

(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9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175681 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 25/20 (2006.01) *A61K 8/25* (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01) *A61K 8/89* (2006.01)
A61K 9/70 (2006.01) *A61K 8/891* (2006.01)
A61F 13/02 (2006.01) *A61K 47/04* (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01) *A61K 47/34* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008363
- (22) 国際出願日: 2020年2月28日(28.02.2020)
- (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 2019-036430 2019年2月28日(28.02.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米山 聡 (**YONEYAMA, Satoshi**);
〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, 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:** LAYERED BODY FOR SKIN ADHESION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 皮膚貼付け用積層体及びその製造方法

(57) **Abstract:** One embodiment of the present invention provides: a layered body for skin adhesion, which has a first layer containing a silicone elastomer and a second layer that contacts the first layer and is adhesive, and in which the layered product of the first layer and the second layer has a tensile stress at 40% elongation of 0.8 MPa or less and a total thickness of 1 mm or less; and a method for producing the layered body for skin adhesion.

(57) 要約: 本発明の一実施形態は、シリコンエラストマーを含む第1層と、第1層と接触し且つ粘着性を示す第2層、とを有し、第1層と第2層との積層物は、40%伸長時の引張応力が0.8MPa以下であり、且つ、総厚みが1mm以下である、皮膚貼付け用積層体及びその製造方法を提供する。



WO 2020/175681 A1

明 細 書

発明の名称：皮膚貼付け用積層体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、皮膚貼付け用積層体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 皮膚貼付け用積層体としては、例えば、創傷被覆材、経皮製剤等が挙げられ、その用途は様々である。

例えば、特開2018-043950号公報には、カルボン酸エステルを含有し、生体に貼付するための感圧接着剤層と、感圧接着剤層の厚み方向一方側に配置され、感圧接着剤層を支持する基材層と、感圧接着剤層および前記基材層の間に介在されるバリア層とを備え、カルボン酸エステルのSP値 ($SP_{\text{carboxylate}}$) とバリア層のSP値 (SP_{barrier}) との差の絶対値 ($|SP_{\text{carboxylate}} - SP_{\text{barrier}}|$) が1以上である、生体貼付用積層体が開示されている。

[0003] 特開2016-022223号公報には、フィルム基材と、フィルム基材の底面の第一粘着層と、フィルム基材の上面の第二粘着層とからなり、これら三層を貫通する貫通孔を有する保護フィルム部材と、この保護フィルム部材の第一粘着層と第二粘着層それぞれに貼付している第一剥離ライナーと第二剥離ライナーとからなる医療用保護フィルム材料が開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 皮膚貼付け用積層体には、長時間、皮膚へ貼付けることが望まれるものがある。このような皮膚貼付け用積層体には、皮膚から放出される水蒸気の透過性に優れることに加え、貼付けているときの重さ及び異物感による違和感が少なく、皮膚の動きに対して追従することも望まれている。

[0005] そこで、本開示の一実施形態の課題は、違和感なく貼付けられ、皮膚の動きに追従し、且つ、皮膚から放出される水蒸気の透過性に優れる皮膚貼付け

用積層体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の実施形態を含む。

[1] シリコンエラストマーを含む第1層と、第1層と接触し且つ粘着性を示す第2層と、を有し、

第1層と第2層との積層物は、40%伸長時の引張応力が0.8MPa以下であり、且つ、総厚みが1mm以下である、

皮膚貼付け用積層体。

[0007] [2] 第1層と第2層との積層物の引張破断伸度が100%以上である、

[1]に記載の皮膚貼付け用積層体。

[3] 第1層がシリカ粒子を含む、[1]又は[2]に記載の皮膚貼付け用積層体。

[4] シリカ粒子の含有量が第1層の全質量に対して7質量%~30質量%である、[3]に記載の皮膚貼付け用積層体。

[5] シリコンエラストマーがヒドロシリル化反応による架橋構造を有する、[1]~[4]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体。

[0008] [6] 第1層の第2層と接する面とは反対の面側に接する第1支持体と、第2層の第1層と接する面とは反対の面側に接する第2支持体と、を更に有する、[1]~[5]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体。

[7] 第1支持体の第1層側の面及び第2支持体の第2層側の面の少なくとも一方がシリコン層を有する又はシリコンにより表面処理されている、[6]に記載の皮膚貼付け用積層体。

[8] 生体モニタリングデバイス、表示素子、創傷被覆材、経皮製剤、又は化粧品に用いる、[1]~[7]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体。

