

(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6月29日(29.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/120689 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/20 (2006.01) C08F 299/08 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
A61K 8/895 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
A61Q 1/12 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047559

(22) 国際出願日: 2022年12月23日(23.12.2022)

(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 2021-210862 2021年12月24日(24.12.2021) JP

(71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 談立易 (Tan Liyi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社

内 Chiba (JP). 杉浦 常仁 (SUGIURA Tsunehito); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 脇田 万里 (WAKITA Mari); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 谷口 裕子 (TANIGUCHI Hiroko); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 神崎 康枝 (KANZAKI Yasue); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: VINYL-MODIFIED ORGANOPOLYSILOXANE, AND RADICAL POLYMERIZABLE POLYMER OR RADICAL POLYMERIZABLE COPOLYMER USING SAME AS RAW MATERIAL

(54) 発明の名称: ビニル変性オルガノポリシロキサン、それを原料とするラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー

(57) Abstract: [Problem] Provided are a vinyl-modified organopolysiloxane that is useful as a raw material for a radical polymerization reaction to be used in particular in a biodegradable polymer or copolymer, and a method for producing the vinyl-modified organopolysiloxane. The present invention furthermore provides a radical polymerizable polymer or a radical polymerizable copolymer that uses the vinyl-modified organopolysiloxane as at least part of a starting raw material, the use thereof, and a production method therefor. [Solution] A vinyl-modified organopolysiloxane having a polyorganosiloxane structure and having, in each molecule, two or more vinyl-modified groups (R^{Ac}) represented by $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$ (in the formula, R^1 is a C4-20 divalent organic group, and R^2 is a hydrogen atom or a methyl group) bonded to silicon atoms; a radical polymerizable polymer or a radical polymerizable copolymer (in particular, silicone elastomer particles) that uses the vinyl-modified organopolysiloxane as a raw material; and the use of these.

(57) 要約: [課題] 特に生分解性ポリマーまたはコポリマーに用いる、ラジカル重合反応用原料として有用なビニル変性オルガノポリシロキサン、およびその製造方法を提供する。さらに、本発明は、当該ビニル変性オルガノポリシロキサンを少なくとも出発原料の一部とするラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー、その用途および製造方法を提供する [解決手段] 分子内に、ケイ素原子に結合した、 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$ (式中、 R^1 は炭素原子数4~20の二価の有機基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基である) で表されるビニル変性基 (R^{Ac}) を2個以上有し、かつ、ポリオルガノシロキサン構造を有するビニル変性オルガノポリシロキサン、それを原料とするラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー (特にシリコンエラストマー粒子)、それらの使用。

WO 2023/120689 A1

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

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

ビニル変性オルガノポリシロキサン、それを原料とするラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー

技術分野

[0001] 本発明は、分子内に特定のケイ素原子に結合したビニル変性基（一定の鎖長のスペーサーを介してビニルオキシカルボニル構造を有する官能基）を複数有し、ラジカル重合反応用原料として有用なビニル変性オルガノポリシロキサン、およびカルボン酸変性基の酢酸ビニルによるトランスビニル化に特徴づけられるその製造方法に関する。また、本発明は、当該ビニル変性オルガノポリシロキサンを原料とするラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー（特に、シリコーンエラストマー粒子を含む）、およびその用途、製造方法および使用に関するものである。

背景技術

[0002] 分子内に一つのビニルオキシカルボニル基を含む有機ケイ素化合物は公知であり、当該ビニルオキシカルボニル基がラジカル重合性であることから、単独乃至共重合反応によりポリマー原料として使用するが知られている（例えば、特許文献1および非特許文献1）。しかしながら、これらの文献中にはいわゆるモノマー原料が開示されているが、分子内に、特定の鎖長のスペーサーを介して複数のビニルオキシカルボニル基を有し、かつ、オルガノポリシロキサン構造を含む化合物は具体的に開示されていない。

[0003] 一方、近年、いわゆるマイクロプラスチック問題を含め、少なくとも短期間では分解されないまま自然界に残存し続けるポリマー材料またはコポリマー材料は、産業的に忌避され始めているところ、炭素原子数3以下の短いスペーサーを介してケイ素原子に結合したビニルオキシカルボニル基等のラジカル重合性官能基を有するモノマー材料をラジカル重合したポリマー、コポリマー、それを含むゲルや粒子などは少なくとも短期間では分解されないこ

とが懸念されている。従って、地球環境に対するリスク低減のため、その重合反応物が生分解性を備え、かつ、工業的に容易に製造可能な反応性原料が強く求められるところである。

[0004] 他方、本件出願人は、従来のシリコンエラストマー粒子に内在している生分解性の課題に着目し、特許文献2に記載のとおり、(メタ)アクリロキシ基含有有機基を少なくとも3つ有するオルガノポリシロキサンを主剤とし、酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有する二価の有機基により架橋された構造を有する、シリコンエラストマー粒子を提案している。当該シリコンエラストマー粒子は、高度な生分解性が期待でき、かつ、従来のシリコンエラストマー粒子と比べて、経時的な凝集性が抑制されており、より小さな平均二次粒子径を与えるため、分散性に優れ、化粧品原料等としての取扱作業性、保存安定性および系への配合安定性に優れるという特性を実現することに成功した。

