥工程を含む場合、粉砕工程は、乾燥工程の前、中、後のいずれに行ってもよく、好ましくは乾燥工程の後である。

[0087] 上述の通り、沈殿重合法によれば、非常に小さい１次粒子が緩やかに凝集した球形物を含む重合体が好ましく得られ、非常に容易に粉砕され得るため、粉砕のために特殊な粉砕機が不要であるという優れた効果を発現し得る。したがって、粉砕機は、簡易な粉砕機を採用し得る。このような粉砕機としては、例えば、ロールミルのようなロール式粉砕機、ハンマーミルのようなハンマー式粉砕機、衝撃式粉砕機、カッターミル、ターボグラインダー、ボールミル、フラッシュミル、ジェットミルなどが挙げられる。これらの中でも、粒度分布をより制御する場合にはロールミルを用いることが好ましい。粒度分布を制御するために、連続して２回以上粉砕してもよく、連続して３回以上粉砕してもよい。また、２回以上粉砕する場合には、それぞれの粉砕機は同じであってもよいし、異なっていてもよい。また、異なる種類の粉砕機を組み合わせて使うことも可能である。

[0088] 沈殿重合法で得られる重合体を特定の粒度分布に制御するために、分級工程や造粒工程を設けてもよい。分級工程においては、特定の目開きの篩を使

用してもよい。篩で分級するために用いる分級機としては、本発明の効果を損なわない範囲で任意の適切な分級機を採用し得る。このような分級機としては、例えば、振動篩（アンバランスウェイト駆動式、共振式、振動モータ式、電磁式、円型振動式等）、面内運動篩（水平運動式、水平円－直線運動式、３次元円運動式等）、可動網式篩、強制攪拌式篩、網面振動式篩、風力篩、音波篩等などが挙げられる。

[0089] ＜溶液重合法を用いた製造方法＞

溶液重合法においては、好ましくは、溶媒を使用する。溶媒としては、例えば、水およびアルコールからなる群から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。溶媒を使用する場合、溶液中の単量体成分の濃度は、好ましくは２０質量％以上８０質量％以下である。溶液中の単量体成分の濃度が２０質量％未満では、重合体が得られにくかったり、得られた場合であっても重合後に解砕することが困難となったりするおそれがある。また、重合反応後の乾燥に長い時間を必要とし、乾燥中に重合体が劣化してしまうおそれがある。他方、溶液中の単量体成分の濃度が８０質量％を超えると、重合の制御が困難となり、残存単量体が増加するおそれがある。

[0090] 溶液重合法において、重合反応における反応温度や圧力等の反応条件としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な条件を採用し得る。このような条件としては、例えば、反応温度は２０～１５０℃とすることが好ましく、反応系内の圧力は、常圧または減圧とすることが好ましい。

[0091] 溶液重合法において、単量体成分の重合を開始する手段としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な手段を採用し得る。このような手段としては、例えば、重合開始剤を添加する方法、ＵＶを照射する方法、熱を加える方法、光開始剤存在下に光を照射する方法などが挙げられる。

[0092] 重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合開始剤を採用し得る。このような重合開始剤としては、例えば、過酸化水

素、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド等の過酸化物；２－（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－フェニルプロリオンアミジン）２塩酸塩、２，２’－アゾビス〔２－（Ｎ－アリルアミジノ）プロパン〕２塩酸塩、２，２’－アゾビス〔２－（５－ヒドロキシ－３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン－２－イル）プロパン〕２塩酸塩、２，２’－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕、２，２’－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕２塩酸塩、２，２’－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕２硫酸塩水和物、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタ酸）、２，２’－アゾビス〔Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン〕ｎ水和物、２，２’－アゾビス〔２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド〕等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；アスコルビン酸と過酸化水素、スルホキシル酸ナトリウムとｔ－ブチルヒドロパーオキシド、過硫酸塩と金属塩等の、酸化剤と還元剤とを組み合わせてラジカルを発生させる酸化還元型開始剤；などが挙げられる。重合開始剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0093] 重合開始剤の使用量としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような使用量としては、例えば、全単量体（Ｎ－ビニルラクタム系単量体およびその他の単量体の合計）および架橋剤の合計１００質量％に対して、０．００２質量％～１５質量％が好ましく、０．０１質量％～５質量％がさらに好ましい。

[0094] 溶液重合法においては、重合反応の促進やＮ－ビニルラクタム系単量体の加水分解を防止するなどの目的で、塩基性ｐＨ調節剤を使用してもよい。塩基性ｐＨ調節剤の添加は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法で行うことができ、例えば、重合初期より系内に仕込んでおいてもよいし、重合中に逐次添加してもよい。塩基性ｐＨ調節剤としては、具体的には

