世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5	A1	(11) 国際公開番号	WO 94/13137
A01N 3/00, C09K 3/18		(43) 国際公開日	1994年6月23日(23.06.94)

(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01817
(22) 国際出願日 1993年12月15日(15. 12. 93)

(30) 優先権データ
特願平4/354523 1992年12月16日(16. 12. 92) JP
特願平5/95323 1993年3月30日(30. 03. 93) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
株式会社 資生堂(SHISEIDO COMPANY, LTD.)〔JP/JP〕
〒104-10 東京都中央区銀座七丁目五番五号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
福井 寛(FUKUI, Hiroshi)〔JP/JP〕
山口道広(YAMAGUCHI, Michihiro)〔JP/JP〕
〒223 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地
株式会社資生堂 第一リサーチセンター内 Kanagawa, (JP)
岡本直人(OKAMOTO, Naoto)〔JP/JP〕
西村 恭(NISHIMURA, Yasushi)〔JP/JP〕
〒533 大阪府大阪市東淀川区小松2丁目17番45号
大阪資生堂株式会社内 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 宇井正一, 外(UI, Shoichi et al.)
〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : DRY FLOWER AND PROCESS FOR PRODUCING

(54) 発明の名称 ドライフラワーおよびその製造方法

(57) Abstract

A dry flower with its surface coated with a polymer (1) of a silicon compound $(R^1HSiO)_a$ $(R^2R^3SiO)_b$ $(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_c$ or at least one polymer (2) selected from among a photopolymer, a silane coupling agent polymer and a copolymer of a photopolymerizable monomer with a silane coupling agent.

(57) 要約

（１）シリコーン化合物$(R^1HSiO)_a(R^2R^3SiO)_b(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_c$のポリマー被膜又は（２）（ｉ）光重合性ポリマー、（ii）シランカップリング剤ポリマー及び（iii）光重合性モノマーとシランカップリング剤とのコポリマーから選ばれた１種またはそれ以上のポリマー被膜で表面が被覆されているドライフラワー、およびその製造方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE ジョージア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィエトナム

明　細　書

ドライフラワーおよびその製造方法

技術分野

本発明は、表面上にシリコーンポリマーの被膜を被覆したドライフラワー及びその製造方法に関する。

本明細書において「ドライフラワー」とは乾燥した花、茎、葉を意味する。なおここで「乾燥」とは、単に蒸発により水分を除去させることの他、水分を他の有機化合物等と置換することで実質的に水分を除去することも含むものとする。

本発明によるドライフラワーは、撥水性のため、加湿条件下でも水分を吸着しにくく、従って水分が含まれることによる変色やカビの生育を抑制することができ、その結果として、苛酷な条件下においても、花、葉、茎の色や形が変化しない。

背景技術

従来のドライフラワーの製造方法は、生花をシリカゲルで乾燥するもので、その効率を上げるために、種々の塩を添加したり、種々の熱源を用いて乾燥の均一性を高めている。

しかしながら、従来のドライフラワーは、比較的高湿度条件に置かれると水分を吸収し、その為、変色が早くなったり、カビを生じたりして、本来の姿から変化することがあった。これを防止するために撥水性のあるポリマーでコーティングすることが考えられるが、ポリマー液に浸漬して取出すと花の表面に厚くポリマーが被覆され、本来の形が保てないという欠点がある。

一方、切り花やドライフラワーの色・形の保持を目的として、そ

の表面を接着剤（特開昭59-44301号公報、特開昭59－227801号公報）や粘稠剤（特開昭62－265202号公報）でコーティングすることが提案されている。しかしながら、いずれも処理液を筆塗り、スプレー噴霧、浸漬法等で対象物に塗布するものであり、花の表面が接着剤や粘稠剤で分厚く被覆されるため、実際は、本来の自然な外観が保てないという欠点があった。

発明の開示

従って、本発明は、前記従来技術の欠点を解消して自然な外観等のドライフラワーの本来の好ましい特性を維持したままで、撥水性や色彩・形状の安定性等が改良されたドライフラワー及びその製造方法を提供するものである。

本発明に従えば、前記の目的は、十分な撥水性を付与でき、しかも本来の自然な外観を損なわないような薄く透明なポリマー被膜で、ドライフラワーの表面を覆うことによって達成することができる。

本発明の第一の面によれば、式（Ｉ）：

$$(R^1HSiO)_a(R^2R^3SiO)_b(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_c \qquad (I)$$

