

(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
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162149 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/06 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
A61K 47/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/002124
- (22) 国際出願日: 2024年1月24日(24.01.2024)
- (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 2023-012423 2023年1月31日(31.01.2023) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 近藤 智文 (KONDO Toshifumi); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP). 神戸 慎哉 (KANBE Shinya); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 賢司 (ITO Kenji); 〒7620004 香川県坂出市昭和町二丁目4番1号 東亜合成株式会社内 Kagawa (JP). 水野 知崇 (MIZUNO Tomotaka); 〒7620004 香川県坂出市昭和町二丁目4番1号 東亜合成株式会社内 Kagawa (JP). 榎原 秀紀

(SAKAKIBARA Hidetoshi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 山内 涼輔 (YAMAUCHI Ryouosuke); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (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, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: (METH)ACRYLIC ACID-BASED POLYMER OR SALT THEREOF, BASE AGENT FOR SKIN ADHESIVE PATCH AND SKIN ADHESIVE PATCH, AND METHODS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸系重合体又はその塩、皮膚貼付剤用基剤及び皮膚貼付剤、並びに、それらの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a (meth)acrylic acid-based polymer or a salt thereof which, when being used as a base agent for a skin adhesive patch such as a poultice, can produce a skin adhesive patch in which an ointment exhibits an appropriate curing speed and an appropriate hardness, and therefore, the ointment does not seep out, and has stable ointment properties; and a method for producing the (meth)acrylic acid-based polymer or a salt thereof. In addition, provided are: a base agent that is for a skin adhesive patch and that comprises the (meth)acrylic acid-based polymer or a salt thereof; a method for producing the base agent; and a skin adhesive patch. In the (meth)acrylic acid-based polymer or a salt thereof, the proportion (X) of the peak area of molecular weight components in a range expressed by expression (1) to the total area of detected peaks by gel permeation chromatography (GPC) measurement is at most 20%. (1): $3 \leq \log M \leq 5.6$ (wherein the standard substance in the GPC measurement is sodium polyacrylate, and the eluent is an aqueous sodium nitrate solution. M represents the molecular weight of the (meth)acrylic acid-based polymer or a salt thereof obtained in the GPC measurement, and $\log M$ is the common logarithm of M.) This method is for producing a (meth)acrylic acid-based polymer or a salt thereof, and comprises a step for producing the (meth)acrylic acid-based polymer by polymerizing monomeric components including (meth)acrylic acid and/or a salt thereof using an actinic energy beam in the presence of a degenerative chain transfer mechanism type control agent.

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)）

(57) 要約：本発明は、パップ剤等の皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に、膏体が適切な硬化速度と適切な硬さを示すことで、膏体の滲み出しがなく、膏体性状が安定した皮膚貼付剤を製造できる、(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩及びその製造方法を提供すること。また、併せて、上記(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩を含有する皮膚貼付剤用基剤及びその製造方法、並びに、皮膚貼付剤を提供する。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による検出ピークの総面積に対する、数式(1)で表される範囲の分子量成分のピーク面積の割合(X)が20%以下である、(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩。 $3 \leq \log M \leq 5.6$ (1) (但し、前記GPC測定における標準物質はポリアクリル酸ナトリウムであり、溶離液は硝酸ナトリウム水溶液である。Mは前記GPC測定で得られる(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の分子量であり、 $\log M$ は当該Mの常用対数である。) (メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法であって、交換連鎖移動機構型制御剤の存在下、(メタ)アクリル酸及び/又はその塩を含む単量体成分を活性エネルギー線により重合させて(メタ)アクリル酸系重合体を製造する工程を含む、製造方法。

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリル酸系重合体又はその塩、皮膚貼付剤用基剤及び皮膚貼付剤、並びに、それらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ) アクリル酸系重合体又はその塩、皮膚貼付剤用基剤及び皮膚貼付剤、並びに、それらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] (メタ) アクリル酸系重合体又はその塩は、各種顔料等の分散剤、スケール抑制剤、洗浄用ビルダー、増粘剤、バインダー及び医薬用湿布剤やパップ剤等の皮膚貼付剤用の基剤などに有用であり、種々の分野で多岐にわたって使用されている。

[0003] 上記分野のうち、皮膚貼付剤用の基剤で使用される(メタ) アクリル酸系重合体又はその塩としては、例えば、重量平均分子量が60万以上で且つ分散度が5～60である(メタ) アクリル酸(塩)が知られている(特許文献1)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-10831号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、発明者らの検討によれば、特許文献1に記載の(メタ) アクリル酸系重合体又はその塩を含有する、パップ剤等の皮膚貼付剤用基剤として用いた場合、当該重合体の品質の影響で膏体の硬化速度が遅くなったり、膏体が柔らかくなったりすることで、膏体の滲み出しによって膏体性状が安定化せず、皮膚貼付剤の品質が不良となることがあった。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、パップ剤等の皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に、膏体が適切な硬化速度と適切な硬さを示すことで、膏体の滲み出しがなく、膏体性状が安定した皮膚貼付剤を製造できる、(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩及びその製造方法を提供することである。また、併せて、上記(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩を含有する皮膚貼付剤用基剤及びその製造方法、並びに、皮膚貼付剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩に含まれる特定の分子量成分の割合を特定の値以下とすることで、品質に優れる皮膚貼付剤を製造できることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 本発明は以下の通りである。

〔1〕ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による検出ピークの総面積に対する、数式(1)で表される範囲の分子量成分のピーク面積の割合(X)が20%以下である、(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩。

$$3 \leq \log M \leq 5.6 \quad (1)$$

(但し、前記GPC測定における標準物質はポリアクリル酸ナトリウムであり、溶離液は硝酸ナトリウム水溶液である。Mは前記GPC測定で得られる(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の分子量であり、 $\log M$ は当該Mの常用対数である。)