[0005] しかしながら、(メタ)アクリロキシ基含有有機基を含むオルガノポリシロキサンは、生分解性ポリマーまたはコポリマーにおけるラジカル重合性原料として、いまだその工業的生産性および構造の最適化の点で改善の余地を残している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平01-316388号公報

特許文献2：国際特許出願 PCT/JP2021/46142

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ego Proizvodnykh (1968), 291-4. Language: Russian, Database: CAPLUS

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、特に生分解性ポリマー

またはコポリマーに用いる、ラジカル重合反応用原料として有用なビニル変性オルガノポリシロキサン、およびその製造方法を提供するものである。さらに、本発明は、当該ビニル変性オルガノポリシロキサンを少なくとも出発原料の一部とするラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー、その用途および製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、本発明者らは、分子内に、ケイ素原子に結合した、 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$

(式中、 R^1 は炭素原子数4~20の二価の有機基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基である)

で表されるビニル変性基(R^{Ac})を2個以上有し、かつ、

$-(R^3)_2SiO)_n-$

(式中、 R^3 は炭素数1~20の非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~22のアリール基または水酸基であり、 n は1~1000の範囲の数である)

で表されるポリオルガノシロキサン構造を有する、ビニル変性オルガノポリシロキサンにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0010] 同様に、本発明者らは、特定のカルボン酸変性オルガノポリシロキサンを、カルボン酸ビニル化合物により、パラジウム金属触媒の存在下でトランスビニル化反応させる工程を有するビニル変性オルガノポリシロキサンの製造方法により上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0011] また、本発明者らは、出発原料の少なくとも一部に前記のビニル変性オルガノポリシロキサンを含む、ラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー、特に、シリコーンエラストマー粒子により上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。さらに、本発明者らは、これらのラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーを含む化粧品原料、有機樹脂添加剤、化粧品または有機樹脂により、上記課題を解決可能であること

を見出し、本発明に到達した。

発明の効果

[0012] 本発明により、特に生分解性ポリマーまたはコポリマーに用いる、ラジカル重合反応用原料として有用なビニル変性オルガノポリシロキサン、およびその製造方法が提供される。さらに、本発明により、当該ビニル変性オルガノポリシロキサンを少なくとも出発原料の一部とするラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー、その用途および製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0013] [ビニル変性オルガノポリシロキサン]

本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンは、分子内に、ケイ素原子に結合した、 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$

で表されるビニル変性基 ($R^{A\circ}$) を2個以上有し、かつ、

$-(R^3)_2SiO)_n-$

で表されるポリオルガノシロキサン構造を有する、ビニル変性オルガノポリシロキサンである。

[0014] 式中のビニル変性基 ($R^{A\circ}$) は、メタクリロキシカルボニル基またはビニルオキシカルボニル基が、ケイ素原子と一定の鎖長を有するスペーサーである R^1 を介して結合した官能基であり、本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンは、分子内にビニル変性基 ($R^{A\circ}$) を2個以上、好ましくは2~20個、より好ましくは2~15個有する者である。なお、ビニル変性基 ($R^{A\circ}$) の結合部位は、オルガノポリシロキサンの側鎖であっても末端であってもよいが、後述するカルボン酸変性基のトランスビニル化の場合、前駆体原料の関係で、側鎖部位にビニル変性基 ($R^{A\circ}$) を有するオルガノポリシロキサンが合成しやすい場合がある。

[0015] 式中、 R^1 は炭素原子数4~20の二価の有機基であり、メタクリロキシカルボニル基またはビニルオキシカルボニル基と、Si原子間のスペーサーとなる官能基である。この長さが短すぎると、特に生分解性ポリマーの原料とし

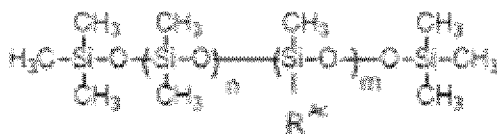
て用いた場合に、生分解性が低下する場合があります、長すぎると、本ビニル変性オルガノポリシロキサンをラジカル重合して得られるポリマーまたはコポリマーにおいて、シリコン特有の感触や使用感が損なわれ、柔軟な特性が得られなくなる場合がある。このようなR¹は、炭素原子数4～20のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数6～15のアルキレン基が特に好ましい。

[0016] 式中、R²は水素原子またはメチル基であり、ビニルオキシカルボニル基またはメタクリロキシカルボニル基を与える官能基である。

[0017] 式中、nはジオルガノシロキサン単位の繰り返し単位数であり、nは1～1000の範囲の数であり、得られるラジカル重合性ポリマーまたはコポリマーの柔軟性等の見地から、nは50～750の範囲の数であって良い。また、R³は炭素数1～20の非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～22のアリール基または水酸基であり、工業的にはメチル基またはフェニル基であってよい。

[0018] このようなビニル変性オルガノポリシロキサンは、側鎖にビニル変性基(R^A)を有するジメチルポリシロキサンであることが好ましく、以下の構造式：

[化1]