（式中、R^1，R^2 およびR^3 はそれぞれ独立に水素原子または少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～10の炭化水素基、好ましくは炭素数１～４の炭化水素基（特にアルキル基）又はアリール基（例えばフェニル基）であるが、R^1 と R^2 とR^3 とが同時に水素原子であることはないものとし、そして R^4，R^5 およびR^6 はそれぞれ独立に水素原子または少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～10の炭化水素基、好ましくは炭素数１～４の炭化水素基（特にアルキル基）又はアリール基（例えばフェニル基）であり、ａは０または１以上の整数であり、ｂは０または１以上の整数であり、ｃは０または２で

あるが、ｃが０である場合にはａとｂとの和が３以上の整数であるものとする）で表される少なくとも１種のシリコーン化合物を蒸気の形で、乾燥した花等（ドライフラワー）と接触させ、そのドライフラワーの表面上にシリコーン化合物を重合させてなる、表面上にシリコーンポリマーの皮膜で被覆されたドライフラワーが提供される。

本発明の第二の面によれば、前記したようなポリマー被膜で被覆されたドライフラワーは、（ｉ）光重合開始剤と光重合性モノマー及び／又は（ii）シランカップリング剤を、気相状態でドライフラワーの表面に接触させ、ドライフラワー表面上で重合させることによって得ることができ、また、この工程の前、後または同時に、ヒドロシリル結合（Si－H）を有するシリコーン化合物の少なくとも１種を気相状態でドライフラワーの表面に接触させてドライフラワー表面上で重合させることにより、表面上に当該シリコーン化合物の重合被膜で被覆されたドライフラワーが得られ、安定性などを更に改善することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳述する。

既に述べた通り、ドライフラワーをポリマー（例えば特開昭59－44301 に開示された酢酸ビニル系樹脂や、特開昭62－265202に開示されたポリビニルアルコール）で被覆しようとする場合、ポリマーそのもの又はポリマーの有機溶媒溶液に浸漬したり、あるいは、それらをスプレーによって吹き付けたりした後に乾燥する方法では、ポリマーが分厚く不均一に被覆されドライフラワー本来の微妙な風合いが変化してしまう。

本発明の第一の面では、ガス状のシリコーン化合物をドライフラ

ワーに接触させることによって形状を変化させずに非常に薄い膜で被覆され、ドライフラワーに撥水性をもたせて安定性を向上させたものである。

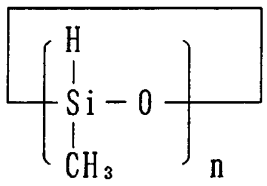
本発明においては、蒸気の形の前記式（Ⅰ）のシリコーン化合物とドライフラワーとの接触を、120℃以下好ましくは室温～100℃の温度下で、好ましくは200㎜Hg以下、更に好ましくは100㎜Hg以下の圧力下において、密閉容器内で行い、前記式（Ⅰ）のシリコーン化合物の蒸気を分子状態でドライフラワーの表面上に蒸着させることができる。あるいは、蒸気状の式（Ⅰ）のシリコーン化合物とドライフラワーとの接触を、120℃以下、好ましくは室温～100℃の温度下で、式（Ⅰ）のシリコーン化合物とキャリアーガスとの混合ガスを粉体に供給することによって行うことができる。

前記式（Ⅰ）のシリコーン化合物は2種の群からなる。第1の群は、前記式（Ⅰ）においてc＝0の場合に相当し、一般式（Ⅱ）：

$$(R^1HSiO)_a(R^2R^3SiO)_b \qquad (Ⅱ)$$

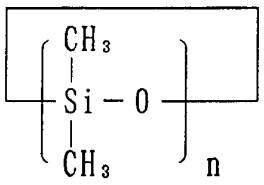
（式中、R^1，R^2，R^3，aおよびbは前記定義の通りであるが、好ましくはR^1，R^2およびR^3はそれぞれ独立に少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4の低級アルキル基またはアリール基（例えばフェニル基）であり、aとbとの和が3～7である）

で表される環状シリコーン化合物である。この化合物の代表例を挙げれば以下のとおりである。



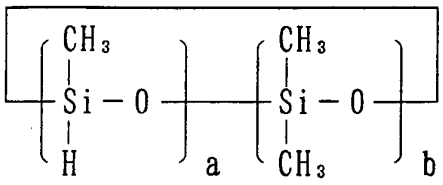
（Ⅲ）

（n＝3～7）



（Ⅳ）

（ｎ＝３～７）



（Ⅴ）

（ａ＋ｂ＝３～７）

前記の化合物（Ⅲ），（Ⅳ）および（Ⅴ）は、それぞれ単独でまたはそれらの混合物の形で使用することができる。

前記の各式において、ｎ（またはａ＋ｂ）は好ましくは３～７である。ｎの値が小さくなるのに従ってその沸点が低下するので、蒸発してドライフラワーに吸着する量が多くなる。特に３量体および４量体は、その立体的性質上、重合し易いので特に適している。また、水素原子を含むシリコーン化合物は反応性が高いので、表面処理に適している。