、例えば、アンモニア；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミン；アニリン等の芳香族アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；などが挙げられる。これらの中でも、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。塩基性ｐＨ調節剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。塩基性ｐＨ調節剤を用いる場合、その使用量としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような使用量としては、重合時の溶液が、好ましくは５～１０のｐＨ領域、より好ましくは７～９のｐＨ領域となるように使用するのがよい。

[0095] 溶液重合法においては、重合反応の促進などの目的で、遷移金属塩を使用してもよい。遷移金属塩としては、具体的には、例えば、銅、鉄、コバルト、ニッケル等のカルボン酸塩や塩化物などが挙げられる。遷移金属塩は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。遷移金属塩を用いる場合、その使用量としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような使用量としては、単量体成分に対して、質量比で０．１ｐｐｂ～２００００ｐｐｂが好ましく、１ｐｐｂ～５０００ｐｐｂがさらに好ましい。

[0096] 溶液重合法においては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の添加剤を用いてもよい。このような他の添加剤としては、例えば、連鎖移動剤、緩衝剤などが挙げられる。

[0097] 溶液重合法において架橋剤を使用する場合、架橋剤の存在下において、単量体成分を重合する方法により架橋重合体を得てもよく、単量体成分を重合した後に架橋処理する方法により架橋重合体を得てもよい。好ましくは、架橋剤の存在下において、単量体成分を重合する方法により架橋重合体を得ることである。重合した後架橋処理する方法としては、例えば、（ｉ）重合体にＵＶ、γ線、電子線を照射する方法、（ｉｉ）重合体に熱を加えて自己架橋させる方法、（ｉｉｉ）重合体にラジカル発生剤を含有させた後、熱を加

えて自己架橋させる方法、（ｉｖ）重合体にラジカル重合性架橋剤及びラジカル重合開始剤を含有させた後、加熱及び／又は光照射する方法、などが挙げられる。

[0098] 溶液重合法において、各仕込み成分の添加方法としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な添加方法を採用し得る。このような添加方法としては、例えば、回分式や連続式などが挙げられる。

[0099] 溶液重合法において、単量体成分としてＮ－ビニルラクタム系単量体を使用する場合、重合反応後、得られた重合体に有機酸を添加する工程を含むことが好ましい。得られた重合体に有機酸を添加することにより、重合体中の残存Ｎ－ビニルラクタム系単量体の量を低減することができる。このような有機酸としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な有機酸を採用し得る。このような有機酸としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、硫酸基、リン酸基等の酸基を有する有機化合物が挙げられる。このような有機酸としては、例えば、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、アスパラギン酸、クエン酸、グルタミン酸、フマル酸、リンゴ酸、マレイン酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、プロピオン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、グリコール酸、サリチル酸、乳酸、Ｌ－アスコルビン酸、安息香酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ラウリルベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンホスホン酸、ラウリル硫酸などが挙げられる。有機酸は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0100] 有機酸の使用量としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような使用量としては、例えば、反応工程で仕込んだＮ－ビニルラクタム系単量体１００質量％に対して、好ましくは０．０１質量％～５質量％であり、より好ましくは０．０５質量％～３質量％であり、さらに好ましくは０．１質量％～１質量％である。有機酸の使用量が上記範囲内にあれば、得られる重合体中の残存Ｎ－ビニルラクタム系単量体の量を低減しつつ、有機酸（塩）の量も低減することができる。なお、有機

酸（塩）は、有機酸および／または有機酸の塩を表し、有機酸の塩は、主に後述する中和工程において添加する塩基と有機酸との中和物である。

[0101] 有機酸と重合体との反応時間としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な反応時間を採用し得る。このような反応時間としては、好ましくは１０分～３時間であり、より好ましくは３０分～２時間である。重合体が架橋重合体である場合、非架橋の重合体よりも、有機酸が重合体の内部まで浸透するのに時間がかかるが、有機酸と重合体との反応時間が１０分以上であれば、有機酸が重合体により十分に浸透し、得られる重合体中の残存Ｎ－ビニルラクタム系単量体の量をより十分に低減することができる。また、生産性の観点から、有機酸と重合体との反応時間は３時間以下とすることが好ましい。