〔2〕0.2質量%濃度水溶液の20℃における粘度が400~650 mPa·sである、〔1〕に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩。

〔3〕0.2質量%濃度水溶液における不溶解分の含有量が1.0質量%以下である、〔1〕又は〔2〕に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩。

〔4〕(メタ)アクリル酸に由来する構造単位M1と(メタ)アクリル酸塩

に由来する構造単位M2の比率(M1/M2)が40/60~70/30(モル比)である、〔1〕~〔3〕のいずれかーに記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩。

〔5〕〔1〕~〔4〕のいずれかーに記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩を含有する、皮膚貼付剤用基剤。

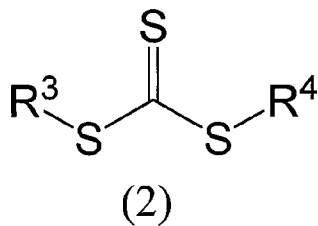
〔6〕〔5〕に記載の基材を備える、皮膚貼付剤。

〔7〕(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法であって、交換連鎖移動機構型制御剤の存在下、(メタ)アクリル酸及び/又はその塩を含む単量体成分を活性エネルギー線により重合させて(メタ)アクリル酸系重合体を製造する工程を含む、製造方法。

〔8〕前記交換連鎖移動機構型制御剤は、可逆的付加開裂連鎖移動剤(RAFT剤)である、〔7〕に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

〔9〕前記RAFT剤は、式(2)：

[化1]



(式中、R³及びR⁴は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。)で表されるトリチオカルボネート化合物を含む、〔7〕又は〔8〕に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

〔10〕前記(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による検出ピークの総面積に対する、数式(1)で表される範囲の分子量成分のピーク面積の割合(X)が20%以下である、〔7〕~〔9〕のいずれかーに記載の(メタ)アクリル酸系

重合体又はその塩の製造方法。

$$3 \leq \log M \leq 5.6 \quad (1)$$

(但し、前記GPC測定における標準物質はポリアクリル酸ナトリウムであり、溶離液は硝酸ナトリウム水溶液である。Mは前記GPC測定で得られる(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の分子量であり、 $\log M$ は当該Mの常用対数である。)

[11] 前記単量体成分は、アゾ系重合開始剤を含む、[7]～[10]のいずれかーに記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

[12] 前記単量体成分は、光ラジカル重合開始剤を含む、[7]～[10]のいずれかーに記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

[13] [7]～[12]のいずれかーに記載の製造方法により得られる(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩を含有する、皮膚貼付剤用基剤の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩によれば、パップ剤等の基剤として用いた場合に、膏体の滲み出しがなく、膏体性状が安定した品質に優れる皮膚貼付剤を製造できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩及びその製造方法、皮膚貼付剤用基剤の各々について詳細に説明する。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

1. (メタ)アクリル酸系重合体又はその塩

本発明の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩(以下、まとめて「本重合体」ともいう。)は、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位(以下、「構造単位M1」ともいう。)及び／又は(メタ)アクリル酸塩に由来する構造単位(以下、「構造単位M2」ともいう。)を有し、ゲルパーミエーショ

ンクロマトグラフィー（GPC）測定による検出ピークの総面積に対する、数式（1）で表される範囲の分子量成分のピーク面積の割合（X）が20%以下である。

$$3 \leq \log M \leq 5.6 \quad (1)$$

（但し、前記GPC測定における標準物質はポリアクリル酸ナトリウムであり、溶離液は硝酸ナトリウム水溶液である。Mは前記GPC測定で得られる（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩の分子量であり、 $\log M$ は当該Mの常用対数である。）

上記割合（X）としては、皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に膏体性状をより安定化できる点で、15%以下であることが好ましく、13%以下であることがより好ましく、0%以下であることがさらに好ましい。

[0011] （メタ）アクリル酸塩としては、（メタ）アクリル酸の中和物を意味し、（メタ）アクリル酸をアルカリ金属、アンモニア、有機アミン等で中和された中和物である。

具体的には、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸カリウム、（メタ）アクリル酸カルシウム、（メタ）アクリル酸マグネシウム、（メタ）アクリル酸アンモニウム等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、皮膚貼付剤用基剤として有用である点から、（メタ）アクリル酸ナトリウムが好ましい。

[0012] 構造単位M2の導入方法としては、予め、（メタ）アクリル酸の酸部分をアルカリ金属等で中和した（メタ）アクリル酸塩を原料として重合してもよいし、（メタ）アクリル酸を重合して（メタ）アクリル酸系重合体を得た後、アルカリ金属等で中和してもよい。

[0013] また、本重合体の0.2質量%濃度水溶液の20℃における粘度は、400~650 mPa・sであることが好ましく、450~600 mPa・sであることがより好ましい。0.2質量%濃度水溶液の粘度が400 mPa・s未満であるか、650 mPa・sを超える場合は、本重合体を水溶液で使

用する場合の作業性が著しく低下する。

なお、0.2質量%水溶液度の粘度は、BM型粘度計で、20℃、30rpmの条件で測定した値である。

- [0014] さらにまた、本重合体の0.2質量%濃度水溶液の不溶解分の含有量は、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。当該不溶解分の含有量が1.0質量%を超える場合は、水溶液で使用する際に溶解性や分散性が低下するため、作業性が悪くなるとともに各用途での物性が不良となる虞がある。

なお、不溶解分とは、本重合体を0.2質量%濃度水溶液にして、この水溶液を140メッシュの濾布で吸引濾過した後、濾布上の残分の質量を測定し、当該水溶液全量に対する当該残分の割合（質量%）を不溶解分の含有量として算出したものである。

- [0015] 本重合体における、構造単位M1と構造単位M2の比率（M1/M2）は、皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に膏体性状をより安定化できる点で、モル比で40/60～70/30であることが好ましく、45/55～65/35であることがより好ましい。