[0009] [9] シリコンエラストマーを含む第1層を形成する工程Aと、

粘着性を有する第2層を形成する工程Bと、

を有し、

第1層と第2層との積層物の40%伸長時の引張応力が0.8MPa以下であり、且つ、総厚みが1mm以下である、皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[0010] [10] 工程Aが、第1支持体上に、架橋性基を有するシリコンポリマー、架橋剤、及び溶剤を含む塗布液を塗布及び乾燥させて、第1層を形成する工程である、[9]に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[11] 工程Aが、第1支持体上に、架橋性基を有するシリコンポリマー、架橋剤、シリカ粒子、及びシリコン系溶剤を含む塗布液を塗布及び乾燥させて、第1層を形成する工程である、[9]に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[12] 工程Bが、第1層上に第2層を形成する工程である、[9]～[11]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[13] 連続搬送される第1支持体を用い、ロールトゥロール方式にて工程A及び工程Bが行われる、[9]～[12]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[14] 工程Aと工程Bとの間に、工程Aにて形成された第1層の表面に保護フィルムを貼り合わせる工程A1、及び、貼り合された保護フィルムを第1層の表面から剥離する工程A2と、を更に含む、[9]～[13]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[0011] [15] 工程Aと工程Bとの間に、工程Aにて形成された第1層の表面を親水化処理する工程A3を更に含む、[9]～[14]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[16] 工程A3にて親水化処理された第1層の表面は、N-メチル-2-ピロリドンとの接触角が60度以下である、[15]に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[17] 工程B後、第2層上に第2支持体と貼り合わせる工程Cを更に有する、[9]～[16]のいずれか1に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

発明の効果

[0012] 本開示の一実施形態によれば、違和感なく貼付けられ、皮膚の動きに追従し、且つ、皮膚から放出される水蒸気の透過性に優れる皮膚貼付け用積層体及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の具体的な実施形態の例について詳細に説明するが、以下の実施形態は一例に過ぎず、以下の記載に何ら限定されず、本発明の目的の範囲内において、適宜、変更を加えて実施することができる。

[0014] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

さらに、本明細書において組成物に含まれる各成分の量は、組成物中に、各成分に該当する物質が複数含まれる場合、特に断らない限り、当該複数の物質の合計量を意味する。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルの少なくとも一方を意味する。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0015] <皮膚貼付け用積層体>

本開示の皮膚貼付け用積層体（以下、「本開示の積層体」ともいう）は、シリコーンエラストマーを含む第1層と、第1層と接触し且つ粘着性を示す第2層と、を有する。そして、本開示の積層体が有する第1層と第2層との積層物は、40%伸長時の引張応力が0.8MPa以下であり、且つ、総厚みが1mm以下である。

[0016] 本開示の積層体は、第1層と第2層との積層物の、40%伸長時の引張応力が0.8MPa以下であり、且つ、総厚みが1mm以下であることで、違和感なく貼付けられ、皮膚の動きに追従するといった効果を奏するものと推測される。

更に、第1層がシリコンエラストマーを含む層であることで、その素材に由来して、皮膚からの放出される水蒸気の透過性に優れるといった効果を奏するものと推測される。

[0017] なお、特開2018-043950号公報及び特開2016-022223号公報に記載の積層体は、いずれも、粘着層に隣接する層としてシリコンエラストマーを含む層を有していない。また、特開2018-043950号公報及び特開2016-022223号公報に記載の積層体は、粘着層と隣接する層との積層物における引張応力についても何ら検討されていない。

[0018] [40%伸長時の引張応力]

本開示の積層体において、第1層と第2層との積層物の40%伸長時の引張応力は0.8MPa以下である。

積層物の40%伸長時の引張応力は、皮膚の動きに追従し易くなる観点から、0.7MPa以下が好ましく、0.6MPa以下がより好ましく、0.3MPa以下が更に好ましい。

積層物の40%伸長時の引張応力の下限值は、例えば、0.001MPaである。

[0019] また、本開示の積層体において、皮膚の動きに追従し易くなる観点から、第1層と第2層との積層物の10%伸長時の引張応力は0.4MPa以下であることが好ましく、0.2MPa以下であることがより好ましく、0.1MPa以下であることが更に好ましい。

積層物の10%伸長時の引張応力の下限值は、例えば、0.001MPaである。

[0020] [引張破断伸度]

本開示の積層体において、皮膚の動きに追従し易くなる観点から、第1層と第2層との積層物の引張破断伸度は、100%以上であることが好ましく、150%以上であることがより好ましく、200%以上であることが更に好ましい。

積層物の引張破断伸度の上限値は、例えば、900%である。

[0021] 積層物の引張応力及び引張破断伸度を上記の範囲にするためには、第1層の引張応力及び引張破断伸度を調整する方法、第2層の引張応力及び引張破断伸度を調整する方法、第1層と第2層その膜厚比を調整する方法等が挙げられる。

皮膚への粘着性を示す第2層を第1層に比べ薄くする場合、積層物の引張応力及び引張破断伸度は、積層物中の第1層の引張応力及び引張破断伸度を調整する方法にて制御することが好ましい。

[0022] (測定)

ここで、積層物における40%伸長時の引張応力及び引張破断伸度は、以下のようにして測定する。

まず、測定対象物から幅20mm、チャック間距離40mmの試験片を3つ作製する。引張り試験機（例えば、島津製作所のオートグラフAGS-X）にて、3つの試験片それぞれについて引張速度50mm/minにて伸長する。そして、以下の式(1)を用いて引張応力を、また、以下の式(2)を用いて引張破断伸度を求める。3つの試験片のそれぞれから求められた引張応力及び引張破断伸度を平均したものを、積層物における引張応力及び引張破断伸度とする。