[0102] 溶液重合法においては、重合反応後に、重合体を熟成する工程（熟成工程）を含むことが好ましい。熟成工程における温度としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な温度を採用し得る。このような温度としては、好ましくは７０℃～１５０℃であり、より好ましくは８０℃～１００℃である。熟成温度が上記範囲内にあれば、残存Ｎ－ビニルラクタム系単量体の重合を促進することができる。

[0103] 溶液重合法において、熟成工程における熟成時間は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な熟成時間を採用し得る。このような熟成時間としては、好ましくは１０分～５時間であり、より好ましくは３０分～３時間である。

[0104] 溶液重合法において、有機酸を添加する工程を含む場合、熟成工程は、有機酸を添加する工程の前に行うことが好ましい。

[0105] 溶液重合法において、熟成工程は、重合体を解砕しながら行うことが好ましい。溶液重合法において、有機酸を添加する工程を含む場合、解砕することにより、有機酸が重合体により十分に浸透することから、得られる重合体中の残存Ｎ－ビニルラクタム系単量体の量をより十分に低減することができる。重合体の解砕は、通常用いられる方法により行うことができ、例えば、

ニーダーを用いて解砕する方法などが挙げられる。

[0106] 溶液重合法において、有機酸を添加する場合、有機酸の添加工程の後に中和工程を含むことが好ましい。中和の方法としては、有機酸を重合体に反応させた後に、塩基を添加することが好ましい。このような塩基としては、例えば、アンモニア；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミン；アニリン等の芳香族アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物などが挙げられる。これらの塩基の中でも、好ましくは、アンモニア、脂肪族アミン、アルカリ金属の水酸化物であり、より好ましくは、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。このような塩基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0107] 溶液重合法においては、その他の工程を含んでいてもよい。その他の工程としては、例えば、乾燥工程、粉砕工程、分級工程、造粒工程等である。

[0108] 乾燥工程において、乾燥とは、固形分の上昇操作をいい、通常、固形分が乾燥前と比較して上昇すればよく、固形分が、好ましくは９５質量％以上、より好ましくは９６質量％以上まで上昇させる。なお、固形分の上限は、理想的には１００質量％であり、現実的には、好ましくは９９質量％である。乾燥と重合は同時に行ってもよく、重合時の乾燥と重合後の乾燥とを併用してもよい。好ましくは、重合後に乾燥装置を用いて乾燥する乾燥工程を行うことである溶液重合法において、有機酸の添加工程を含む場合には、乾燥工程を有機酸の添加工程の後に行うことが好ましい。なお、重合体の固形分は、実施例に記載の方法により測定される値をいう。

[0109] 乾燥工程の温度は、好ましくは、乾燥工程の全体時間の５０％以上の時間において８０℃～２５０℃とすることであり、より好ましくは、乾燥工程の全体時間の実質的に１００％の時間において８０℃～２５０℃とすることである。乾燥温度の範囲は、好ましくは８０℃～２５０℃であり、より好ましくは１１０℃～２２０℃であり、さらに好ましくは１２０℃～２００℃である。また、乾燥は、一定温度で乾燥してもよく、温度を変化させて乾燥して

もよい。このように乾燥工程の温度を設定することで、重合体の諸物性がより向上し得る。なお、乾燥温度は、熱媒温度で規定すればよく、熱媒温度で規定できない場合は材料温度で規定すればよい。

[0110] 乾燥工程における乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、無風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥などが挙げられる。これらの中でも、熱風乾燥を用いることがより好ましい。熱風乾燥を用いる場合の乾燥風量は、好ましくは０．０１ｍ／ｓｅｃ～１０ｍ／ｓｅｃであり、より好ましくは０．１ｍ／ｓｅｃ～５ｍ／ｓｅｃである。

[0111] 粉砕工程においては、粉砕機を使用することが好ましい。溶液重合法において、乾燥工程を含む場合、粉砕工程は、乾燥工程の前、中、後のいずれに行ってもよい。粉砕工程は、好ましくは、乾燥工程の後に行う。

[0112] 粉砕機としては、＜沈殿重合法＞の項での説明をそのまま援用し得る。

[0113] 分級工程や造粒工程については、＜沈殿重合法＞の項での説明をそのまま援用し得る。

[0114] ≪薬剤用添加剤含有組成物≫

本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、薬剤と組み合わせて、薬剤用添加剤含有組成物となり得る。すなわち、薬剤用添加剤含有組成物は、薬剤と薬剤用添加剤を含む。

[0115] 薬剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な薬剤を採用し得る。このような薬剤としては、例えば、化粧品、香料、芳香剤、消臭剤、医薬品、防虫剤、殺虫剤、農薬などが挙げられ、代表的には、化粧品が挙げられる。