で表されるビニル変性オルガノポリシロキサンが好適に例示できる。

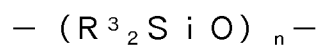
[0019] ここで、式中、nは1～1000の範囲の数であり、50～750の範囲の数が好ましい。mは3～100の範囲の数であり、3～20の範囲の数、3～15の範囲の数がより好ましい。また、R^Aは、前記したケイ素原子に結合したビニル変性基である。

[0020] [トランスビニル化による合成方法]

かかるビニル変性オルガノポリシロキサンは、Si原子間のスペーサーとして比較的長鎖の官能基を有することから、ケイ素原子に結合した、-R¹-C

(=O) - OH (式中、R¹は炭素原子数4～20の二価の有機基である)で表されるカルボン酸変性基を有する前駆体化合物と、酢酸ビニルとを、パラジウム金属触媒の存在下で反応させ、トランスビニル化反応させて得ることができる。

[0021] より具体的には、本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンの製造方法は、ケイ素原子に結合した、-R¹-C(=O)-OH (式中、R¹は炭素原子数4～20の二価の有機基である)で表されるカルボン酸変性基を2個以上有し、かつ、



(式中、R³は炭素数1～20の非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～22のアリール基または水酸基であり、nは1～1000の範囲の数である)

で表されるポリオルガノシロキサン構造を有するカルボン酸変性オルガノポリシロキサンを、酢酸ビニルにより、パラジウム金属触媒の存在下でトランスビニル化反応させる工程を有する。

[0022] カルボン酸変性オルガノポリシロキサンは、前駆体原料であり、Si原子とカルボン酸変性基の間の連結基(スペーサー)が、前記のR¹である二価の有機基であってよい。本製造方法では、ビニル変性オルガノポリシロキサンへとトランスビニル化したいカルボン酸変性シリコーン原料を準備できれば、工業的に平易かつ安価にビニル変性オルガノポリシロキサンを得ることができる。

[0023] カルボン酸ビニル化合物はカルボン酸変性基のトランスビニル化の原料であり、パラジウム金属触媒として酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウム黒等の存在下、ビニル変性基(R^{Ac})を与えるものである。ここで、カルボン酸ビニル化合物はトランスビニル化が可能であれば、特に制限されるものではないが、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の化合物を例示でき、特に、安価であり、反応性に優れることから、酢酸ビニルの使用が好適である。また、パラジウム金属触媒と、1, 10

ーフェナントロリン等の重金属用配位子を併用してもよい。

[0024] 当該反応は、有機溶媒中で行ってもよく、酢酸ビニル等の液状のカルボン酸ビニル化合物中に行ってもよい。反応条件は制限されないが、攪拌およびN₂を通気しながら室温から～100℃の範囲で加熱することでトランスビニル化反応を行ってカルボン酸の末端基をビニルエステル構造に変換することが好ましい。反応時間は、反応スケールおよび反応温度に依存するが数時間～数十時間の範囲であることが一般的である。

[0025] [ラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーの出発原料としての使用]

本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンは、ラジカル重合性であり、かつ、得られるラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーにおいて、生分解性が期待できる。このようなラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーは、ラジカル開始剤の存在下で、本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンを単独で、あるいは、本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンと1種類または2種類以上のラジカル重合性単量体を併用してラジカル重合反応させることで得ることができる。

[0026] ラジカル開始剤としては、一般にラジカル重合法に使用される従来公知の化合物が用いられ、具体的には、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、及びtert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩が例示される。このラジカル開始剤は1種を単独で使用してもよく、また2種類以上を混合して使用してもよい。

[0027] ラジカル開始剤の使用量は、ビニル変性オルガノポリシロキサンを含むラジカル重合性成分の合計100質量部に対して0.1～5質量部の範囲である

ことが好ましい。

[0028] ここで、油溶性のアゾ系化合物を用いる場合、溶媒不要でラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーを得ることができる。他方、ラジカル開始剤が過硫酸カリウム等の水溶性の過硫酸塩である場合、後述するラジカル重合反応による架橋反応性シリコン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコン乳化粒子を水中で架橋反応させる場合、添加及び反応が極めて容易であるという利点がある。さらに、ラジカル重合反応の完結に当たっては、反応の停止およびpH調整を伴う溶液の中和を目的としてアミノメチルプロパンジオール等を0.1～5質量部の範囲で添加することが特に好ましい。

[0029] 上記のラジカル開始剤を用いた重合反応に際しては、任意で連鎖移動剤を添加することができる。この連鎖移動剤として具体的には、2-メルカプトエタノール、ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピル基を有するポリジメチルシロキサン等のメルカプト化合物；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化ブチル、及び3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン化合物が挙げられる。

[0030] その他のラジカル重合性単量体として、一般的に、炭素原子数4～13のアクリル酸エステル系単量体又はメタクリル酸エステル系単量体が例示され、炭素原子数4～10のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであってよい。代表的には(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n-プロピルなどである。

[0031] 他方、多官能ビニル系単量体も使用可能であり、例えば、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トリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)