なお、試験片の伸長は、 25 ± 2 ℃の環境下で行う。

$$\text{式(1)} \quad \text{引張応力 (MPa)} = F / A$$

式(1)中、Fは、試験片が40%伸長した時の荷重(N)を表し、Aは、伸長前の試験片の断面積(mm²、具体的には、20mm×Xmm、Xは試験片の厚み)を表す。

$$\text{式(2)} \quad \text{引張破断伸度 (\%)} = (D2 - D1) / D1 \times 100$$

式(2)中、D1は、チャック間距離(mm)を表し、D2は、破断時のチャック間距離(mm)を表す。

なお、10%伸長時の引張応力は、上記式(1)のFに、試験片が10%伸長した時の荷重(N)を導入すること以外は、10%伸長時の引張応力と同様の方法で求められる。

[0023] [総厚み]

本開示の積層体において、第1層と第2層との積層物の総厚みは1mm以下である。

総厚みが1mm以下であることで、皮膚への貼付け時に、重さ、異物感等を感じにくくなり、違和感なく貼付けられる。

積層物の総厚みは、薄ければ薄いほど違和感なく貼り付けられる。具体的には、積層物の総厚みは、0.005mm~0.7mmが好ましく、0.01mm~0.5mmがより好ましく、0.01mm~0.3mmが更に好ましく、0.02mm~0.1mmが特に好ましい。

また、積層体の総厚みの下限値は、製造適性の観点から、例えば、0.003mmが挙げられる。

[0024] (測定)

ここで、第1層と第2層との積層物における総厚みは、以下のようにて測定する。

厚みの測定には、定圧厚さ測定器(スタンドタイプデジタル測厚器、PG-20J、テクロック社製)を使用する。

測定には、第1支持体/第1層/第2層/第2支持体で構成された積層物が適用され、この積層物の総厚みから第1支持体と第2支持体との厚さを差し引くことで、第1層と第2層との総厚みを求める。そのため、予め、第1支持体及び第2支持体のそれぞれ単体の厚みを上記の定圧厚さ測定器にて測定しておく。

なお、測定に用いる積層物の試験片は、既述の引張応力及び引張破断伸度の測定に用いる試験片と同じ形状のものであって、3つ用意する。

試験片の中央部を上記の定圧厚さ測定器にて3回測定し、3回の平均値をその試験片における厚みとする。3つの試験片に対し同様の測定を行い、3試験片の厚みの平均値を第1層と第2層との積層物における総厚みの厚みとする。

[0025] なお、第1層のみの厚みを測定する場合には、測定には、第1支持体／第1層／保護フィルムで構成された積層物を適用すればよい。この積層物の総厚みから、第1支持体と保護フィルムとの厚さを差し引くことで、第1層の厚みが求められる。そのため、予め、第1支持体に加え、保護フィルム単体の厚みを上記の定圧厚さ測定器にて測定しておく。

第1支持体／第1層／保護フィルムで構成された積層物は、例えば、後述する皮膚貼付け用積層体の製造方法における工程A1を経て得られた第1支持体／第1層／保護フィルムで構成された積層物が挙げられる。

また、上記の方法で得られた第1層と第2層との総厚みから、第1層のみの厚みを差し引くことで、第2層の厚みも算出することができる。

[0026] 以下、本開示の積層体が有する第1層及び第2層について説明する。

[0027] [第1層]

本開示の積層体は、シリコーンエラストマーを含む第1層を有する。第1層は、シリコーンエラストマーの他、シリカ粒子を含んでいてもよい。

第1層は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。第1層が多層構造の場合、そのうちの少なくとも1層がシリコーンエラストマーを含んでいればよい。

なお、第1層が多層構造の場合、それぞれの層にて、シリコーンエラストマーの架橋密度が異なってもよい。また、第1層が多層構造の場合、それぞれの層にて、シリカ粒子の添加の有無を変えてもよいし、シリカ粒子の含有量が異なってもよい。

[0028] (シリコーンエラストマー)

シリコーンエラストマーは、シリコーンポリマーの架橋物を指し、シリコーンポリマーの三次元架橋物であることが好ましい。

シリコンポリマーの三次元架橋物は、より具体的には、架橋性を有するシリコンポリマーと架橋剤とによる反応生成物であることが好ましい。

[0029] 架橋性を有するシリコンポリマーとしては、分子内に2つ以上の架橋性を有する、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルジフェニルシロキサン等が好ましいものとして挙げられ、中でも、使用実績の観点及び三次元架橋物が得られやすい観点から、分子内に2つ以上の架橋性を有するポリジメチルシロキサンが好ましく、特に、両主鎖末端に架橋性を有するポリジメチルシロキサンが好ましい。

[0030] シリコンポリマーが有する架橋性基としては、シリコンポリマーの架橋反応として公知の、ヒドロシリル化、有機過酸化物による反応、脱酢酸、脱水、脱アルコール等の反応に用いられる官能基であればよい。中でも、シリコンポリマーの架橋反応としては、反応副生成物が生じないヒドロシリル化が好ましく、架橋性基としては、ビニル基が特に好ましい。