[0116] 本発明の実施形態による薬剤用添加剤は、各種薬剤の機能向上効果を発現する。このような機能向上効果としては、効果の継続や効果向上などが挙げられる。

[0117] 薬剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な薬剤を採用し得る。このような薬剤としては、例えば、ＵＶ吸収剤、酸化防止剤、防腐・抗菌剤、香料などが挙げられる。

[0118] ＵＶ吸収剤としては、例えば、サリチル酸ホモメンチル、２－シアノ－３，３－ジフェニルプロパ－２－エン酸２－エチルヘキシルエステル（別名オクトクリレン）、ジパラメトキシケイ皮酸モノ－２－エチルヘキサン酸グリセリル、トリスビフェニルトリアジン、パラアミノ安息香酸及びそのエステル、４－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－メトキシジベンゾイルメタン、４－（２－β－グルコピラノシロキシ）プロポキシ－２－ヒドロキシベンゾフェノン、サリチル酸オクチル、２，５－ジイソプロピルケイ皮酸メチル、２－［４－（ジエチルアミノ）－２－ヒドロキシベンゾイル］安息香酸ヘキシルエステルシノキサート、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウム、ジヒドロキシベンゾフェノン、ジメチコジエチルベンザルマロネート、１－（３，４－ジメトキシフェニル）－４，４－ジメチル－１，３－ペンタンジオン、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸２－エチルヘキシルテトラヒドロキシベンゾフェノン、テレフタリリデンジカンフルスルホン酸、２，４，６－トリス［４－（２－エチルヘキシルオキシカルボニル）アニリノ］－１，３，５－トリアジン、トリメトキシケイ皮酸メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルイソペンチル、ドロメトリゾールトリシロキサン、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸２－エチルヘキシル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル・ジイソプロピルケイ皮酸エステル混合物、パラメトキシケイ皮酸２－エチルヘキシル、２，４－ビス－［｛４－（２－エチルヘキシルオキシ）－２－ヒドロキシ｝－フェニル］－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸及びその三水塩、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、フェルラ酸、２，２’－メチレンビス（６－（２Ｈ　ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノール）などが挙げられる。

[0119] 酸化防止剤としては、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン（表示名称：

ＢＨＴ）；ブチルヒドロキシアニソール（表示名称：ＢＨＡ）、δトコフェロールなどのビタミンＥ、及びその誘導体；チオタウリン；メマツヨイグサ抽出液；βカロチン；カテキン化合物；フラボノイド化合物；ポリフェノール化合物；などが挙げられる。なお、カテキン化合物は、緑茶エキス等として用いることができる。

[0120] 防腐・抗菌剤としては、例えば、イソプロピルパラベンやベンジルパラベン等のパラベン類、安息香酸、安息香酸塩、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン、感光素、クロルクレゾール、クロロブタノール、サリチル酸、サリチル酸塩類、ソルビン酸及びその塩類、デヒドロ酢酸及びその塩類、トリクロロヒドロキシジフェニルエーテル（別名トリクロサン）、パラオキシ安息香酸エステル及びそのナトリウム塩、フェノキシエタノール、フェノール、ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム、レゾルシン、亜鉛・アンモニア・銀複合置換型ゼオライト、安息香酸パントテニルエチルエーテル、イソプロピルメチルフェノール、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩酸クロルヘキシジン、オルトフェニルフェノール、オルトフェニルフェノールナトリウム、銀－銅ゼオライト、グルコン酸クロルヘキシジン、クレゾール、クロラミンＴ、クロルキシレノール、クロルフェネシン、クロルヘキシジン、１，３－ジメチロール－５，５－ジメチルヒダントイン、臭化アルキルイソキノリニウム、チアントール、チモールなどが挙げられる。

[0121] 香料としては、例えば、シトラール、メントール、ショウノウ、サルビノリンＡ、カンナビノイド、ヒノキチオール、リモネン、ファルネソール、ビタミンＡ等のテルペン・テルペノイド；フェノキシエタノール等の芳香族アルコール、オイゲノール、ショウガオール等のフェノール類；酪酸エステル、プロピオン酸エステル等のエステル類；γ－ノナラクトン、γ－ウンデカラクトン等のラクトン類；炭素数６～２０のアルデヒド類；などが挙げられる。