- [0016] 本重合体の重量平均分子量（Mw）としては、皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に膏体性状をより安定化できる点で、前記GPC測定における測定値として、100万～800万であることが好ましく、200万～700万であることがさらに好ましく、300万～600万であることがより好ましい。

本重合体の数平均分子量（Mn）としては、皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に膏体性状をより安定化できる点で、前記GPC測定における測定値として、10万～300万であることが好ましく、30万～250万であることがさらに好ましく、50万～200万であることがより好ましい。

本重合体の分散度（Mw/Mn）としては、皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に膏体性状をより安定化できる点で、前記GPC測定における測定値

として、1.0～7.0であることが好ましく、1.0～6.5であることがさらに好ましく、1.0～6.0であることがより好ましい。

[0017] 本重合体は、本発明の効果を奏する限り、(メタ)アクリル酸以外の他の単量体に由来する構造単位を有していてもよい。かかる単量体としては、例えば、 α -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸及びそれらの塩、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸及びそれらの塩などが挙げられる。これらは、必要により1種又は2種以上を、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸塩の合計量に対して、20モル%以下の範囲で用いることが可能である。

[0018] 2. (メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法

本重合体は、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸塩を含む単量体成分をラジカル重合させることで得られる。

なお、(メタ)アクリル酸を含む単量体成分と、酸を中和させる化合物であるアルカリ金属水酸化物、アンモニア等の混合物を重合させることも可能である。

重合方法としては、水溶液重合法、スラリー重合法、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合法が挙げられるが、溶剤除去、溶剤の安全性、界面活性剤の混入等の問題を解消できる点で、水溶液重合法が好ましい。

[0019] 水溶液重合法は、前記単量体成分の水溶液を所定の濃度に調整し、反応系内の溶存酸素を十分に不活性ガスで置換した後、ラジカル重合開始剤を添加し、必要により、加熱あるいは活性エネルギー線(紫外線、電子線など)の照射によって重合反応を行う方法である。

本発明の製造方法においては、低温でも重合反応が可能で、反応進行率も良好であり、本重合体のGPC測定による割合(X)を20%以下に制御しやすい点で、活性エネルギー線照射による重合を採用している。。

[0020] 前記重合の方法は、前記単量体成分及び交換連鎖移動機構型制御剤を含有

する水溶液に、活性エネルギー線を照射する方法が好ましく、ラジカル重合開始剤を併用することができる。

[0021] 2.1 ラジカル重合開始剤

上記ラジカル重合開始剤としては、アゾ系ラジカル重合開始剤、及び、いわゆる光ラジカル重合開始剤（アゾ系ラジカル重合開始剤を除く。）が挙げられ、本重合体を皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に膏体性状をより安定化できる点で、当該光重合開始剤が好ましい。

[0022] アゾ系ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、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-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、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]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、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]水和物等が挙げられる。上記アゾ系ラジカル重合開始剤は1種類のみ使用しても又は2種以上を併用してもよい。

[0023] ここで、水溶液重合におけるラジカル重合開始剤としては、水溶性ラジカル重合開始剤が好ましく、例えば、親水性基（例えば、カルボキシル基）を有する化合物及び／又はその塩若しくはその水和物が挙げられ、上記の中でも、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2-

’-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、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] 水和物等が好ましい。

[0024] 光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン及びそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類、キサントン類、アシルホスフィンオキシド類、 α -ジケトン類、 α -ヒドロキシケトン類等が挙げられる。これらの中でも、本重合体を皮膚貼付剤用基剤として用いた場合に膏体性状をより一層安定化できる点で、アセトフェノン類が好ましく、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンが最も好ましい。

活性エネルギー線による感度を向上させるために、必要に応じて、光増感剤を併用してもよい。

[0025] ラジカル重合開始剤の使用量は、単量体全量に対して、10~10,000 ppmであることが好ましく、より好ましくは10~5,000 ppmである。ラジカル重合開始剤が10 ppm未満の場合は、十分に重合が起こらず、10,000 ppmを超える場合は得られる重合体の重合度が低下する。

[0026] 2.2 交換連鎖移動機構型制御剤

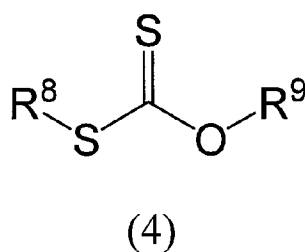
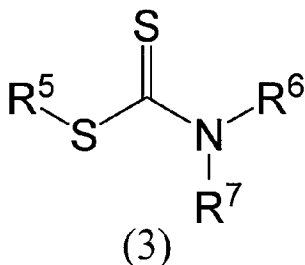
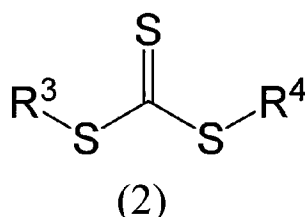
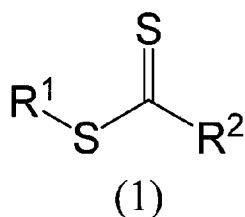
上記交換連鎖移動機構型制御剤としては、可逆的付加-開裂連鎖移動重合法（RAFT法）、有機テルル化合物を用いる重合法（TERP法）、有機アンチモン化合物を用いる重合法（SBRP法）、有機ビスマス化合物を用いる重合法（BIRP法）及びヨウ素移動重合法等の各種重合方法で用いられる制御剤を使用することができる。

これらの中でも、水系での本重合体の製造が容易である点、（メタ）アクリル酸塩等のイオン性官能基含有単量体に由来する構造単位を本重合体に導入しやすい点、及び、本重合体のGPC測定による割合（X）を20%以下に制御しやすい点で、RAFT法における可逆的付加開裂連鎖移動剤（RAFT剤）が好ましい。