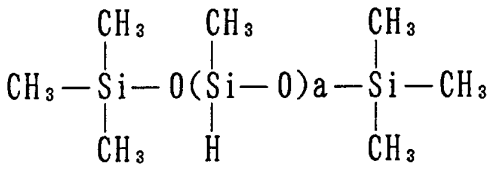
式（Ⅰ）の環状シリコーン化合物の例としては、ジハイドロジェンヘキサメチルシクロテトラシロキサン、トリハイドロジェンペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラハイドロジェンテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジハイドロジェンオクタメチルシクロペンタシロキサン、トリハイドロジェンヘプタメチルシクロペンタシクロキサン、テトラハイドロジェンヘキサメチルシクロペンタシロキサン、およびペンタハイドロジェンペンタメチルシクロペンタシロキサンを挙げることができる。

前記式（Ⅰ）のシリコーン化合物の第２の群は、前記式（Ⅰ）においてｃ＝２の場合に相当し、一般式（Ⅵ）

$$(R^1HSiO)_a(R^2R^3SiO)_b(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_2 \qquad (Ⅵ)$$

（式中、R^1，R^2，R^3，R^4，R^5，R^6，aおよびbは前記定義の通りであり、cは2であるが、好ましくはR^1～R^6がそれぞれ独立に、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4の低級アルキル基またはアリール基（例えばフェニル基）であり、aとbとの和が2～5である）

で表される直鎖状シリコーン化合物である。この化合物の代表例としては、一般式（Ⅶ）：



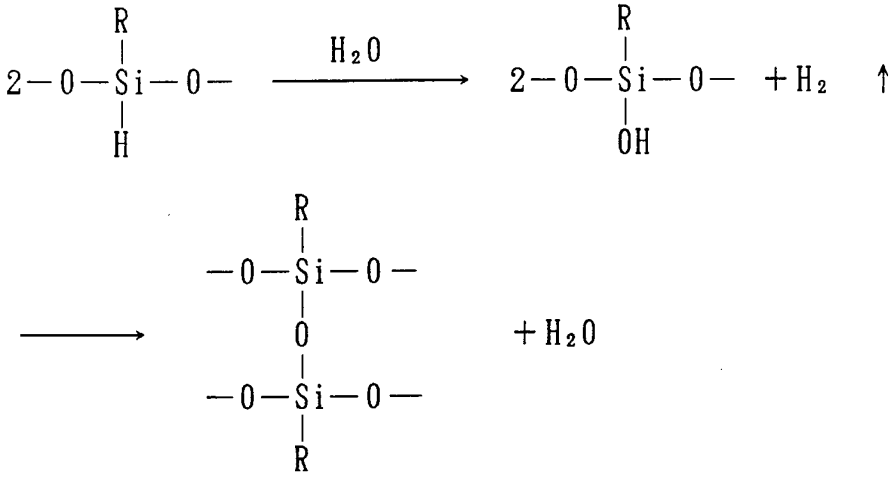
（Ⅶ）

（式中、aは2～5である）

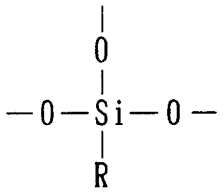
で表される化合物を挙げることができる。

式（Ⅲ）の直接鎖状シリコーン化合物の例としては、1，1，1，3，5，7，7，－オクタメチルテトラシロキサン、1，1，1，3，5，7，9，9，9－ノナメチルペンタシロキサンおよび1，1，1，3，5，7，9，11，11，11－デカメチルヘキサシロキサンを挙げることができる。

ドライフラワー表面上に被覆されるシリコーンポリマー被膜の構造には2種類のものがある。すなわち、重合がシロキサン結合（－Si－O－Si－）によって起きると、得られるシリコーンポリマーは－Si－O－Si－単位を含む直鎖構造をもつ。一方、重合が少量または痕跡量のH_2O またはO_2 の存在下におけるヒドロシリル結合（Si－H）の脱水素反応によって起きる場合には、Si－H部分の以下の重合：