[0122] 薬剤はそのまま用いてもよく、各種溶媒に溶解もしくは分散させて用いて

もよい。

[0123] 本発明の薬剤用添加剤と薬剤を含む薬剤用添加剤含有組成物もまた、本発明の一つであり得る。この薬剤用添加剤含有組成物において、本発明の薬剤用添加剤や薬剤は、それぞれ１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。薬剤用添加剤含有組成物において、薬剤に対する本発明の薬剤用添加剤の使用量は、特に制限されないが、例えば、薬剤１質量部に対して、好ましくは０．００１質量部～１００質量部である。

実施例

[0124] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「％」は「質量％」を意味する。

[0125] ＜０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径の測定＞

乾式の粒子径分布測定装置（スペクトリス株式会社マルバーン事業部製、型式：マスターサイザー３０００、乾式）により測定した体積分布の累積５０％値を、０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径とした。測定条件を以下に示す。

（測定条件）

乾式レーザー回折散乱法

分散圧力：２．０ｂａｒ

ベンチュリ：ＨＥベンチュリ

粒子屈折率：１．５２

粒子吸収率：０．０１

粒子密度：１．０５ｇ／ｃｍ^3

粒子形状：非球形

溶媒名：空気（ＡＩＲ）

測定範囲：０．１μｍ～３５００μｍ

[0126] ＜脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径の測定＞

湿式の粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製、型式：Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９５０Ｖ２、湿式）により測定した体積分布の累積５０％値を、膨潤体の平均粒子径とした。測定条件を以下に示す。

（測定条件）

膨潤体屈折率：１．５

分散媒：脱イオン水

測定範囲：０．０１μｍ～３０００μｍ

[0127] ＜重合体の固形分測定＞

底面の直径が約５ｃｍの秤量缶（質量Ｗ１ｇ）に約１ｇの重合体をはかりとり（質量Ｗ２ｇ）、１５０℃の定温乾燥機中において、１時間静置し、乾燥させた。乾燥後の秤量缶と重合体の合計（質量Ｗ３ｇ）を測定し、下記式より固形分を求めた。

固形分（質量％）＝［（Ｗ３－Ｗ１）／Ｗ２］×１００

[0128] 〔実施例１〕

攪拌装置（パドル翼タイプ）、温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた容量３００ｍｌのフラスコに、シクロヘキサン：１００ｇを初期仕込みし、窒素雰囲気下で８５℃のオイルバスで加熱した。フラスコ内の温度が一定になった後、滴下成分１（Ｎ－ビニルピロリドン：２５ｇ、アクリル酸：０．０２５ｇ、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル：０．０５ｇ）および滴下成分２（油溶性アゾ重合開始剤Ｖ－６５（富士フイルム和光純薬株式会社製）：０．０７５ｇ、ヘプタン：４０ｇ）の投入を開始した。滴下成分１は３時間、滴下成分２は４．５時間かけて一定速度で計量投入した。滴下開始から１０分程度で、重合体の析出が始まり次第に析出量が増えていった。滴下成分２の投入終了後、さらに０．５時間加熱を継続した後、フラスコを冷却し反応を終了した。フラスコ内の温度は、７９℃から８１℃の間であり、概ね時間の経過と共に上昇する傾向であった（中間値は８０℃）。

続いて、反応液をろ過して重合体である沈殿物を回収し、１２５℃で１時間減圧乾燥を行い、架橋体を得た。架橋体は、適度な大きさの球形物として

得られたため、短時間でデカンテーションとろ過が終了し、粉体を取り扱う際に気流や静電気の影響が小さく、取り扱いが容易であった。マイクロスコープで観察すると、大部分が直径約２００～６００μｍの球形であり、球形物の平均粒子径は４６０μｍであった。

得られた球形物の全量を、大阪ケミカル株式会社製のラボ用粉砕機ＯＭＬ－１によって粉砕すると、２０秒程度で容易に粉砕され、きめの細かい均一な粉体としての架橋体（１）の粉体が得られた。得られた架橋体（１）の固形分は９９％であった。

得られた架橋体（１）の、０．０１ＭＰａの減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径は２０μｍであり、脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径は２μｍであった。なお、膨潤体の平均粒子径が粉体の平均粒子径より小さい理由は、粉体が水を吸収して膨潤すると同時に、凝集がほぐれて１次粒子に近付いたためと考えられる。

[0129] 〔実施例２〕

後述する比較例１で得られた粒子状の架橋体（Ｃ１）に対して、ターゲット式ジェットミルによってさらに細かく粉砕を行うことによって、きめの細かい均一な粉体としての架橋体（２）の粉体が得られた。得られた架橋体（２）の固形分は９７％であった。