即ち、架橋性を有するシリコンポリマーとしては、特に、両主鎖末端にビニル基を有するポリジメチルシロキサンが好ましい。

[0031] 架橋性を有するシリコンポリマーの重量平均分子量としては、特に制限はないが、例えば、800～50000が挙げられ、10000～30000が好ましい。

架橋性を有するシリコンポリマーは、1種単独で用いられてもよいし、2種以上を併用してもよい。

架橋性を有するシリコンポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定できる。具体的には、HLC-8120GPC、SC-8020（東ソー株式会社）を用い、カラムとして、TSKgel、SuperHM-H（東ソー株式会社、6.0mmID×15cm）を2本用い、溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）を用いて測定できる。また、条件としては、試料濃度を0.5質量%、流速を0.6ml/min、サンプル注入量を10μl（マイクロリットル）、測定温度を40℃とし、示差屈折計（RI）検出器を用いて行なうことができる。

検量線は、東ソー社「polystyrene標準試料TSK standard」：「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製されたものを用いることができる。

[0032] 架橋剤としては、架橋性基を有するシリコンポリマーの架橋性基と反応する官能基を有するものであれば特に制限はないが、架橋密度の制御し易さの観点から、シロキサン化合物であることが好ましい。

架橋剤として具体的には、分子内に2つ以上のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物が好ましく、具体的には、ポリメチルヒドロシロキサン、メチルヒドロシロキサンとジメチルシロキサンとの共重合体、ポリメチルフェニルシロキサン又はポリメチルジフェニルシロキサンとポリメチルヒドロシロキサンとの共重合体等が挙げられる。

架橋剤としては、特に、メチルヒドロシロキサンとジメチルシロキサンとの共重合体が好ましい。

[0033] 架橋剤として好ましいシロキサン化合物の重量平均分子量としては、特に制限はないが、例えば、500～30000が挙げられ、10000～25000が好ましい。

シロキサン化合物の重量平均分子量は、架橋性基を有するシリコンポリマーの重量平均分子量の測定方法と同じ方法で測定される。

架橋剤は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0034] 架橋性基を有するシリコンポリマーと架橋剤との量比は、第1層に求められる引張応力及び引張破断伸度に応じて決定されればよい。

架橋性基を有するシリコンポリマーと架橋剤との量比は、例えば、質量比にて、架橋性基を有するシリコンポリマー：架橋剤＝7：3～9：1が好ましく、3：1～19：1が好ましく、4：1～19：1がより好ましく、17：3～9：1が更に好ましい。

[0035] 第1層に含まれるシリコンエラストマーは、上記のように、ヒドロシリ

ル化反応による架橋構造を有するものが好ましい。

ヒドロシリル化反応による架橋構造の存在は、第1層中の、ビニル基の有無、及び、金属触媒の有無の少なくとも一方（好ましくは両方）を確認することで推定することができる。

ヒドロシリル化反応による架橋構造を有するシリコーンエラストマー中には、通常、未反応のビニル基が残存する。そのため、第1層中に残存するビニル基の有無を確認することで、シリコーンエラストマー中のヒドロシリル化反応による架橋構造の存在が推定される。

また、ヒドロシリル化反応には、後述するように金属触媒が用いられることがある。そのため、第1層中の金属触媒の有無を確認することで、シリコーンエラストマー中のヒドロシリル化反応による架橋構造の存在が推定される。

[0036] ビニル基の有無は、第1層中に残存するビニル基を、核磁気共鳴分光法等を用いることで確認できる。核磁気共鳴分光法には、例えば、ブルカー社製 A V A N C E III H D 6 0 0 が用いられる。

また、金属触媒の有無は、蛍光X線分析法等により金属元素（プラチナ、チタン等）を分析することで確認できる。蛍光X線分析法には、例えば、（株）リガク製 P r i m u s II型 X R F が用いられる。

[0037] 第1層に後述するシリカ粒子が含まれない場合、シリコーンエラストマー（即ち、シリコーンポリマーの架橋物）の含有量は、第1層の全質量に対して、70質量%～100質量%が好ましく、75質量%～100質量%がより好ましく、80質量%～100質量%が更に好ましい。

第1層に後述するシリカ粒子が含まれる場合、シリコーンエラストマー（即ち、シリコーンポリマーの架橋物）の含有量は、第1層の全質量に対して、70質量%～93質量%が好ましく、75質量%～93質量%がより好ましく、80質量%～90質量%が更に好ましい。

[0038] （シリカ粒子）

第1層は、シリカ粒子を含んでいることが好ましい。

シリカ粒子を含むことで、第1層の引張応力及び引張破断伸度の制御がしやすくなる。ここで、第1層にシリカ粒子が含まれることの確認は以下のようにして行う。

即ち、第1層を溶解し、溶解液を透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察することで、シリカ粒子の有無を直接的に確認することができる。透過型電子顕微鏡としては、例えば、は日本電子（株）のJEM-1200EX型FE-TEMを用いればよく、測定の際の加速電圧は120kVとすればよい。