から誘導される一般式（Ⅷ）の単位をもつ網状構造を、シリコーンポリマーが含むことになる。



（Ⅷ）

好ましい網状ポリマーは、全Si原子の20%以上がポリマー被膜中で前記のR^1HSiO単位が$R^1SiO_{3/2}$単位に変換したものである。

式（Ⅰ）のシリコーン化合物の添加量（処理量）は具体的には定まっていないが、ドライフラワーの実質的に全表面を覆うのに必要かつ充分な量でシリコーン化合物を供給する点で所望量が定まる。

つまり、本発明は処理剤の添加量をあらかじめ定めておくのではなく、処理剤が必要かつ充分な量供給されて自然に終点に導かれるという処理なのである。そのため添加量あるいは蒸着ポリマー被膜の量は使用するドライフラワーの種類によって異なる。一般的には、その量は、ドライフラワー全重量の0.0005～10重量%である。

このように本発明では過不足なくどのようなドライフラワーでも処理できるのであるが、それは処理剤の添加方法が従来のものと異なっているからである。

本発明の第一の面の基本的な態様によれば、（例えば 100℃以下の）密閉された部屋にドライフラワーとシリコーン化合物（例えば環状オルガノシロキサン）とを別々の容器に入れて上部を開放しておくだけで良い。

本発明はこのような簡単な原理に基づくため、特別な装置は必要としない。例えば、任意の密閉された部屋（例えば恒温に保てる密閉した部屋）例えばデシケーターまたは恒温槽を使用することができる。また、少量処理にはデシケーターを用いることができる。しかし理想的には処理後脱気できる装置が望ましく、ガス滅菌装置を用いるのがよい。密閉部屋内のドライフラワーを連続的にまた断続的に攪拌し、ドライフラワーとシリコーン化合物蒸気との接触を望まないものにすることができる。

本発明の第一の面の別の態様によれば、 120℃以下、好ましくは 100℃以下の密閉部屋の中にドライフラワーだけを予め装入しておき、別の 120℃以下の密閉部屋において予め決めた分圧でシリコーン化合物を気化させ、前記ドライフラワーを装入してある部屋に例えばパイプによってシリコーン化合物蒸気を導入することができる。前記の系の圧力について特に制限はないが、重合を 200㎜Hg以下、好ましくは 100㎜Hg以下の圧力下で実施するのが好ましい。いずれの態様においても、処理時間は30分～ 150時間であり、その後で、未重合シリコーン化合物を脱ガスによって除去し、所望の生成物を得ることができる。

本発明の第一の面の他の態様によれば、キャリアーガスとの混合ガスの形の式（Ⅱ）のシリコーン化合物を（例えばドライフラワー表面に供給することによって）接触させることにより、ドライフラワーを処理することができる。式（Ⅱ）のシリコーン化合物とキャリアーガスとの混合は、シリコーン化合物の蒸気圧が 1 ㎜Hg以上、

好ましくは10㎜Hg以上になるまで、式（Ⅱ）のシリコーン化合物を、例えば必要により加熱し、続いてキャリアーガス流を式（Ⅱ）のシリコーン化合物中へまたはシリコーン化合物の表面上へ導入することによって実施することができる。キャリアーガス流の供給速度は、例えば式（Ⅱ）のシリコーン化合物の蒸気圧、ドライフラワーの種類および量、並びに処理容器の容量によって適当に決定することができる。30分～ 150時間で処理できるように調整するのが好ましい。

キャリアーガスとしては、不活性気体、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が好ましいが、空気や前記不活性気体中に水蒸気、メタノール蒸気またはエタノール蒸気を気体分子状態で混合した混合気体を使用することもできる。

次に、本発明の第二の面では、光重合開始剤と光重合性モノマー、又はシランカップリング剤、又はその両者、更には、それらとヒドロシリル結合（Si－H）を持ったシリコーン化合物、を気相状態（ガス状）でドライフラワーに接触させ重合させる事によって、色や形状を変化させずに非常に薄い膜で被覆し、ドライフラワーに撥水性を持たせて安定性を向上させることができる。

ここで、光重合開始剤とは、紫外線エネルギーによってラジカルを発生し、ラジカル反応を開始する光吸収分子を言い、具体的には、ベンゾイン　イソブチル　エーテル、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、ジエトキシ　アセトフェノン等があげられる。

光重合性モノマーは、不飽和２重結合（アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基などのビニル系官能基）を有し、光重合開始剤の存在下で紫外線照射することにより重合するものをいう。具体的には、アクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル、ジメタクリル酸エチレングリコール、アクリル酸ステアリル、メタ

クリル酸グリシジル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸アリルなどがあげられる。本発明では、これらのオリゴマーであって、気相で重合させることが可能なものも、光重合性モノマーとして取り扱われる。