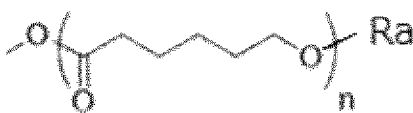
アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、及びスチリル基封鎖ポリジメチルシロキサンなどの不飽和基含有シリコン化合物等が例示される。

[0032] しかしながら、本発明にかかるラジカル重合性コポリマーにおいて、好ましくは、その他のラジカル重合性単量体は、酢酸ビニルおよび（メタ）アクリル変性ポリカプロラクトン化合物である。これらの成分を原料として含むことで、得られるラジカル重合性コポリマーの生分解性が向上する場合がある。

[0033] 例えば、本発明のラジカル重合性コポリマーには、その出発原料として、酢酸ビニルを含めてよい。かかる単量体成分に由来する構造により、得られるラジカル重合性コポリマー生分解性が改善されるほか、吸油性や配合安定性が改善される場合がある。

[0034] 例えば、本発明のラジカル重合性ポリマーには、その出発原料として、（メタ）アクリル変性ポリカプロラクトン化合物として、分子内に、下記構造式（1）：

[化2]



(1)

を有する変性ポリカプロラクトン構造を2以上有する（メタ）アクリル変性ポリカプロラクトン化合物を含めてよい。かかる単量体成分に由来する構造により、得られるラジカル重合性コポリマー生分解性が改善されるほか、感触や使用感が改善される場合がある。

[0035] 式中のnは、当該構造中のカプロラクトン単位 $\{-C(=O)-C_5H_{10}-O-\}$ の繰り返し単位数であり、1～5の範囲の数であり、1～3の範囲の数であって良い。また、Raは $-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ で表される（

メタ) アクリル末端基である。ここで、 R^1 はC HとC (=O) 間の化学結合または炭素原子数1~20の二価の有機基であり、「 $-C(=O)-CH=$ 」のように単なる連結構造であるか「 $-C(=O)-C_mH_{2m}-CH=$ 」(m は1~20の範囲の数)のように C_mH_{2m} で表される炭素原子数1~20のアルキレン基であってよい(なお、 R^1 がC HとC (=O) 間の化学結合の場合、 m は0である)。また、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、各々アクリル変性基またはメタクリル変性基を与えるものである。

[0036] より具体的には、本発明の(メタ)アクリル変性ポリカプロラクトン化合物は、下記構造式(1-1)~(1-3)から選ばれる1種類以上の構造式で表される化合物であってよい。なお、各々の化合物は、下記構造式(1)で表される変性ポリカプロラクトン構造を、2個、3個および4個有するものである。

[0037] 構造式(1-1) :

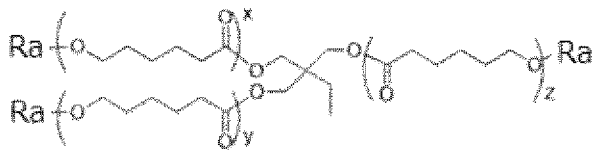
[化3]



(1-1)

構造式(1-2) :

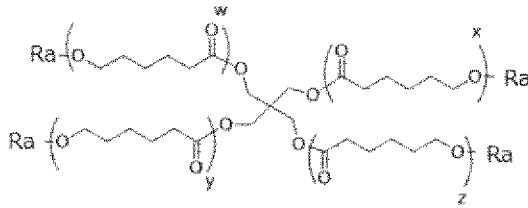
[化4]



(1-2)

構造式(1-3) :

[化5]



(1-3)

[0038] 各式中、Raは前記同様の基である。

構造式(1-1)において、 m 、 n は、各々独立に1~5の範囲の数であり、 $m+n$ は2~20の範囲の数であり、 $m+n$ は2、5~10の範囲の数であってよく、3~7の範囲の数であって良い。

構造式(1-2)または(1-3)において、 w 、 x 、 y 、 z は、各々独立に1~5の範囲の数であり、 $x+y+z$ は3~20の範囲の数であり、 $w+x+y+z$ は4~20の範囲の数であってよい。さらに、 $x+y+z$ は3~7の範囲の数であってよく、 $w+x+y+z$ は4~10の範囲の数であってよい。

[0039] このような(メタ)アクリル変性ポリカプロラクトン化合物は、前駆体であるポリオール末端構造を有するポリカプロラクトン化合物と、塩化(メタ)アクリロイル化合物とを、塩基性触媒の存在下に反応させることにより得ることができる。

[0040] 本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンを出発原料の少なくとも一部に含むラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーは、ゲル状または粒子状であって良い。特に、次に述べるシリコーンエラストマー粒子であってよい。

[0041] [シリコーンエラストマー粒子]

本発明にかかるビニル変性オルガノポリシロキサンは、シリコーンエラストマー粒子の出発原料として有用であり、(A)前記のビニル変性オルガノポリシロキサンと、(B)1種類または2種類以上のラジカル重合性単量体とを、(C)ラジカル開始剤の存在下でラジカル重合させることによって得られ