なお、第1層の溶解液は、第1層を、オルトギ酸メチル、メタノール性塩酸、及びトルエンの混合液に浸漬し、攪拌することで作製することができる。

[0039] シリカ粒子としては、特に制限はなく、ヒュームドシリカ及びコロイダルシリカのいずれであってもよく、また、結晶性であってもよいし、非晶性であってもよい。

特に、シリコン系溶剤への分散性、シリコンポリマーの架橋物への分散性、及び、塗布液粘度の安定性の観点から、ヒュームドシリカが好ましい。

また、シリカ粒子の形状としては、特に限定はなく、球状、板状、針状、数珠状、又はこれらの2種類以上が合体した形状が挙げられる。

[0040] シリカ粒子としては、第1層中への分散性の観点、平均一次粒径が3nm～500nmであることが好ましく、5nm～300nmであることがより好ましく、7nm～40nmであることが更に好ましい。

シリカ粒子の平均一次粒径は、第1層を透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察することによって測定される。より具体的には、シリカ粒子の平均一次粒径は、シリカ粒子の形状が球状又は断面楕円状の略球状である場合、第1層中に分散したシリカ粒子を透過型電子顕微鏡により観察し、得られた観察写真から300個以上の粒子について粒子の投影面積を測定し、投影面積から円相当径を求め、得られた円相当径をシリカ粒子の平均一次粒径とする。シリカ粒子の形状が、球状又は略球状ではない場合には、その他の方法

、例えば、動的光散乱法を用いて、シリカ粒子の平均一次粒子径を求める。

[0041] シリカ粒子のBET法による比表面積としては、第1層中への分散性の観点、第1層の力学物性の面内分布を少なくする観点、製造安定性の観点から、 $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

[0042] 第1層がシリカ粒子を含む場合、シリカ粒子の含有量としては、第1層の引張応力及び引張破断伸度を制御し易い観点から、第1層の全質量に対して、7質量%～30質量%が好ましく、7質量%～25質量%がより好ましく、10質量%～20質量%が更に好ましい。

[0043] (その他の成分)

第1層には、上述した、シリコーンエラストマー（即ち、シリコーンポリマーの架橋物）及びシリカ粒子以外にも、その他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、シリコーンエラストマー（即ち、シリコーンポリマーの架橋物）を得る際に用いられる、反応触媒等が挙げられる。その他の成分としては、更に、顔料などの着色剤等を用いてもよい。

[0044] なお、シリコーンエラストマーを得る際に用いられる反応触媒としては、シリコーンポリマーの三次元架橋物を得るための反応促進に寄与するものであればよい。特に、反応触媒としては、ヒドロシリル化反応を促進するための触媒であることが好ましい。

反応触媒としては、具体的には、金属触媒が挙げられ、特に、皮膚に対する刺激が低い観点から、プラチナ、チタン、金、銀等が挙げられる。

中でも、触媒としては、反応促進効率が高く、皮膚に対する刺激が低い観点から、チタン及びプラチナが好ましい。

プラチナ触媒としては、シリコーンポリマーの三次元架橋物を得るための反応促進に寄与する公知のプラチナ触媒（好ましくはプラチナ錯体）が適用できる。

[0045] 第1層の厚みとしては、貼付け時の重量感などの違和感を抑える観点、及

び、衣服等の外乱に対する剥がれ抑止の観点から、0.7 mm以下が好ましく、0.5 mm以下がより好ましく、0.1 mm以下が更に好ましい。

[0046] [第2層]

本開示の積層体は、既述の第1層と接触し且つ粘着性を示す第2層を有する。

第2層は、皮膚に貼付けられる層に該当することから、皮膚に対して粘着性を示す層であればよい。

ここで、「粘着性」とは、粘りつく性質であって、一時的な接着に用いられ、後に剥離することができる性質を示す。

[0047] (粘着剤)

第2層は、粘着剤を含む層であることが好ましい。

粘着剤としては、特に制限はなく、公知の粘着剤が用いられる。

粘着剤として具体的には、シリコーン系粘着剤、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ウレタン系粘着剤等が挙げられる。

中でも、皮膚への刺激が低い観点、及び、第1層との密着性の観点から、シリコーン系粘着剤が好ましい。

[0048] ・シリコーン系粘着剤

本開示におけるシリコーン系粘着剤は、シリコーンポリマーをベースポリマー（ポリマー成分のうちの主成分、すなわちポリマー成分全体の50質量%以上を占める成分）とする粘着剤を意味する。

シリコーン系粘着剤としては、特に制限はなく、公知のシリコーン系粘着剤が用いられる。

シリコーン系粘着剤として具体的には、付加反応型シリコーン系粘着剤、過酸化物硬化型シリコーン系粘着剤、縮合型シリコーン系粘着剤等が挙げられる。中でも、反応副生成物が発生しないという観点からは、ヒドロシリル化による付加反応型シリコーン系粘着剤が好ましい。