[0027] RAFT法では、RAFT剤及びフリーラジカル重合開始剤の存在下、可逆的な連鎖移動反応を介して重合が進行する。

RAFT剤としては、例えば、式(1)で表されるジチオエステル化合物又はその塩、式(2)で表されるトリチオカルボネート化合物又はその塩、式(3)で表されるジチオカルバメート化合物又はその塩、式(4)で表されるキサンテート化合物又はその塩等が挙げられる。

[0028] [化2]



(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示し、 R^6 及び R^7 は互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、当該環は置換基を有していてもよい。)

[0029] $R^1 \sim R^9$ で示される置換基を有していてもよいアルキル基の「アルキル基」としては、例えば、鎖状又は分岐状の、炭素数1~16（好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは1~4）のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。当該アルキル基が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、カルボキシル基、エステル基（アルコキシカルボニル基等）、シアノ基、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。当該アル

キル基は、これらの置換基から選ばれる1～4個の置換基を有していてもよい。

[0030] R¹～R⁹で示される置換基を有していてもよいアリール基の「アリール基」としては、例えば、単環又は2環のアリール基が挙げられる。具体的には、フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。当該アリール基が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、カルボキシル基、エステル基（アルコキシカルボニル基等）、シアノ基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。当該アリール基は、これらの置換基から選ばれる1～5個の置換基を有していてもよい。

[0031] R¹～R⁹で示される置換基を有していてもよいヘテロアリール基の「ヘテロアリール基」としては、例えば、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ原子を環構成原子に含む単環又は2環のヘテロアリール基が挙げられる。具体的には、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等が挙げられる。当該ヘテロアリール基が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、カルボキシル基、エステル基（アルコキシカルボニル基等）、シアノ基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。当該ヘテロアリール基は、これらの置換基から選ばれる1～4個の置換基を有していてもよい。

[0032] R¹～R⁹で示される置換基を有していてもよいアラルキル基の「アラルキル基」とは、アリール基で置換されたアルキル基を意味し、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。当該アラルキル基が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、カルボキシル基、エステル基（アルコキシカルボニル基等）、シアノ基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。当該アラルキル基中のアリール基は、これらの置換基から選ばれる1～5個の置換基を有していてもよい。

[0033] さらに、式(3)で表されるR⁶及びR⁷は、互いに結合して隣接する窒素原子と共に環を形成していてもよく、当該環は置換基を有していてもよい。当該環としては、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環等が

挙げられる。当該環が置換基を有する場合、当該置換基としては、例えば、アルキル基、オキシ基 (=O) 等が挙げられる。当該環は、これらの置換基から選ばれる 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよい。

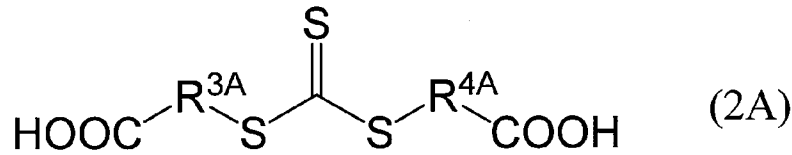
[0034] ここで、水溶液重合における R A F T 剤としては、水溶性 R A F T 剤が好ましく、例えば、分子内にチオカルボニルチオ基 (-C S - S -) 及び親水性基 (例えば、カルボキシル基) を有する化合物及び/又はその塩が挙げられる。

[0035] 式 (1) ~ 式 (4) で表される化合物の塩としては、当該化合物が酸性基を有する場合は、例えば、アルカリ金属塩 (ナトリウム塩、カリウム塩等)、アンモニウム塩等が挙げられ、当該化合物が塩基性基を有する場合は、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸塩; カルボン酸塩 (酢酸塩等)、スルホン酸塩 (p-トルエンスルホン酸塩等) の有機酸塩が挙げられる。

[0036] 上記 R A F T 剤のうち好ましくは、式 (2) で表される化合物又はその塩である。R³ 及び R⁴ は同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、さらにカルボキシル基、エステル基 (アルコキシカルボニル基等)、シアノ基、水酸基、及びアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも 1 個 (特に 1 ~ 3 個) の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 (さらに炭素数 1 ~ 6) のアルキル基が好ましく、特に 1 個のカルボキシル基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。

[0037] 式 (2) で表される化合物としては、例えば、式 (2A) : (式中、R^{3A} 及び R^{4A} は、同一又は異なって、エステル基 (アルコキシカルボニル基等)、シアノ基、水酸基、及びアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも 1 個 (特に 1 ~ 3 個) の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 (特に炭素数 1 ~ 4) のアルキレン基を示す。) で表される基が挙げられる。R^{3A} 及び R^{4A} は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基が好ましく、例えば、2- { [(2-カルボキシエチル) スルファニルチオカルボニル] スルファニル} プロパン酸、4- [(2-カルボキシエチルスルファニルチオカルボニル) スルファニル] -4-シアノペンタン酸等が挙げられる。

[0038] [化3]



[0039] これらの中でも、上記割合（X）の制御性の点で、式（2）で表されるトリチオカルボネート化合物又はその塩が好ましく、式（2A）で表されるトリチオカルボネート化合物又はその塩がさらに好ましい。

[0040] R A F T 剤の使用量は、用いる単量体及び R A F T 剤の種類等により適宜調整されるが、本重合体の水溶液の不溶解分量の低減や上記割合（X）の制御性の観点から、単量体全量に対して 1～500 ppm であることが好ましく、3～100 ppm であることがより好ましい。1 ppm 未満では十分な効果があげられず、500 ppm を超えると重合度が低くなる。

[0041] 2.3 活性エネルギー線

活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線、電子線等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは紫外線又は電子線である。

活性エネルギー線として紫外線を用いる場合、その波長は、例えば 250～400 nm である。紫外線照射装置としては、ブラックライト蛍光ランプ、蛍光ケミカルランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線無電極ランプ、紫外線発光ダイオード（UV-LED）等が挙げられる。