る。

- [0042] 本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子は、架橋反応性シリコーン乳化粒子を架橋反応により硬化させてなることが好ましいものである。特に好適には、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、その製造プロセスにより規定され、(A) 前記のビニル変性オルガノポリシロキサン、(B) 1種類または2種類以上のラジカル重合性単量体および(C) ラジカル重合開始剤を少なくとも含み、ラジカル重合反応により架橋可能な架橋反応性シリコーン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコーン乳化粒子を、水中で架橋反応させてなるシリコーンエラストマー粒子である。
- [0043] 本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子は、その生分解性の向上及び感觸面、使用感および吸油性等の改善の見地から、前記のビニル変性オルガノポリシロキサンと、(B) 成分の一部または全部として、酢酸ビニルおよび(メタ) アクリル変性ポリカプロラクトン化合物から選ばれる1種類以上のラジカル重合性単量体を用いることが好ましい。
- [0044] また、このような製造プロセスを経て得られるシリコーンエラストマー粒子は、特に化粧品原料として用いた場合に、化粧料の外観や伸び広がり、感觸をさらに改善できる場合があり、当該製法によって得た粒子はより好適に本発明の課題を解決可能な傾向がある。このように、本発明の技術的効果を実現するための好適な形態の一つは、製造プロセスにより規定することが可能かつ適切である。
- [0045] 上記の架橋反応性シリコーン組成物は、意図しない副反応の予防等の見地から、1種類以上の重合禁止剤を含んでもよい。例えば、ヒンダードフェノール系の重合禁止剤、ヒドロキノン系の重合禁止剤及びカテコール系の重合禁止剤から選択される1種類以上を含んでもよい。その使用量は適宜選択可能であるが、前記の(A) ~ (C) 成分の和に対して、重合禁止剤の合計濃度が50質量ppm以下であることが好ましく、30質量ppm以下であることがより好ましい。
- [0046] 当該架橋反応性シリコーン組成物には、本発明の技術的効果を損なわない範

囲で、上記成分以外の成分を含むことができる。例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジプロピルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等の有機溶剤；フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、またはチオエーテル系などの酸化防止剤；トリアゾール系またはベンゾフェノン系などの光安定剤；リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、またはアンチモン系などの難燃剤；カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、または非イオン系界面活性剤などからなる1種類以上の帯電防止剤；染料；顔料などを含むことができる。

[0047] 本発明のシリコーンエラストマー粒子は、任意で、(イ) その表面の一部または全部が、オルガノポリシロキサン樹脂、シリカ、および他のシリコーンエラストマー粒子から選ばれる1種類以上により被覆された構造；(ロ) メソポーラス構造；(ハ) 40℃で液状の油剤を含有する構造；および(ニ) 炭素数2～20のシルアルキレン基により架橋された構造をさらに有してもよく、これらの構造を与える任意成分を組み合わせ使用してもよい。

[0048] [ラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーの用途]

本発明にかかるラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー（前記のシリコーンエラストマー粒子を含む）は、化粧品原料として有用であり、化粧品組成物等に配合した場合に、柔軟で化粧品等の感触や使用感の改善効果に一段と優れ、化粧品原料等としての取扱作業性、保存安定性および系への配合安定性に著しく優れる。

[0049] 同様に、本発明にかかるラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー（前記のシリコーンエラストマー粒子を含む）は、有機樹脂添加剤としても極めて有用である。具体的には、本発明のラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーは、有機樹脂に対する均一分散性および所望により応力緩和特性等に優れ、かつ、長期間保管しても凝集が起こり難いので取り扱い作業性および保存安定性に著しく優れる。さらに、当該シリコー

ンエラストマー粒子を配合した有機樹脂を硬化させてなる部材、塗膜またはコーティング皮膜は、柔軟性（コート層の柔らかさを含む）、耐久性および基材への密着・追従性が改善され、特に可撓性および耐熱衝撃性に優れるため、電子材料に用いる高機能性有機樹脂、塗料またはコーティング剤として極めて有用である。

[0050] [エコフレンドリー素材として]

上記の通り、本発明のラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーは、従来の非生分解性の高分子材料と異なり、生分解性環境において、ケイ素原子間に形成された架橋構造が少なくとも部分的に開裂し、非架橋構造のポリオルガノシロキサンの発生を伴って解砕する生分解性の性質が期待される。このため、マイクロプラスチック等の規制に対応する環境負荷及び環境リスクの低い「エコフレンドリー」な化粧品原料、工業的原料として利用できるほか、地球環境への影響を重視する需要者および一般消費者に対して生分解性を備えた「エコフレンドリー」な素材であることをアピールできることが期待できる。

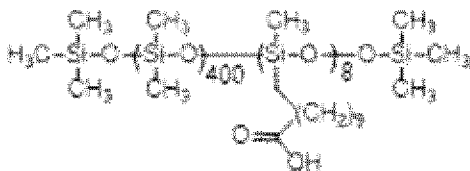
実施例

[0051] [実施例1：ビニル変性オルガノポリシロキサンNo.1の合成]

メカニカルスターラー、温度計とオイルバスを備えた四つ口丸底フラスコに、

過去構造式：

[化6]