[0049] 特に、第1層との密着性の観点、及び製造適性の観点から、第1層と同様の、架橋性基を有するシリコーンポリマーと架橋剤とを含む付加反応型シリ

コーン系粘着剤であることが好ましい。

即ち、シリコーン系粘着剤としては、例えば、両主鎖末端にビニル基を有するポリジメチルシロキサンと、メチルヒドロシロキサンとジメチルシロキサンの共重合体と、を含むことが好ましい。

また、シリコーン系粘着剤は、反応触媒を含んでいてもよい。

更に、シリコーン系粘着剤は、必要に応じて、公知のシリコーン系粘着剤に含まれる各種添加剤を含んでいてもよい。

[0050] ・アクリル系粘着剤

本開示におけるアクリル系粘着剤は、アクリルポリマーをベースポリマーとする粘着剤を意味する。

アクリル系粘着剤としては、特に制限はなく、公知のアクリル系粘着剤が用いられる。

アクリル系粘着剤に含まれるアクリルポリマーとしては、具体的には、アクリル酸エステル化合物の単独重合体、又はアクリル酸エステル化合物とその他の単量体との共重合体が挙げられる。

アクリル酸エステル化合物の例には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。その他の単量体の例には、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、メチロールアクリルアミド、無水マレイン酸等が挙げられる。

アクリルポリマーは架橋構造を有していてもよい。

[0051] アクリル系粘着剤は、粘着性を高める観点から、アクリルポリマーの他に、粘着性付与剤を含んでいてもよい。

粘着性付与剤としては、ロジン系粘着性付与樹脂、テルペン系粘着性付与樹脂、炭化水素系粘着性付与樹脂、エポキシ系粘着性付与樹脂、ポリアミド

系粘着性付与樹脂、エラストマー系粘着性付与樹脂、フェノール系粘着性付与樹脂、ケトン系粘着性付与樹脂等が挙げられる。

アクリル系粘着剤は、アクリルポリマー及び粘着性付与剤の他に、必要に応じて、公知のアクリル系粘着剤に含まれる各種添加剤を含んでいてもよい。

[0052] ・ ゴム系粘着剤

本開示におけるゴム系粘着剤は、ゴムをベースポリマーとする粘着剤を意味する。

ゴムは、特に制限されず、天然ゴム（変性天然ゴムを含む）であってもよいし、合成ゴムであってもよい。

合成ゴムとしては、ABA型又はAB型のブロック共重合体（Aは熱可塑性ブロックを示し、Bはラバブロックを示す。スチレン-イソプレンスチレン共重合体（SIS）、スチレン-ブタジエンスチレン共重合体（SBS）等が挙げられる）が挙げられる。ゴムは、天然ゴムと合成ゴムとを組み合わせたものであってもよい。

[0053] ゴム系粘着剤は、粘着性を高める観点から、ゴムの他に、粘着性付与剤を含んでいてもよい。

粘着性付与剤としては、アクリル系粘着剤に用いられる各種の粘着性付与樹脂が挙げられる。

ゴム系粘着剤は、ゴム及び粘着性付与剤の他に、必要に応じて、公知のゴム系粘着剤に含まれる各種添加剤を含んでいてもよい。

[0054] （その他の成分）

第2層は、粘着剤に加えて、その他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、皮膚貼付け用積層体の用途に応じて、適宜、決定されればよい。

例えば、皮膚貼付け用積層体が、経皮製剤として用いられる場合、第2層は、薬剤及び薬剤を保持及び放出するための添加剤を含有することが好ましい。

薬剤としては、経皮製剤に適用しうる公知の薬剤が用いられる。また、薬剤を保持及び放出するための添加剤としては、使用実績の観点から、例えば、乳酸、グリコール酸、ステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸イソプロピル、レーメントール、エタノール、プロピレングリコール等が挙げられる。

[0055] 第2層の厚みとしては、皮膚への粘着性が発現する観点から、 $5\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0056] [第1支持体及び第2支持体]

本開示の積層体は、第1層の第2層と接する面とは反対の面側に接する第1支持体と、第2層の第1層と接する面とは反対の面側に接する第2支持体と、を有していてもよい。

第1支持体及び第2支持体は、皮膚への貼付け時には剥離される仮支持体である。

[0057] 第1支持体及び第2支持体として特に制限はなく、樹脂フィルムが用いられることが好ましい。

また、第1支持体と第2支持体とは同じであってもよいし、異なってもよい。

樹脂フィルムとしては、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポリウレタン、シリコン、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリスチレン等の樹脂フィルムが挙げられる。

中でも、樹脂フィルムとしては、ロールトゥロール方式への適用時のハンドリング性に優れる観点、及び、熱安定性の観点から、ポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

[0058] 第1支持体及び第2支持体の厚みは、特に制限はないが、ロールトゥロール方式への適用時のハンドリング性に優れる点、及び、剥離しやすさの観点から、 $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $20\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ がより好ま

しく、 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0059] 第1支持体及び第2支持体は、上記の通り、皮膚への貼付け時には剥離されるため、第1支持体と第1層との間、及び第2支持体と第2層との間に剥離性を有することが好ましい。