得られた架橋体（２）の、０．０１ＭＰａの減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径は４μｍであり、脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径は６μｍであった。

[0130] 〔比較例１〕

Ｎ－ビニルピロリドン：１３０．０部、架橋剤としてシアヌル酸トリアリル：０．５２部、脱イオン水：３０４．６部を卓上型ニーダー（株式会社中央理化製、ＰＮＶ－１Ｈ型）に仕込んだ。次いで、１００ｍｌ／分で３０分間窒素置換を行った。次いで、窒素導入を３０ｍｌ／分にし、５６℃まで昇温した。液温を５６℃に安定させた後、重合開始剤として２、２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロライドの

１５質量％水溶液を１．９６部添加し、重合を開始した。重合反応が進み、ゲルが生成した後、ニーダーのブレードを回転させてゲルを解砕しながら、９０℃で６０分間熟成を行い、重合を終了した。次いで、マロン酸の１質量％水溶液を６５．０部、３分かけて添加し、９０℃で６０分間撹拌した。さらに、ジエタノールアミンの２質量％水溶液を３２．５部、３分かけて添加し、３０分間撹拌した。次いで、得られたゲルを１２０℃で２時間乾燥を行うことにより、架橋体を得た。次いで、得られた架橋体を粉砕機で、目開き５００μｍのＪＩＳ標準篩を通過するまで粉砕して、粒子状の架橋体（Ｃ１）を得た。得られた架橋体（Ｃ１）の固形分は９７％であった。

得られた架橋体（Ｃ１）の、０．０１ＭＰａの減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径は３２０μｍであり、脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径は１９５μｍであった。

[0131] 〔涼感の持続性と塗布感触の評価〕

表１に示す配合で、無水エタノールに所定量のＩ－メントールを添加して溶解した。そこに、表１に示す配合で、架橋体（１）、架橋体（２）、架橋体（Ｃ１）のいずれかを添加して、または、いずれも添加しないで、ディスパーを用いて攪拌し均一化した。さらに、表１に示す配合で、無水エタノールおよび精製水を添加し、ディスパーを用いて攪拌し均一化し、評価液Ａ～Ｄを調製した。

[0132]

[表1]

原料	各評価液の原料配合量(%)			
	A	B	C	D
l-メントール	0.20	0.20	0.20	0.20
無水エタノール	20.00	20.00	20.00	20.00
架橋体(1)	-	2.00	-	-
架橋体(2)	-	-	2.00	-
架橋体(C1)	-	-	-	2.00
無水エタノール	40.00	40.00	40.00	40.00
精製水	39.80	37.80	37.80	37.80
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

[0133] 以下の手順に従い、人による官能評価を行った。調製した評価液を点眼容器に充填し、評価部位に２滴を落とし、手で薄く延ばし塗布感触を確認した後、そのまま涼感を確認した。評価部位は、初めに手の甲で行い、涼感を感じ難い場合は前腕の内側に変更した。右手と左手に別々のサンプルを適用し、どちらの涼感が持続するか比較した。より長く涼感を感じたサンプルをさらに別のサンプルと比較し、最も涼感が持続するサンプルを決定した。人数は１０人とした。涼感の持続性の評価結果を表２に、塗布感触の評価結果を表３に示した。

表２より、架橋体（１）、架橋体（２）、架橋体（Ｃ１）のいずれも涼感の持続性が高い効果を有し、中でも、架橋体（１）が特に効果が高いことが判った。

表３より、架橋体（１）が最も塗布感触の評価が高く、次いで、架橋体（２）、架橋体（Ｃ１）の順に塗布感触の評価が高いことが判った。

[0134]

[表2]

内容	人数
評価液Bが、最も涼感を長く感じた。	5
評価液B、評価液Cが、同程度の涼感を長く感じた。	3
評価液B、評価液C、評価液Dが、同程度の涼感を長く感じた。	2

[0135] [表3]

評価液	判定	理由	人数
A	×	とろみが無いために肌の上で評価液が流れて、塗布が難しかった。	10
B	◎	塗布感触がよく、塗布しやすかった。	10
C	○	塗布中に評価液の粘性が不均一と感じた。	6
		評価液の中にやわらかい粒状のものが入っていると感じた。	2
		塗布感触がよく、塗布しやすかった。	2
D	△	評価液の中に粒状のものが入っていると感じた。	10