で表されるカルボン酸変性シリコーンオイル（分子量：31649.36） 75.2 重量部と酢酸ビニル（富士フィルム和光製、分子量：86.09） 24.6 重量部を仕込んだ。200rpmで攪拌しながら、窒素（N₂）フロー下で5分間バブリングし

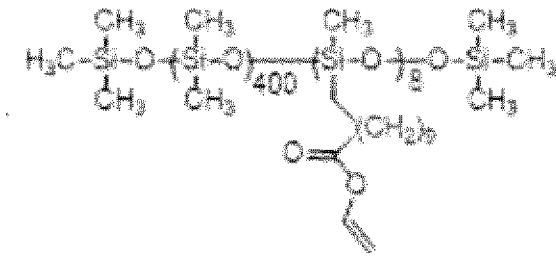
た後、N₂通気しながら、酢酸パラジウム（触媒、富士フィルム和光製、分子量：224.5）0.1 重量部と 1,10-フェナントロリン（配位子、富士フィルム和光製、分子量：180.21）0.1 重量部を添加した。

室温下で攪拌したあと、温度を60 °Cまで上げて、24時間(Overnight)反応させた。

反応終了後、¹³C-NMR分析により、原料由来のカルボン酸の消失を確認し、残っている酢酸ビニルをN₂バブリングしながら、減圧留去した。最後に活性炭添加のろ紙を使って濾過をし、触媒を除去した。

濾過後、透明なシリコンオイルが得られたので、H-NMRと¹³C-NMRで構造を確認したところ、下記のビニルエステル構造を有するビニル変性オルガノポリシロキサンNo.1が生成していることを確認した。

[化7]



[0052] [実施例2：ラジカル重合性ポリマーからなるゲル合成]

スターラー、温度計とオイルバスを備えた三つ口丸底フラスコに96 重量部のビニル変性オルガノポリシロキサンNo.1を入れたあと、200rpmで攪拌しながら、N₂でバブリングした。5分間バブリングした後、4重量部の油溶性アゾ重合開始剤「商品名V-601」（2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、富士フィルム和光製、分子量：230.26）を添加した。原料を攪拌しながら、70 °Cまで昇温したところ、3時間後、フラスコ内に、ビニル変性オルガノポリシロキサンNo.1の単独ラジカル重合物であるゲル状物が形成された。

[0053] [実施例3、比較例1：シリコンエラストマー粒子の製造]

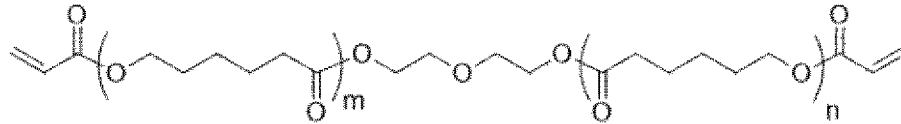
以下、実施例3に上記のビニル変性オルガノポリシロキサンNo.1と（メタ）アクリル変性ポリカプロラクトン化合物を原料として得たシリコンエラストマー粒子の製造例を示す。なお、比較例1は、（メタ）アクリル変性ポリ

カプロラクトン化合物のみを原料として得た非シリコン系のポリマー粒子である。

[0054] [実施例3]

ビニル変性オルガノポリシロキサンNo. 1 と、下記構造式：

[化8]



(式中、 $m+n=3.7$)

で表される(メタ)アクリル変性ポリカプロラクトン化合物とを質量比30:70で、室温で均一に混合し、さらに、ベジタブルオイル(AAK製)を組成物全体の20%となる量で加えて混合した。次に、この組成物をゴーセノールEG-05Cを0.24質量部とゴーセノールEG-18Pを0.47質量部を純水46質量部からなる25℃の水溶液中に分散し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水300質量部を加えて希釈してエマルジョンを調製した。1Lフラスコで加熱し、60℃に達した後、過硫酸カリウム(シグマ・アルドリッチ製)0.5gを水9.5gに溶かした水溶液を1分間かけて滴下した。このエマルジョンを60℃、3時間100rpmで攪拌しラジカル重合させ、シリコンゴム粒子の均一な水系サスペンションを調製した。次に、この水系サスペンションをろ過し、エタノール200mlとアセトン100mlで洗った。残渣70℃のオーブンで、3時間乾燥し、シリコンエラストマー粒子を得た。得られたシリコンエラストマー粒子の平均二次粒子径は119μmであった。

[0055] [比較例1]

ポリオルガノシロキサンを使用せず、実施例3で原料に用いた(メタ)アクリル変性ポリカプロラクトン化合物を100質量部を用いた以外は、実施例3と同様にしてシリコンエラストマー粒子を得た。得られたシリコンエラストマー粒子の平均二次粒子径は70.0μmであった。

[0056] 上記の実施例3、比較例1により得られた各粒子の平均一次粒子径および平均二次粒子径を下表1にまとめる。

[表1]

	平均一次粒子径(μm)	平均二次粒子径(μm)
実施例3	2.32	119
比較例1	2.91	70.0

[0057] [化粧料処方例]

以下、本発明の形態のひとつであるシリコーンエラストマー粒子を配合することができる、本発明の化粧料の処方例を示す。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例3のシリコーンエラストマー粒子と比較例1のパウダーの感触を、腕内部に塗布し、パネラーにより比較評価した。