そのため、第1支持体の第1層側及び第2支持体の第2層側の少なくとも一方は、必要に応じて、シリコン層を有する、又は、シリコンにより表面処理されていることが好ましい。

シリコン層は、シリコンポリマーを含む層であればよく、分子内にフッ素原子又はフッ素原子を含む置換基を有するフロロシリコンポリマーを含む層（以下、フロロシリコン層ともいう）であることが好ましい。

フロロシリコンポリマー中のフッ素原子量を調整することで、第1層及び第2層との剥離性を制御することができる。

また、シリコンによる表面処理には、例えば、溶液の塗布乾燥法を用いた液相製膜等を用いた表面処理が挙げられる。

また、第1支持体及び第2支持体に剥離性を付与する方法としては、例えば、フッ素含有化合物による表面処理を用いてもよい。具体的には、フッ素含有化合物による表面処理には、スパッタリング、蒸着等の気相製膜等を用いた表面処理が適用される。

第1支持体及び第2支持体としては、市販品を用いてもよい。

市販品としては、例えば、フジコー社製のシリコン層を片面又は両面に備える剥離フィルム（例えば、フロロシリコン剥離フィルム等）が挙げられる。

[0060] <皮膚貼付け用積層体の製造方法>

本開示の皮膚貼付け用積層体は、以下の方法（即ち、本開示の皮膚貼付け用積層体の製造方法）で製造されることが好ましい。

即ち、本開示の皮膚貼付け用積層体の製造方法は、シリコンエラストマーを含む第1層を形成する工程Aと、粘着性を有する第2層を形成する工程Bと、を有し、第1層と第2層との積層物の40%伸長時の引張応力が0.

8 MPa以下であり、且つ、総厚みが1 mm以下である、皮膚貼付け用積層体の製造方法（以下、積層体の製造方法ともいう）である。

[0061] [工程A]

工程Aでは、シリコンエラストマーを含む第1層を形成する。第1層を形成する方法に制限はないが、以下の工程であることが好ましい。

即ち、工程Aは、第1支持体上に、架橋性基を有するシリコンポリマー、架橋剤、及び溶剤を含む塗布液（以下、塗布液L1ともいう）を塗布及び乾燥させて、第1層を形成する工程Aであることが好ましい。

また、工程Aは、第1支持体上に、架橋性基を有するシリコンポリマー、架橋剤、シリカ粒子、及びシリコン系溶剤を含む塗布液（以下、塗布液L2ともいう）を塗布及び乾燥させて、第1層を形成する工程であることが好ましい。

つまり、工程Aは、第1支持体上に塗布液L1又はL2を塗布及び乾燥させて形成されることが好ましい。

なお、本開示の積層体の製造方法は、連続搬送される第1支持体を用い、ロールトゥロール方式にて工程A及び後述する工程Bが行われることが好ましい。

[0062] (塗布液L1及びL2)

塗布液L1及びL2に含まれる、架橋性基を有するシリコンポリマー、架橋剤、及びシリカ粒子としては、いずれも、第1層の欄で説明したこれらの成分が挙げられ、好ましい態様も同様である。

塗布液L1及びL2に含まれる溶剤としては、架橋性基を有するシリコンポリマーの良溶媒であることが好ましい。架橋性基を有するシリコンポリマーの良溶媒としては、シリコン系溶剤の他、酢酸エチル、ヘプタン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等が挙げられる。塗布液L1及びL2に含まれる溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、塗布液L1及びL2に含まれる溶剤としては、シリコン系溶剤が好ましい。

塗布液L 1 及び塗布液L 2 に含まれるシリコン系溶剤としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロテトラシロキサン（シクロペンタシロキサンともいう）等の環状シロキサンが好ましい。

塗布液L 1 及び塗布液L 2 は、それぞれ、第1層の欄で説明したその他の成分を含んでいてもよい。

更に、塗布液L 1 及び塗布液L 2 は、シリコンエラストマーを得る反応に用いられる、反応遅延剤、反応禁止剤等を含んでいてもよい。

反応遅延剤又は反応禁止剤としては、第1層中に残存しにくい成分であることが好ましく、揮発性（例えば、沸点が100℃以下）の化合物であることが好ましく、塗布液L 1 及び塗布液L 2 に含まれる溶剤（例えば、環状シロキサン等のシリコン系溶剤）の沸点よりも低い沸点を有する化合物であることがより好ましい。反応遅延剤又は反応禁止剤としては具体的には、例えば、アセチレンアルコール類（例えば、2-メチル-3-ブチン-2-オール、環状シロキサン類（例えば、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン）等が挙げられる。

[0063] 塗布液L 1 及び塗布液L 2 中の固形分量（溶剤を除く成分の総計）としては、塗布液の塗布しやすさ、塗布液の送液及び濾過のしやすさ等に応じて決定されればよく、10質量%～70質量%が好ましく、15質量%～65質量%がより好ましく、20質量%～50質量%が更に好ましい。