[0136] 〔殺菌試験〕

試験管内での殺菌試験を以下のように実施した。まず、架橋体（１）、架橋体（Ｃ１）、フェノキシエタノール（富士フイルム和光純薬株式会社製）を用いて、表４に示すような組成物を各１０ｍｌずつ調製した。なお、表４中、ＰＶＰはポリビニルピロリドンを意味し、ＰＥはフェノキシエタノールを意味する。次に、大腸菌を、ミューラーヒントン寒天培地（富士フイルム和光純薬株式会社製）を用いて３５℃で１８時間培養し、出現したコロニーをかきとり、バターフィールド緩衝液（０．０４２５ｇ／Ｌリン酸二水素カリウム緩衝液、ｐＨ７．２調整）に懸濁して、１０×10^{8}ＣＦＵ／Ｌ程度となるよう調整した。この菌液を、表４の組成物に０．５ｍｌずつ添加し、１０秒程度転倒混和させたのち、２５℃でインキュベートした。１時間後、２４時間後、１週間後にそれぞれの組成物からサンプリングを行い、バターフ

ィールド緩衝液を用いて希釈系列を調製し、ミューラーヒントン寒天培地に塗布して培養した。出現したコロニー数から生存菌数のカウントを行った。用いた菌株は、大腸菌；Ｅｓｃｈｅｒｉｃｈｉａ　ｃｏｌｉ、ＮＢＲＣ－３９７２であった。

試験の結果、表４に示すように、架橋体（１）単体や架橋体（２）単体やフェノキシエタノール単体では低い殺菌性しか示さないが、架橋体（１）とフェノキシエタノールを併用したもの、および、架橋体（２）とフェノキシエタノールを併用したものについては、菌数の減少が加速され、相乗効果を示すことが判明した。

なお、表４においての判定は、１週間に４ケタ以上菌数が減少したサンプルを◎、３ケタ～２ケタ菌数が減少したサンプルを○、１ケタ菌数が減少したサンプルを△、菌数の減少がみられなかったものを×とした。

[0137] [表4]

	架橋体（1）	架橋体（2）	フェノキシエタノール	先混合	判定
組成物1	―	―	―	―	×
組成物2	―	―	0.3wt%	―	×
組成物3	1wt%	―	―	―	△
組成物4	―	1wt%	―	―	×
組成物5	1wt%	―	0.3wt%	水+PVP(架橋体)	◎
組成物6	1wt%	―	0.3wt%	PE+PVP(架橋体)	◎
組成物7	―	1wt%	0.3wt%	水+PVP(架橋体)	◎
組成物8	―	1wt%	0.3wt%	PE+PVP(架橋体)	◎

[0138] 〔化粧品乳液の配合〕

表５に示す配合量で、（１）～（５）を配合し、６０℃で均一に溶解した。そこに、表５に示す配合量で、６０℃に加温した（６）を徐々に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化し、４０℃まで冷却して乳化液を得た。さらに、表５に示す配合量で、均一化した（７）～（１０）の混合液に上記乳化液を添加し、均一に混合した。その結果、配合性は良好であった。

[0139] [表5]

原料		配合量(質量%)
(1)	精製水	40. 90
(2)	1, 3ーブチレングリコール	6. 00
(3)	グリセリン	2. 00
(4)	メチルパラベン	0. 10
(5)	ラウリン酸ポリグリセリルー10	1, 0
(6)	シクロペンタシロキサン	10. 0
(7)	精製水	24. 8
(8)	架橋体(1)(10%溶液)	10. 00
(9)	Carbopol Ultrez 10 (カルボマー)(2%水溶液.)	5. 00
(10)	水酸化ナトリウム(10%水溶液)	0. 20
Total		100. 0

[0140] 〔イオン性化合物（アスコルビルリン酸ナトリウム）の配合〕

表６に示す配合量で、（１）に（２）を溶解した後、（３）～（５）のいずれかを徐々に添加し、ホモジナイザーを用いて均一に混合した。さらに、別途、表６に示す配合量で、（６）と（７）と（８）を均一に混合したものを加え、ホモジナイザーで均一に混合し、配合物（１）、（２）、（Ｃ１）を調製した。また、表６に示す配合量で、（１）に（２）を溶解した後、（３）～（５）のいずれも添加せず、別途、表６に示す配合量で、（６）と（７）と（８）を均一に混合したものを加え、ホモジナイザーで均一に混合し、配合物（Ｃ２）を調製した。表６に示すように、架橋体（１）、（２）を用いた配合物（１）、（２）では、架橋体（Ｃ１）を用いた配合物（Ｃ１）や架橋体（１）も（２）も（Ｃ１）も用いない配合物（Ｃ２）に比べて、適度な粘度を有する均一な薬剤が得られた。さらに、塗布感触を確認したところ、架橋剤（１）（２）を用いた配合物（１）、（２）では滑らかであったが、架橋剤（Ｃ１）を用いた配合物（Ｃ１）では粒がある感じがあり滑らか