シランカップリング剤は、同一分子中に有機官能基（アクリロイル基、メタクリロイル基、アルキル基、フルオロアルキル基、アミノ基、エポキシ基など）と加水分解性基（アルコキシ基、シラノール基）とを有する有機珪素化合物であり、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、などがある。本発明においては、有機官能基に相当する部位がアルキル基等の比較的反応性が低いものでも用いられるため、これらを含めてシランカップリング剤と称している。

なお、シランカップリング剤を用いる場合は、僅かでも水分が存在すれば温度条件を調整することによって重合反応が進行するが、光重合開始剤と光重合性モノマーとを用いる場合は、これらを気相状態でドライフラワーの表面に接触させた後に、紫外線を照射して重合を行わせる。

本発明で用いられる、ヒドロシリル結合（Si－H）を有するシリコーン化合物は、比較的低温（好ましくは 120℃以下）での気相重合が可能なものであれば特に限定されない。このようなシリコーン化合物は前記式（Ⅰ）の化合物を用いることができ、その中でも、ジハイドロジェンヘキサメチルシクロテトラシロキサン、トリハイドロジェンペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラハイドロジェンテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジハイドロジェンオクタメチルシクロペンタシロキサン、トリハイドロジェンヘプタメチルシクロペンタシロキサン、テトラハイドロジェンヘキサメチル

シクロペンタシロキサン、ペンタハイドロジェンペンタメチルシクロペンタシロキサン、等の環状シリコーンが好ましい。

ヒドロシリル結合を有するシリコーン化合物の少なくとも1種を気相状態でドライフラワーの表面に接触させてドライフラワー表面上で重合させる場合、主体となるポリマー被膜自体が当該シリコーン化合物と共重合したものであるか、もしくは、主体となるポリマー被膜層の内側又は外側にシリコーン化合物の重合被膜層が形成されることになるが、いずれの場合であってもドライフラワーの安定性は向上する。

なお、当該シリコーン化合物の重合被膜は、主体となるポリマー被膜の内外側両方に設けるなど、複数であっても良く、シリコーン化合物の重合被膜層がポリマー被膜層に部分的に化学結合しているものであっても良い。

本発明においては、気相状態の光重合性モノマー等とドライフラワーとの接触を、密閉容器内で 120℃以下、好ましくは 100℃以下の温度条件で行い、前記成分を分子状態でドライフラワーの表面上に蒸着させることができる。この時、減圧下で行えばモノマー等の拡散速度が速くなる為、効率の良い処理ができる。光重合性モノマーの場合は蒸着後、紫外線照射して重合させる。

また、ドライフラワーを密閉容器内に置き、 120℃以下、好ましくは 100℃以下の温度下で、光重合性モノマー等の蒸気とキャリアーガスとの混合ガスをこの密閉容器内に供給する事によっても行うことができる。光重合性モノマーの場合は蒸着後、紫外線照射して重合させる。

また、同様の処理を、ヒドロシリル結合（Si－H）を持ったシリコーン化合物を用いて、前述の処理の前後または同時に行うことによって、更に優れた撥水性を得て、ドライフラワーに更に高い安定

性を与える事ができる。

本発明の第二の面の基本的な態様によれば、（例えば 100℃以下の）密閉された部屋にドライフラワーと、（ｉ）光重合開始剤と光重合性モノマー、又は（ii）シランカップリング剤、又は（iii）その両者、とを別々の容器に入れて上部を開放しておくだけで良い。光重合性モノマーの場合は、その後紫外線照射して重合させる。また、ヒドロシリル結合を持ったシリコーン化合物の場合も、基本的な態様と同様の処理だけで良い。

本発明はこのような簡単な原理に基づく為、特別な装置は必要としない。例えば任意の密閉された部屋（例えば恒温に保てる密閉した部屋）、例えばデシケーターまたは恒温槽を用いる事ができる。また、少量処理にはデシケーターを用いる事ができる。しかし、理想的には処理後、脱気できる装置が望ましい。

本発明の第二の面の別の態様によれば、 120℃以下、好ましくは 100℃以下の密閉部屋の中にドライフラワーだけを予め装入しておき、別の 120℃以下の密閉部屋において予め決めた分圧で光重合開始剤と光重合性モノマー、またはシランカップリング剤、またはその両者を気化させ、前記ドライフラワーを装入してある部屋に（例えばパイプによって）その蒸気を導入することができる。光重合性モノマーの場合は、その後紫外線照射して重合させる。また、ヒドロシリル結合を持ったシリコーン化合物の場合も、同様の処理で良い。