光照射の強度としては、単量体の種類、光重合開始剤の種類や濃度、目的とする重合体の粘度、及び重合時間を考慮して決定されるが、一般に 0.1～3,000 mW/cm² であることが好ましく、0.3～1,000 mW/cm² であることがより好ましく、0.5～100 mW/cm² であることがさらに好ましい。光照射の強度は、重合中一定であっても、又は重合途中で変化させてもよい。

積算光量としては、500 mJ/cm² 以上が好ましく、1,000 mJ/cm² 以上がより好ましく、1,500 mJ/cm² 以上が更に好ましい。積算光量の上限については、エネルギー低減の観点から、25,000 mJ

／ cm^2 以下が好ましく、 $20,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。

[0042] また、光照射雰囲気は、空気中でも、窒素、二酸化炭素等の不活性ガスでもよいが、これらのうち、窒素雰囲気が好ましい。更に、重合反応時には、反応液を $5\sim 95^\circ\text{C}$ に保持することが好ましく、より好ましくは $15\sim 80^\circ\text{C}$ であり、更に好ましくは $30\sim 60^\circ\text{C}$ である。温度を保持するために冷却を必要とする場合があり、この冷却方法は特に限定されないが、通常、反応容器の外周を冷媒（例えば、冷水、冷メタノール等）等により冷却する。上記単量体混合物の水溶液の光重合反応は、バッチ式でも連続式でもいずれでもよい。光重合反応をバッチ式で行う場合には、光照射時間（重合時間）は $1\sim 240$ 分であることが好ましく、より好ましくは $5\sim 120$ 分であり、更に好ましくは $15\sim 60$ 分である。

[0043] 活性エネルギー線として電子線を用いる場合、電子線照射装置としては特に限定されないが、例えばコッククロフト・ワルトン型、バンデグラフ型及び共振変圧器型の装置等が挙げられる。電子線の吸収線量としては、 $1\sim 200\text{kGy}$ が好ましく、 $10\sim 100\text{kGy}$ がより好ましい。電子線の加速電圧は、基材等の塗工対象の厚みに応じて $80\sim 300\text{kV}$ の範囲で適宜設定すればよい。電子線照射雰囲気の酸素濃度は、 500ppm 以下が好ましく、 300ppm 以下がより好ましい。

[0044] 本発明の製造方法はバッチ式でも連続式でも行うことができるが、生産性に優れることから、連続重合方法を採用することが好ましい。

連続重合方法としては、種々の方法が採用され、気密室内に設置された液溜め部を有する可動式ベルトと、気密室上部に固定された活性エネルギー線源からなる装置を使用する方法が好ましい。

[0045] 具体的には、可動式ベルトの一方より、単量体成分の水溶液を目的の深さを維持する様に連続的に供給する。この場合、気密室内には、酸素による単量体成分の重合阻害を防止するため、窒素等の不活性ガスを連続的に供給することが好ましい。当該ベルトは単量体成分の水溶液と共に連続的に移動し、固定された活性エネルギー線源の下に単量体成分の水溶液が供給される。

単量体成分の水溶液は、当該活性エネルギー線源で照射される活性エネルギー線により重合させる。この方法においては、活性エネルギー線源を第1段目の照射強度を満たす区間と、第2段目の照射強度及び積算光量、必要に応じて3段目の照射強度を満たす区間を設けて実施する。

[0046] 上記重合方法で得られる（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩のシートは、常法に従い、切断、細断、乾燥、粉碎され、粉末製品とすることができる。

[0047] 3. 皮膚貼付剤用基剤

本重合体は、パップ剤等の皮膚貼付剤用の基剤として優れたものであり、当該基剤に対して、水、架橋剤としての多価金属化合物、さらには保水剤としての多価アルコールを配合し、混合してゲル状の膏体とすることができる。

なお、上記膏体には、上記成分以外にも、無機粉末等の添加物や、薬効成分を混合することが可能で、各成分が所定の配合比率となるように一括若しくは逐次添加・混合した後、混練して得られる。

[0048] 本重合体を含有する皮膚貼付剤用基剤を用いて、ゲル状の膏体を調製する際の配合比率としては、通常、膏体全量に対して、皮膚貼付剤用基剤5～20質量%、グリセリンなどの保水剤1～50質量%、水酸化アルミニウムなどの多価金属化合物0.001～2質量%、カオリンなどの無機添加物は1～10質量%、薬効成分0.01～10質量%、水分30～80質量%である。

[0049] 皮膚貼付剤用基剤が、膏体全量に対して5質量%未満では、粘着性、増粘性、賦形性が低下し、20質量%を超えると増粘し過ぎるため混練が難しくなり、均一な混練ができなくなる。したがって、通常、5～20質量%、好ましくは7～12質量%である。

[0050] 膏体の調製の際に用いられる多価金属化合物は、架橋剤として機能するものであり、具体的には、ジヒドロキシアルミニウムアミノアセテート、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム

ム、リン酸アルミニウム、水酸化アルミニウム・マグネシウム、アルミニウムグリシネート等に代表されるアルミニウム化合物、塩化カルシウム、硫酸第二鉄などの、2価以上の価数を有する金属を含む化合物（多価金属化合物）などであれば特段の制限はないが、上記した多価金属の中では、アルミニウム化合物が好ましい。

これらの多価金属は、単独で用いても複数を組合わせて用いてもよく、水溶性であっても疎水性であっても用いることが可能である。

[0051] また、多価金属化合物の配合量は、共重合体の重合度及び配合量、多価金属化合物の種類や他の配合物等の影響によって異なるが、通常は、膏体全量に対して0.001～2質量%が好ましく、さらに好ましくは0.01～1質量%である。

[0052] 本発明の皮膚貼付剤用基剤や膏体を用いてパップ剤を調製する際、上記成分の他に外用剤に一般に用いられる添加物、すなわち、製造時の適性や使用時の品質をより改善させることを目的として、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルピロリドン、アルギン酸ナトリウム等の水溶性高分子を、増粘剤や粘着付与剤として配合してもよい。