実施例3のシリコーンエラストマー粒子は、比較例1のパウダーに比べて、やわらかく滑りが良かった。

[0058] [実施例4、比較例5]

表3に記載の組成で、シリコーンエラストマー粒子を用いたルースパウダーの使用感をパネラーにより比較評価した。

(感触評価)

パネリスト18人の前腕内側にサンプルを塗布した際のすべり性を、下表2の基準で評価した。

[表2]

評価結果	評価の指標
○	18人中12人以上がすべり性が良いと回答
△	18人中7-11人がすべり性が良いと回答
×	18人中6人以下がすべり性が良いと回答

[0059]

[表3]

相	成分	製品名と供給元	実施例 4	比較例 2
A	実施例 3 のシリコーンエラストマー粒子		10	
	比較例 1 のエラストマー粒子			10
	ビス (ヒドロキシエチルプロピル) ジメチコン	DOWSIL™ 5562 Carbinol Fluid	6	6
B	タルク	浅田製粉社製 JA-46R	76	76
	シリル化シリカ	DOWSIL™ VM-2270 Aerogel Fine Particle	2	2
	カオリン		1.5	1.5
	酸化チタン	三好化成社製SIチタン CR-50	3.92	3.92
	酸化鉄黄	三好化成社製SI-YELLOW-L LXLO	0.46	0.46
	酸化鉄赤	三好化成社製SA-ベンガラ七宝	0.09	0.09
	酸化鉄黒	三好化成社製SA-ブラック BL-100	0.02	0.02
感触評価			○	×

(調製方法)

1. A相を混合する。
2. B相を混合する。
3. A相とB相を均一になるまで攪拌する。

[0060] 表3の通り、本発明のシリコーンエラストマー粒子（実施例3）を使用したルースパウダーは、他の粒子（比較例1）を使用したルースパウダーと異なり、比較的、良好なすべり性を有すると評価された。

請求の範囲

[請求項1] 分子内に、ケイ素原子に結合した、 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$

(式中、 R^1 は炭素原子数4～20の二価の有機基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基である)

で表されるビニル変性基 (R^{Ac}) を2個以上有し、かつ、

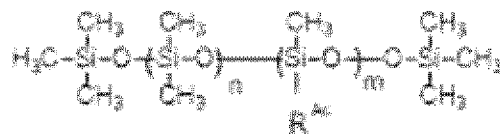
$-(R^3)_2SiO)_n-$

(式中、 R^3 は炭素数1～20の非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～22のアリール基または水酸基であり、 n は1～1000の範囲の数である) で表されるポリオルガノシロキサン構造を有する、ビニル変性オルガノポリシロキサン。

[請求項2] ケイ素原子に結合したビニル変性基 (R^{Ac}) において、 R^1 が炭素原子数4～20のアルキレン基であり、分子内に3個以上のケイ素原子に結合したビニル変性基 (R^{Ac}) を有する、請求項1に記載のビニル変性オルガノポリシロキサン。

[請求項3] 下記構造式：

[化1]



(式中、 n は1～1000の範囲の数であり、 m は3～100の範囲の数であり、 R^{Ac} は、前記したケイ素原子に結合したビニル変性基である)

で表される、請求項1または請求項2に記載のビニル変性オルガノポリシロキサン。

[請求項4] 分子内に、ケイ素原子に結合した、 $-R^1-C(=O)-OH$ (式中、 R^1 は炭素原子数4～20の二価の有機基である) で表されるカ

ルボン酸変性基を2個以上有し、かつ、



(式中、 R^3 は炭素数1～20の非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～22のアリール基または水酸基であり、 n は1～1000の範囲の数である)で表されるポリオルガノシロキサン構造を有するカルボン酸変性オルガノポリシロキサンを、カルボン酸ビニル化合物により、パラジウム金属触媒の存在下でトランスビニル化反応させる工程を有する、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のビニル変性オルガノポリシロキサンの製造方法。

- [請求項5] 出発原料の少なくとも一部に請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のビニル変性オルガノポリシロキサンを含む、ラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマー。
- [請求項6] 請求項5のラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーを含む、ゲル状または粒子状材料。
- [請求項7] 出発原料の少なくとも一部に請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のビニル変性オルガノポリシロキサンを含む、シリコーンエラストマー粒子。
- [請求項8] (A) 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のビニル変性オルガノポリシロキサン、
(B) 1種類または2種類以上のラジカル重合性単量体、
(C) ラジカル開始剤
を少なくとも含む、ラジカル重合反応による架橋反応性シリコーン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコーン乳化粒子を水中で架橋反応させてなる、請求項7に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項9] 前記の(B)成分が、酢酸ビニルおよび(メタ)アクリル変性ポリカプロラクトン化合物から選ばれる1種類以上のラジカル重合性単量体を含み、生分解性を備えることを特徴とする、請求項7に記載のシリ