前記の系の圧力については特に制限はないが、減圧下で行えばモノマー等の拡散速度が速くなる為、効率の良い処理ができる。

いずれの態様においても処理時間は30分～ 150時間であり、その後で未重合の光重合開始剤、光重合性モノマー、シランカップリング剤等を脱ガスによって除去し、所望のドライフラワーを得ること

ができる。

本発明の第二の面の他の態様によれば、光重合開始剤と光重合性モノマー、シランカップリング剤、等をキャリアーガスとの混合ガスの形でドライフラワー表面に接触させる事ができる。光重合性モノマーの場合は、その後紫外線照射して重合させる。また、ヒドロシリル結合を持ったシリコーン化合物の場合も、同様の処理で良い。

光重合開始剤と光重合性モノマー、又はシランカップリング剤、又はその両者とキャリアーガスとの混合は、前者の蒸気圧が1 mmHg以上、好ましくは10mmHg以上になるまで、必要により加熱し、続いてキャリアーガス流を導入する事によって実施する事ができる。キャリアーガス流の供給速度は、光重合性モノマー等の蒸気圧、ドライフラワーの種類及び量、並びに処理容器の容量に応じて適当な条件を決定する事ができるが、30分～ 150時間で処理できるように調整することが好ましい。

キャリアーガスとしては、不活性気体、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が好ましく、条件によっては、空気や前記不活性気体中に水蒸気、メタノール蒸気、またはエタノール蒸気を気体分子状態で混合した混合気体を使用する事もできる。

実施例

次に、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、これは本発明を限定するものではない。

実施例1

シリカゲルで乾燥させた赤色バラと10gの1，3，5，7－テトラメチルシクロテトラシロキサンを真空デシケーターに入れ、アスピレーターで3分間吸引した後コックを閉じた。

室温で24時間放置した後、真空デシケーター内に空気を導入し常

圧とした後、取出した。

表面処理した赤色バラは色・形共に処理前と変化なかったが、著しい撥水性を示した。

実施例1の表面処理赤色バラと表面処理していない乾燥赤色バラを水を含んだ脱脂綿と共に 500mlのポリプロピレンカップに入れ、上からサランラップをかぶせて密閉し、室温で一日放置した。

未処理の乾燥赤色バラは脱色していたが表面処理赤色バラは赤色を保っており、表面処理の効果が認められた。

実施例2

シリカゲルで乾燥させたリンドウを10リットルの乾燥器（ステンレススチール製、保温ジャケット付）に入れた。

一方、この乾燥器にステンレススチール管で直結した反応液供給タンクに 100gの1，3，5－トリス（3，3，3－トリフルオロプロピル）－1，3，5トリメチルシクロトリシロキサンを入れ、窒素を反応液供給タンクの下側からバブリングさせて乾燥器に導入した(500ml／min)。温度は反応液供給タンクは50℃、乾燥器は室温で行った。

4時間反応させた後反応液の供給を停止し、窒素のみを乾燥器に導入し、2時間後に表面処理リンドウを取出した。

表面処理リンドウも実施例1と同様著しい撥水性を示したが色、形共に処理前と変化なかった。

実施例2と表面処理リンドウと未処理乾燥リンドウを同様に水を含んだ脱脂綿と共に37℃で1週間放置したところ、未処理リンドウには黒いカビが認められたが表面処理リンドウにはカビが認められなかった。

以上のように本発明によって撥水性を有するドライフラワーが得られ、特に水分の共存する系では色安定性や防カビ性が向上した。

実施例３

シリカゲルで乾燥させた赤色バラと20ｇのアクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル、１ｇのベンゾイン　イソブチル　エーテルを、真空デシケーターに入れ、アスピレーターで３分間吸引した後、コックを閉じた。

室温で24時間放置した後、真空デシケーター内に空気を導入し常圧としてから取り出した。

その後、ドライフラワーに紫外線を３分間照射し、被膜を形成させた。

表面処理した赤色バラは色、形共に処理前と変化しなかったが、著しい撥水性を示した。

実施例３の表面処理赤色バラと表面処理していない乾燥赤色バラを水をいれた皿と共に 500mlのポリプロピレンカップに入れ、上からポリ塩化ビニリデンフィルム（サランラップ：旭化成工業（株））をかぶせて密閉し室温で10日間放置した。

未処理の乾燥赤色バラは変色して褐色になっており、白と黒のカビが認められたが、表面処理赤色バラは赤色を保っており、カビは認められず、表面処理の効果が認められた。

実施例４

シリカゲルで乾燥させた赤色バラと10ｇの３，３，３－トリフルオロプロピルトリメトキシシランを真空デシケーターに入れ、アスピレーターで３分間吸引した後、コックを閉じた。