[0053] また、保水剤として、例えばグリセリン、プロピレングリコール、ソルビトール、ブチレングリコール等の多価アルコールを用いることができる。

さらに、カオリン、酸化チタン、無水ケイ酸等を粉末無機充填剤、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール等を酸化防止剤、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸プロピル等を防腐剤等として用いることができ、必要により1種又は2種以上を膏体に配合することができる。

[0054] 皮膚貼付剤に配合される、その他の薬効成分の具体例としては、例えば、サリチル酸メチル、サリチル酸グリコール、メントール、カンフル、チモール、ハッカ油、ボルオネール、グリチルリチン酸等の抗ヒスタミン剤、インドメタシン、フルルビプロフェン等の消炎鎮痛剤、塩酸ジブカイン、リドカ

イン等の局所麻酔薬等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、経皮吸収薬として臨床用又は研究用として用いることができる薬効成分を有する天然物や合成化学物質等であれば、特段の制限はない。

これらは必要により1種又は2種以上用いることができ、このような薬効成分の配合量は、通常、膏体全量に対して0.1～10質量%が好ましい。

[0055] 皮膚貼付剤は、以上のように調製したゲル状の膏体を、不織布等の支持体面に塗布延展した後、この塗布面を剥離性のフィルムで覆って保護したものを裁断、包装して完成される。

実施例

[0056] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。以下において、「部」及び「%」は、特に断らない限り質量部及び質量%を意味する。

[0057] 《(メタ)アクリル酸系重合体塩の製造》

(実施例1)

内面をテフロンコーティングしたステンレスバットを反応容器に用いて、単量体濃度が3.6質量%、全量が1160gで、アクリル酸とアクリル酸ナトリウムの組成がそれぞれ5.1モル%、4.9モル%となるように、アクリル酸水溶液、アクリル酸ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込み、これらの単量体水溶液の混合物の温度を8℃に保持しながら、窒素にて溶存酸素を追い出した。

その後、窒素気流下で、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩を単量体に対して1000ppm、3-(((1-カルボキシエチル)チオ)カルボノチオイル)チオ)プロパン酸を単量体に対して24ppm投入し、単量体調製溶液とした。

次に光透過性材料として厚さ5mmのホウ珪酸ガラス(コーニング社製、商品名:パイレックス)を介して、ピーク波長352nmである300～450nmを放射する(株)東芝製ブラックライト蛍光ランプを使用して、ウシオ電機(株)製UVメーターUIT-150(UVD-S365)で0

、 $40\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるように設置し、上記単量体調製溶液に露光による重合を開始した。

露光開始後、15分間光照射した後、 $0.65\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるようにランプ条件を切り替えて、15分間光照射を継続し、次いで $2.0\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるようにランプ条件を切り替えて、30分間光照射を継続して含水ゲル状物を得た。

含水ゲル状物を細断した後、乾燥、粉碎し、目的の(メタ)アクリル酸系重合体塩の粉末サンプルを得た。

[0058] (実施例2～9、比較例1～3)

アクリル酸とアクリル酸ナトリウムの組成比率、重合開始剤及び連鎖移動剤の種類及び添加量を変更した以外は、実施例1と同様に操作して、目的の(メタ)アクリル酸系重合体塩の粉末サンプルを得た。

[0059] 実施例及び比較例で得られた粉末サンプルの分析方法について以下に記載する。その結果を表1にまとめて示す。

[0060] <分子量及びピーク面積の割合(X)>

上記粉末サンプルを純水に溶解して、 0.05 質量%濃度のポリ(メタ)アクリル酸部分中和物水溶液を調製し、当該水溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により、予め、標準物質であるポリアクリル酸ナトリウムの測定によって作成した検量線に基づき、(メタ)アクリル酸系重合体塩の数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、分散度(M_w/M_n)を測定した。

また、上記GPC測定による検出ピークの総面積に対する、分子量 $10000 \sim 3.98 \times 10^5$ ($3 \leq \log M \leq 5.6$)の範囲の分子量成分のピーク面積の割合(X)を求めた。

○測定条件

カラム：東ソー(株)製 TSK gel GMPW×2本

溶離液： 0.1 mol/L 硝酸ナトリウム水溶液

カラム温度： 40°C

検出器：R I

流速：500 μ L / m i n

[0061] <未反応単量体の含有量>

ガラス製のスクリー管瓶に、80容量%アセトニトリル水溶液20m lの抽出溶媒及び粉末サンプル1.0gを投入して、室温で60分間、振とう器に掛けて粉末サンプルから未反応単量体を抽出した。60分後に上澄み液を採取し、高速液体クロマトグラフィーにて未反応単量体の含有量を測定した。

○測定条件

カラム：富士フィルム和光純薬（株）製 ワコーパック ワコーシルーII
3C18AR

移動相：20容量%アセトニトリル水溶液（pH3：リン酸）

検出器：UV210nm

[0062] <0.2質量%濃度水溶液の粘度>

500m lコニカルビーカーに純水400gを入れ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、正確に秤量した粉末サンプル0.8gを投入し、1時間攪拌後、十分に静置して溶解させて0.2質量%濃度の（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩を調製し、（株）東京計器製のBM型粘度計を用いて20℃、30rpmの条件で測定した。

[0063] <0.2質量%濃度水溶液における不溶解分の含有量>

前記の0.2質量%濃度水溶液の粘度の測定と同様に調製した0.2質量%濃度水溶液を、140メッシュの濾布で吸引濾過した後、濾布上の残分の質量を測定し、当該水溶液全量に対する当該残分の割合（質量%）を不溶解分の含有量として算出した。

[0064]

[表1]