コーンエラストマー粒子。

- [請求項10] 請求項5に記載のラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーを含む、化粧品原料。
- [請求項11] 請求項5に記載のラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーを含む、化粧品組成物。
- [請求項12] 請求項5に記載のラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーを含む、有機樹脂添加剤。
- [請求項13] 請求項5に記載のラジカル重合性ポリマーまたはラジカル重合性コポリマーを含む、有機樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08G 77/20</i>(2006.01)i; <i>A61K 8/81</i>(2006.01)i; <i>A61K 8/89</i>(2006.01)i; <i>A61K 8/895</i>(2006.01)i; <i>A61Q 1/12</i>(2006.01)i; <i>C08F 290/14</i>(2006.01)i; <i>C08F 299/08</i>(2006.01)i; <i>C08G 77/38</i>(2006.01)i; <i>C08J 3/12</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/16</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C08G77/20; A61K8/81; A61K8/89; A61K8/895; A61Q1/12; C08F290/14; C08F299/08; C08G77/38; C08J3/12 Z; C08L101/00; C08L101/16 ZBP</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08G77/00-77/62; C08F2/00-299/08; C08L1/00-101/16; C07F7/02-7/21; A61K8/00-8/99; A61Q1/00-90/00; C08J3/00-7/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-322053 A (TOAGOSEI CHEM IND CO LTD) 22 November 1994 (1994-11-22)	1-13
A	JP 2004-264767 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 24 September 2004 (2004-09-24)	1-13
A	JP 2011-170208 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 01 September 2011 (2011-09-01)	1-13
A	KR 10-2004-0026008 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 March 2004 (2004-03-27)	1-13
A	JP 1-316388 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 21 December 1989 (1989-12-21)	1-13
A	JP 2018-84687 A (CANON KK) 31 May 2018 (2018-05-31)	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
03 March 2023		14 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047559

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6-322053 A	22 November 1994	(Family: none)	
JP 2004-264767 A	24 September 2004	US 2004/0180288 A1 EP 1457822 A2	
JP 2011-170208 A	01 September 2011	(Family: none)	
KR 10-2004-0026008 A	27 March 2004	(Family: none)	
JP 1-316388 A	21 December 1989	US 5000881 A	
JP 2018-84687 A	31 May 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 77/20(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i; A61K 8/89(2006.01)i; A61K 8/895(2006.01)i; A61Q 1/12(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i; C08F 299/08(2006.01)i; C08G 77/38(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i FI: C08G77/20; A61K8/81; A61K8/89; A61K8/895; A61Q1/12; C08F290/14; C08F299/08; C08G77/38; C08J3/12 Z; C08L101/00; C08L101/16 ZBP</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G77/00-77/62; C08F2/00-299/08; C08L1/00-101/16; C07F7/02-7/21; A61K8/00-8/99; A61Q1/00-90/00; C08J3/00-7/18</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-322053 A（東亜合成株式会社）22.11.1994（1994 - 11 - 22）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-264767 A（富士写真フイルム株式会社）24.09.2004（2004 - 09 - 24）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-170208 A（大日本印刷株式会社）01.09.2011（2011 - 09 - 01）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2004-0026008 A（SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.）27.03.2004（2004 - 03 - 27）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 1-316388 A（信越化学工業株式会社）21.12.1989（1989 - 12 - 21）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-84687 A（キヤノン株式会社）31.05.2018（2018 - 05 - 31）</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 6-322053 A（東亜合成株式会社）22.11.1994（1994 - 11 - 22）	1-13	A	JP 2004-264767 A（富士写真フイルム株式会社）24.09.2004（2004 - 09 - 24）	1-13	A	JP 2011-170208 A（大日本印刷株式会社）01.09.2011（2011 - 09 - 01）	1-13	A	KR 10-2004-0026008 A（SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.）27.03.2004（2004 - 03 - 27）	1-13	A	JP 1-316388 A（信越化学工業株式会社）21.12.1989（1989 - 12 - 21）	1-13	A	JP 2018-84687 A（キヤノン株式会社）31.05.2018（2018 - 05 - 31）	1-13
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 6-322053 A（東亜合成株式会社）22.11.1994（1994 - 11 - 22）	1-13																					
A	JP 2004-264767 A（富士写真フイルム株式会社）24.09.2004（2004 - 09 - 24）	1-13																					
A	JP 2011-170208 A（大日本印刷株式会社）01.09.2011（2011 - 09 - 01）	1-13																					
A	KR 10-2004-0026008 A（SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.）27.03.2004（2004 - 03 - 27）	1-13																					
A	JP 1-316388 A（信越化学工業株式会社）21.12.1989（1989 - 12 - 21）	1-13																					
A	JP 2018-84687 A（キヤノン株式会社）31.05.2018（2018 - 05 - 31）	1-13																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>03.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.03.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>前田 孝泰 4J 9456</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/047559

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-322053 A	22.11.1994	(ファミリーなし)	
JP 2004-264767 A	24.09.2004	US 2004/0180288 A1 EP 1457822 A2	
JP 2011-170208 A	01.09.2011	(ファミリーなし)	
KR 10-2004-0026008 A	27.03.2004	(ファミリーなし)	
JP 1-316388 A	21.12.1989	US 5000881 A	
JP 2018-84687 A	31.05.2018	(ファミリーなし)	