ではなかった。なお、粘度の測定は、東機産業製のＢ形粘度計（ＢＭ－２型、ローターナンバー３、回転数６０ＲＰＭ、測定時間６０秒、測定温度２５℃）を用いた。

[0141] [表6]

原料		各配合物の配合量(質量%)			
		(1)	(2)	(C1)	(C2)
(1)	精製水	63. 25	63. 25	63. 25	63. 5
(2)	アスコルビルリン酸ナトリウム	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
(3)	架橋体(1)	0. 25	－	－	－
(4)	架橋体(2)	－	0. 25	－	－
(5)	架橋体(C1)	－	－	0. 25	－
(6)	Carbopol Ultrez 10 (カルボマー)(2%水溶液.)	25. 0	25. 0	25. 0	25. 0
(7)	水酸化ナトリウム (1%水溶液)	10. 0	10. 0	10. 0	10. 0
(8)	フェノキシエタノールーS	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
Total		100. 0	100	100. 0	100. 0
粘度(Pa･s)		1300	1340	280	230
感触		滑らか	滑らか	粒を感じる	－

産業上の利用可能性

[0142] 本発明の薬剤用添加剤は、例えば、化粧品、香料、芳香剤、消臭剤、医薬品、防虫剤、殺虫剤、農薬などに好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] Ｎ－ビニルラクタム系単量体由来の構造単位を全単量体由来の構造単位１００モル％に対して５０モル％～１００モル％含む重合体（Ｉ）を含み、

０．０２ＭＰａ以下の減圧下において１００℃で１時間乾燥したときの平均粒子径が１００μｍ以下である、

薬剤用添加剤。

[請求項2] 脱イオン水を用いて膨潤させたときの膨潤体の平均粒子径が１８０μｍ以下である、請求項１に記載の薬剤用添加剤。

[請求項3] 前記重合体（Ｉ）が、沈殿重合によって得られる重合体である、請求項１または２に記載の薬剤用添加剤。

[請求項4] 化粧品用添加剤である、請求項１から３までのいずれかに記載の薬剤用添加剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/017902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i
FI: A61K8/81; A61Q19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61Q19/00; A61K8/81

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	JP 2018-104406 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05.07.2018 (2018-07-05) claims, paragraphs [0006], [0031], [0043], [0074]	1-4
X	JP 2004-161829 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 10.06.2004 (2004-06-10) claims, paragraphs [0021], [0030]	1-4
A	JP 2010-254974 A (KOSÉ CORPORATION) 11.11.2010 (2010-11-11) entire text	1-4
A	WO 2018/061916 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05.04.2018 (2018-04-05) entire text, all drawings	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
03 July 2020 (03.07.2020)	21 July 2020 (21.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/017902

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-104406 A	05 Jul. 2018	(Family: none)	
JP 2004-161829 A	10 Jun. 2004	(Family: none)	
JP 2010-254974 A	11 Nov. 2010	(Family: none)	
WO 2018/061916 A1	05 Apr. 2018	US 2019/0255227 A1 EP 3521328 A1 CN 109790259 A KR 10-2019-0065254 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/017902

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i
FI: A61K8/81; A61Q19/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61Q19/00; A61K8/81

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
X	JP 2018-104406 A (株式会社日本触媒) 05.07.2018 (2018-07-05) 特許請求の範囲，段落0006,0031,0043,0074	1-4
X	JP 2004-161829 A (株式会社日本触媒) 10.06.2004 (2004-06-10) 特許請求の範囲，段落0021,0030	1-4
A	JP 2010-254974 A (株式会社コーセー) 11.11.2010 (2010-11-11) 全文	1-4
A	WO 2018/061916 A1 (東レ株式会社) 05.04.2018 (2018-04-05) 全文，全図	1-4

☐ 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	国際調査報告の発送日
03.07.2020	21.07.2020

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）
田中　雅之 4D 8378
電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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/JP2020/017902

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-104406 A	05.07.2018	（ファミリーなし）	
JP 2004-161829 A	10.06.2004	（ファミリーなし）	
JP 2010-254974 A	11.11.2010	（ファミリーなし）	
WO 2018/061916 A1	05.04.2018	US 2019/0255227 A1	
		EP 3521328 A1	
		CN 109790259 A	
		KR 10-2019-0065254 A	