室温で６時間放置した後、真空デシケーター内に空気を導入し常圧としてから取り出した。

表面処理した赤色バラは色、形共に処理前と変化しなかったが、著しい撥水性を示した。

実施例４の表面処理赤色バラと表面処理していない乾燥赤色バラ

を水をいれた皿と共に 500mlのポリプロピレンカップに入れ、上からサランラップをかぶせて密閉し室温で10日間放置した。

未処理の乾燥赤色バラは変色して褐色になっており、白と黒のカビが認められたが、表面処理赤色バラは赤色を保っており、カビは認められず、表面処理の効果が認められた。

実施例５

シリカゲルで乾燥させた黄色バラと20ｇのジメタクリル酸エチレングリコール、１ｇのベンゾイン　イソブチル　エーテルを、真空デシケーターに入れ、アスピレーターで３分間吸引した後、コックを閉じた。

80℃で24時間放置した後、真空デシケーター内に空気を導入し常圧としてから取り出した。

その後、ドライフラワーに紫外線を３分間照射し、被膜を形成させた。

そして、その花と10ｇの１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサンを、真空デシケーターに入れ、アスピレーターで３分間吸引した後、コックを閉じた。

室温で15時間放置した後、真空デシケーター内に空気を導入し常圧としてから取り出した。

表面処理した黄色バラは色、形共に処理前と変化しなかったが、著しい撥水性を示した。

実施例５の表面処理黄色バラと表面処理していない乾燥黄色バラを水をいれた皿と共に 500mlのポリプロピレンカップに入れ、上からサランラップをかぶせて密閉し室温で15日間放置した。

未処理の乾燥黄色バラは変色して褐色になっており、白と黒のカビが認められたが、表面処理黄色バラは黄色を保っており、カビは認められず、表面処理の効果が認められた。

実施例6

シリカゲルで乾燥させたリンドウを10リットルの乾燥器（ステンレススチール製、保温ジャケット付）に入れた。

一方、この乾燥器にステンレススチール管で直結した反応液供給タンクに50gの3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、50gのアクリル酸ステアリル及び5gの1－（4－イソプロピルフェニル）－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オンを入れ、窒素を反応液供給タンクの下側からバブリングさせて乾燥器に導入した(500ml／min.）。温度は、反応液供給タンク、乾燥器、いずれも50℃で行った。

4時間反応させた後、反応液の供給を停止して窒素のみを乾燥器に導入し、2時間後に表面処理リンドウを取り出した。

その後、ドライフラワーに紫外線を3分間照射し、被膜を形成させた。

この表面処理リンドウも著しい撥水性を示したが色、形共に処理前と変化なかった。

実施例6の表面処理リンドウと表面処理していない乾燥リンドウを水をいれた皿と共に 500mlのポリプロピレンカップに入れ、上からサランラップをかぶせて密閉し37℃で7日間放置したところ、未処理リンドウは変色して褐色になっており白いカビが認められたが、表面処理リンドウは元の色を保っており、カビは認められなかった。

以上の様に、本発明のドライフラワーは薄く透明な耐水性ポリマー被膜で被覆されているため、本来の自然な外観を損なわずに十分な撥水性を備えており、特に高湿度条件下における色安定性や防カビ性が顕著に向上した。

産業上の利用性

本発明によって得られたドライフラワーは次の様な特徴を持っている。

1）撥水性の為、加湿下でも水分が付着しにくい。

2）水分が付着する事による変色や、カビの生育を抑制できる。

3）苛酷な条件下においてもドライフラワーの花、葉、茎の色や形が変化しない。

4）非常に薄い被膜の為、ドライフラワー本来の自然な外観のままで、上記1）～3）のような効果をあげる事ができる。

請　求　の　範　囲

1．少なくとも1種のポリマー被膜で表面が被覆されているドライフラワー。

2．前記ポリマー被膜が式（Ⅰ）：

$(R^1HSiO)_a(R^2R^3SiO)_b(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_c$　　（Ⅰ）

（式中、R^1，R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、水素原子または少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基であるが、R^1 と R^2 と R^3 とが同時に水素原子であることはないものとし、そして R^4，R^5 および R^6 はそれぞれ独立に水素原子または少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、aは0または1以上の整数であり、bは0または1以上の整数であり、cは0または2であるが、cが0である場合にはaとbとの和が3以上の整数であるものとする）