実施例・ 比較例No.	単量体組成		重合開始剤		連鎖移動剤		(メタ) アクリル酸系重合体塩						評価結果
	AA/AANa [モル%]		種類	添加量 [ppm]	種類	添加量 [ppm]	数平均 分子量 (Mn) [10 ⁶]	重量平均 分子量 (Mw) [10 ⁶]	分散度 (Mw/Mn)	GPC測定 における 割合(X) [%]	未反応 単量体 [ppm]	0.2質量%水溶液 の20°C粘度 [mPa·s]	
実施例 1	51/49	A1	1,000	B1	24	0.79	4.91	6.22	14.8	1,500	570	0	○
実施例 2	65/35	A1	1,000	B1	7	0.64	3.65	5.70	18.8	1,450	550	0	○
実施例 3	51/49	A2	1,500	B1	32	1.04	4.30	4.13	9.2	1,200	530	0	◎
実施例 4	65/35	A2	1,500	B1	7	0.63	3.77	5.98	11.0	1,400	560	0	◎
実施例 5	51/49	A2	1,500	B2	10	0.73	3.86	5.29	12.6	1,000	574	0	◎
実施例 6	51/49	A2	1,500	B2	20	0.75	3.98	5.31	11.5	2,000	548	0	◎
実施例 7	51/49	A2	1,500	B2	40	1.14	4.68	4.11	9.2	1,550	450	0	◎
実施例 8	51/49	A2	1,500	B3	30	0.77	4.44	5.77	11.9	1,100	560	0	◎
実施例 9	51/49	A2	1,500	B3	70	1.00	4.71	4.71	9.1	1,150	500	0	◎
比較例 1	51/49	A1	1,000	B4	12	0.64	4.58	7.16	23.3	1,100	540	0	△
比較例 2	51/49	A1	1,000	B4	20	0.45	3.92	8.71	25.9	1,400	480	0	×
比較例 3	65/35	A1	1,000	B4	5	0.53	3.61	6.81	22.7	1,500	560	0	△

[0065] 表 1 において用いた化合物の詳細を以下に示す。

AA : アクリル酸

AANa : アクリル酸ナトリウム

A1 : 2, 2' -アゾビス (2 -メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩

A 2 : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン

B 1 : 3-((1-カルボキシエチル)チオ)カルボノチオイル)チオ)プロパン酸

B 2 : S, S-ジベンジルトリチオ炭酸

B 3 : 4-シアノ-4-((ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル)ペンタン酸

B 4 : メルカプトエタノール

[0066] ≪(メタ)アクリル酸系重合体塩の評価≫

(膏体の作製)

表2の処方に従って、グリセリンに、実施例1~9及び比較例1~3で得られた(メタ)アクリル酸系重合体塩の粉末サンプルそれぞれとグリシナールを均一に分散してスラリー化したグリセリン分散液に、予め、酒石酸、EDTA-2Na(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム)、メチルパラベンを溶解した精製水を加えて急速に攪拌混合した後、プラネタリーミキサーで混練して膏体を作製した。

[0067] [表2]

原料	(質量部)
(メタ)アクリル酸系重合体塩	7.0
グリシナール	0.2
グリセリン	11.0
酒石酸	0.05
EDTA-2Na	0.1
メチルパラベン	0.1
精製水	81.55
合計	100.0

[0068] (水性貼付剤の作製)

上記で得られた膏体を、支持体であるポリエステル製の不織布に塗布展延した後、塗布面にポリプロピレンフィルムを貼り合わせ、所定の大きさに裁断して水性貼付剤の試験片とした。

膏体が硬化するまで室温で静置保管し、作製から7日後の試験片を取り出して膏体の不織布裏面への滲み出しの有無を、目視により以下の4段階で評価した。その結果を表1に示す。

<滲み出しの評価>

- ◎：滲み出しが全くなし
- ：滲み出しがほとんどなし
- △：滲み出しがあり
- ×：滲み出しが顕著にあり

[0069] <<評価結果>>

実施例1～9の結果から明らかなように、本発明の(メタ)アクリル酸系重合塩は、膏体の不織布裏面への滲み出しがない特性に優れ、膏体性状が安定していた。これは、皮膚貼付剤用基剤として好適であることを示す。

これらの中でも、GPC測定における割合(X)に着目すると、13%以下であると、上記特性に一層優れるものであった(実施例3～9)。

[0070] これらに対して、(メタ)アクリル酸系重合塩は、GPC測定における割合(X)が20%超であると、膏体の不織布裏面への滲み出しがあるか又は顕著にあり、膏体性状が不安定であったことから、皮膚貼付剤用基剤として実用に耐えないものであった(比較例1～3)。

請求の範囲

[請求項1] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による検出ピークの総面積に対する、数式（1）で表される範囲の分子量成分のピーク面積の割合（X）が20%以下である、（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩。

$$3 \leq \log M \leq 5.6 \quad (1)$$

（但し、前記GPC測定における標準物質はポリアクリル酸ナトリウムであり、溶離液は硝酸ナトリウム水溶液である。Mは前記GPC測定で得られる（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩の分子量であり、 $\log M$ は当該Mの常用対数である。）

[請求項2] 0.2質量%濃度水溶液の20℃における粘度が400～650 mPa・sである、請求項1に記載の（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩。

[請求項3] 0.2質量%濃度水溶液における不溶解分の含有量が1.0質量%以下である、請求項1に記載の（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩。

[請求項4] （メタ）アクリル酸に由来する構造単位M1と（メタ）アクリル酸塩に由来する構造単位M2の比率（M1/M2）が40/60～70/30（モル比）である、請求項1に記載の（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩。

[請求項5] 0.2質量%濃度水溶液の20℃における粘度が400～650 mPa・sであり、

0.2質量%濃度水溶液における不溶解分の含有量が1.0質量%以下であり、

（メタ）アクリル酸に由来する構造単位M1と（メタ）アクリル酸塩に由来する構造単位M2の比率（M1/M2）が40/60～70/30（モル比）である、請求項1に記載の（メタ）アクリル酸系重合体又はその塩。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩を含有する、皮膚貼付剤用基剤。