で表される少なくとも1種のシリコーン化合物を蒸気の形で接触させ、ドライフラワーの表面上にシリコーン化合物を重合させてなるシリコーンポリマー被膜である請求の範囲第1項に記載のドライフラワー。

3．前記ポリマー被膜が（ⅰ）光重合性モノマーから得られるポリマー、（ⅱ）シランカップリング剤から得られるポリマーおよび（ⅲ）光重合性モノマーとシランカップリング剤とのコポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマー被膜である請求の範囲第1項に記載のドライフラワー。

4．前記ポリマー被膜がヒドロシリル結合（Si－H）を有するシリコーン化合物との共重合ポリマーからなるものである請求の範囲第3項記載のドライフラワー。

5．ヒドロシリル結合（Si－H）を有するシリコーン化合物の重合被膜が前記ポリマー被膜の内側もしくは外側に形成されている請求の範囲第3項に記載のドライフラワー。

6．式（I）：

$(R^1HSiO)_a(R^2R^3SiO)_b(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_c$ （I）

（式中、R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 及びR^6 並びにa，b及びcは前記定義の通りである）

で表される少なくとも1種のシリコーン化合物を蒸気の形で接触させ、ドライフラワーの表面上にシリコーン化合物を重合させてドライフラワーの表面上にシリコーンポリマーの被膜を担持させることからなるドライフラワーの製造方法。

7．（i）光重合開始剤と光重合性モノマー及び（ii）シランカップリング剤の少なくとも一方を、気相状態でドライフラワーの表面に接触させてドライフラワー表面上で重合させてドライフラワーの表面をポリマー被膜で被覆することからなるドライフラワーの製造方法。

8．ポリマー被膜を形成する工程と同時に、又は当該工程の前工程もしくは後工程として、ヒドロシリル結合（Si－H）を有するシリコーン化合物を気相状態でドライフラワーの表面に接触させてドライフラワー表面上で重合させる請求の範囲第7項に記載のドライフラワーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/01817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 A01N3/00, C09/K3/18

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)

Int. Cl^5 A01N3/00, C09K3/18

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

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 Y	JP, A, 54-135078 (Itaro Niizu), October 19, 1979 (19. 10. 79 (Family: none)	1 1-8
Y	JP, A, 52-3587 (Asahi Glass Co., Ltd.), January 12, 1977 (12. 01. 77), (Family: none)	1, 3, 7
Y	JP, A, 63-92687 (Daikin Industries, Ltd.), April 23, 1988 (23. 04. 88), (Family: none)	1, 3, 7
Y	JP, A, 63-99285 (Daikin Industries, Ltd.), April 30, 1988 (30. 04. 88) & EP, B1, 247489 & US, A, 5021501 & US, A, 5021527	1, 3, 7, 8
Y	JP, A, 58-42682 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), January 23, 1980 (23. 01. 80), (Family: none)	1, 3, 7, 8
Y	JP, A, 55-9652 (Nippon Cable Co., Ltd.), January 23, 1980 (23. 01. 80), (Family: none)	1-8

☐ 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 document 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
March 1, 1994 (01. 03. 94)	March 22, 1994 (22. 03. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/01817

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 60-101162 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Bridgistone Corp.), June 5, 1985 (05. 06. 85) & US, A, 4670309	1-8

国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PCT/JP 93/01817

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] A01N3/00, C09K3/18

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[5] A01N3/00, C09K3/18

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

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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP, A, 54-135078（新津伊太郎）, 19. 10月. 1979（19. 10. 79）（ファミリーなし）	1 1-8
Y	JP. A, 52-3587（旭硝子株式会社）, 12. 1月. 1977（12. 01. 77）（ファミリーなし）	1, 3, 7
Y	JP, A, 63-92687（ダイキン工業株式会社）, 23. 4月. 1988（23. 04. 88）（ファミリーなし）	1, 3, 7

☑ 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」先行文献ではあるが、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
01. 03. 94

国際調査報告の発送日
22.03.94

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
脇 村 善 一　4H 9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63-99285（ダイキン工業株式会社），30. 4月. 1988（30. 04. 88）&EP, B1, 247489 &US, A, 5021501 &US, A, 5021527	1, 3, 7, 8
Y	JP, A, 58-42682（信越化学工業株式会社），12. 3月. 1983（12. 03. 83）（ファミリーなし）	1, 3, 7, 8
Y	JP, A, 55-9652（日本電線株式会社），23. 1月. 1980（23. 01. 80）（ファミリーなし）	1-8
Y	JP, A, 60-101162（信越化学株式会社，株式会社 ブリジストン），5. 6月. 1985（05. 06. 85）&US, A, 4670309	1-8