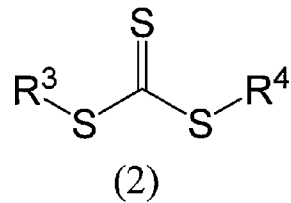
[請求項7] 請求項6に記載の基材を備える、皮膚貼付剤。

[請求項8] (メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法であって、交換連鎖移動機構型制御剤の存在下、(メタ)アクリル酸及び/又はその塩を含む単量体成分を活性エネルギー線により重合させて(メタ)アクリル酸系重合体を製造する工程を含む、製造方法。

[請求項9] 前記交換連鎖移動機構型制御剤は、可逆的付加開裂連鎖移動剤(RAFT剤)である、請求項8に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

[請求項10] 前記RAFT剤は、式(2)：

[化1]



(式中、R³及びR⁴は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。)で表されるトリチオカルボネート化合物を含む、

請求項9に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

[請求項11] 前記(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による検出ピークの総面積に対する、数式(1)で表される範囲の分子量成分のピーク面積の割合(X)が20%以下である、請求項8に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

$$3 \leq \log M \leq 5.6 \quad (1)$$

(但し、前記GPC測定における標準物質はポリアクリル酸ナトリウムであり、溶離液は硝酸ナトリウム水溶液である。Mは前記GPC測定で得られる(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の分子量であり、 $\log M$ は当該Mの常用対数である。)

[請求項12] 前記単量体成分は、アゾ系重合開始剤を含む、請求項8～11のいずれか1項に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

[請求項13] 前記単量体成分は、光ラジカル重合開始剤を含む、請求項8～11のいずれか1項に記載の(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩の製造方法。

[請求項14] 請求項8～11のいずれか1項に記載の製造方法により得られる(メタ)アクリル酸系重合体又はその塩を含有する、皮膚貼付剤用基剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/002124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 20/06</i> (2006.01)i; <i>A61K 47/32</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/38</i> (2006.01)i FI: C08F20/06; A61K47/32; C08F2/38		
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) C08F20/06; A61K47/32; C08F2/38		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
X	JP 2008-88290 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 17 April 2008 (2008-04-17) claims, paragraph [0032], examples	1-7
A	entire text	8-14
X	JP 2020-117597 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 06 August 2020 (2020-08-06) claims, examples	1-7
A	entire text	8-14
X	WO 2019/131845 A1 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims, examples	1-5
Y	claims, examples	8-13
A	entire text	6-7, 14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 11 March 2024		Date of mailing of the international search report 26 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110156925 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 23 August 2019 (2019-08-23) claims, paragraph [0017], examples	8-10, 12-13
Y	claims, paragraph [0017], examples	8-13
A	entire text	1-7, 14
X	HAN, Shiwei et al. Tunable Nitrogen Defects on Graphitic Carbon Nitride toward the Visible-Light-Induced Reversible-Deactivation Radical Polymerization. <i>Macromolecules</i> . 2022, vol. 55, pp. 5314-5325, DOI:10.1021/acs.macromol.2c01099 p. 5315, "scheme 1", p. 5316, right column, "PET-RAFT Polymerization.", p. 5318, "table 1", "entry 9"	8-10
A	entire text	1-7, 11-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/002124

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-88290 A	17 April 2008	(Family: none)	
JP 2020-117597 A	06 August 2020	(Family: none)	
WO 2019/131845 A1	04 July 2019	US 2021/0085591 A1 claims, examples US 2022/0354767 A1 CN 111526867 A TW 201932097 A	
CN 110156925 A	23 August 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 20/06(2006.01)i; A61K 47/32(2006.01)i; C08F 2/38(2006.01)i FI: C08F20/06; A61K47/32; C08F2/38		
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）） C08F20/06; A61K47/32; C08F2/38 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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） Caplus/REGISTRY (STN)		
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 A	JP 2008-88290 A（東亜合成株式会社）17.04.2008（2008-04-17） 特許請求の範囲、段落[0032]、実施例 全文	1-7 8-14
X A	JP 2020-117597 A（東亜合成株式会社）06.08.2020（2020-08-06） 特許請求の範囲、実施例 全文	1-7 8-14
X Y A	WO 2019/131845 A1（株式会社 資生堂）04.07.2019（2019-07-04） 請求の範囲、実施例 請求の範囲、実施例 全文	1-5 8-13 6-7, 14
X Y A	CN 110156925 A（ZHEJIANG UNIVERSITY）23.08.2019（2019-08-23） 請求の範囲、段落[0017]、実施例 請求の範囲、段落[0017]、実施例 全文	8-10, 12-13 8-13 1-7, 14
<input checked="" 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。		
* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 11.03.2024	国際調査報告の発送日 26.03.2024	
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） 藤原 研司 4J 2588 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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	HAN Shiwei et al., Tunable Nitrogen Defects on Graphitic Carbon Nitride toward the Visible-Light-Induced Reversible-Deactivation Radical Polymerization, <i>Macromolecules</i> , 2022, Vol. 55, p.5314-5325, DOI:10.1021/acs.macromol.2c01099 5315ページ「Scheme 1」、5316ページ右欄「PET-RAFT Polymerization.」、5318ページ「Table 1」の「entry 9」	8-10
A	全文	1-7, 11-14

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/JP2024/002124

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-88290 A	17.04.2008	(ファミリーなし)	
JP 2020-117597 A	06.08.2020	(ファミリーなし)	
WO 2019/131845 A1	04.07.2019	US 2021/0085591 A1 請求の範囲、実施例	
		US 2022/0354767 A1	
		CN 111526867 A	
		TW 201932097 A	
CN 110156925 A	23.08.2019	(ファミリーなし)	