[0064] （第1支持体）

工程Aに用いられる第1支持体は、既述の第1支持体が挙げられ、好ましい態様も同様である。

即ち、工程Aに用いられる第1支持体は、第1層との剥離性を高める観点から、第1層側の面にシリコン層を有することが好ましい。

[0065] （塗布及び乾燥）

塗布液L 1 又は塗布液L 2 の塗布方法としては、公知の塗布方法を適用することができる。

塗布方法として具体的には、カーテンコーティング法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、印刷コーティング法、スプレーコーティング法、スロットコーティング法、ロールコーティング法、スライドコーティング法、ブレードコーティング法、グラビアコーティング法、ワイヤーバー法等が挙げられる。

中でも、特に、連続搬送される第1支持体を用い、ロールトゥロール方式にて工程Aを行う場合、塗布方法としては、スロットコーティング法が好ましい。

[0066] 工程Aに用いられる乾燥方法としては、公知の乾燥方法を適用することができる。

乾燥方法としては、具体的には、オープン、温風機、赤外線（IR）ヒーター等を用いる方法が挙げられる。温風機による乾燥においては、第1支持体の塗布液が塗布された面とは反対側の面から温風を当ててもよい。

乾燥条件としては、例えば、70℃～110℃の範囲で、10分～30分間が好ましい。

また、必要に応じて、乾燥後の第1層には、塗布液L1及び塗布液L2中に含まれる反応遅延剤、反応禁止剤等を除去するための加熱を行ってもよい。この加熱の際の加熱条件は、例えば、70℃～150℃の範囲で、30分～90分間が好ましい。

[0067] [工程B]

工程Bでは、粘着性を有する第2層を形成する。

工程Bは、例えば、後述する第2支持体上に第2層を形成する工程であってもよいし、工程Aにて形成された第1層上に第2層を形成する工程であってもよい。

工程Bが、第2支持体上に第2層を形成する工程である場合、形成された第2層上に工程Aにて第1層を形成し、本開示の積層体を製造してもよい。また、工程Bが、第2支持体上に第2層を形成する工程である場合、形成された第2層と工程Aにて第1支持体上に形成された第1層とを貼り合わせる

ことで、本開示の積層体を製造してもよい。

なお、本開示の積層体の製造方法では、製造適性の観点から、工程Bは、工程Aにて形成された第1層上に第2層を形成する工程であることが好ましい。

更に言えば、工程Bは、第1層上に、粘着剤を含む塗布液（以下、塗布液L3ともいう）を塗布及び乾燥させて、第2層を形成する工程であることが好ましい。

[0068] （塗布液L3）

塗布液L3に含まれる粘着剤としては、第2層の欄で説明した粘着剤が挙げられ、好ましい態様も同様である。

塗布液L3は、粘着剤と共に溶剤を含むことが好ましい。

塗布液L3に含まれる溶剤としては、粘着剤中のベースポリマーの良溶媒であることが好ましい。例えば、L3に含まれる粘着剤がシリコン系粘着剤の場合、溶剤としてはシリコン系溶剤を用いることが好ましい。シリコン系溶剤としては、塗布液L1及び塗布液L2に含まれるシリコン系溶剤が挙げられる。

[0069] 塗布液L3中の固形分量（溶剤を除く成分の総計）としては、塗布液の塗布しやすさ、塗布液の送液及び濾過のしやすさ等に応じて決定されればよく、10質量%～65質量%が好ましく、15質量%～60質量%がより好ましく、25質量%～55質量%が更に好ましい。

[0070] （塗布及び乾燥）

工程Bに用いられる塗布方法及び乾燥方法としては、工程Aにおける塗布方法及び乾燥方法が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0071] [工程A1及び工程A2]

本開示の積層体の製造方法は、製造効率等の観点から、搬送される第1支持体を用い、ロールトゥロール方式にて工程A及び工程Bが行われることが好ましい。

そこで、第1層の保護のため、工程Aと工程Bとの間に、以下に示す工程

A 1 及び工程 A 2 を行うことが好ましい。

例えば、連続搬送される第 1 支持体を用い、ロールトゥロール方式にて工程 A を行う場合、工程 A 後であって工程 B 前に、第 1 層を有する第 1 支持体を巻き取る場合がある。この巻き取りにて第 1 層が第 1 支持体の裏面（即ち、第 1 層が形成される面とは反対の面）に接することで、第 1 層に傷ができてしまうことがある。そのため、工程 A と工程 B との間では、以下に示す工程 A 1 及び工程 A 2 を行い、第 1 層の表面を保護することが好ましい。

[0072] (工程 A 1)

工程 A 1 では、工程 A にて形成された第 1 層の表面に保護フィルムを貼り合わせる。

保護フィルムとしては、少なくとも、第 1 層と接する面に第 1 層に対する剥離性を有することが好ましい。

保護フィルムとして具体的には、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂）フィルム（市販品であれば、例えば、（株）サンエー化研社の PAC 3 等の PAC シリーズ）、ポリオレフィンフィルム（市販品であれば、例えば、東レ（株）の表面保護フィルム、トレテック（登録商標）シリーズ）等が挙げられる。

保護フィルムの貼り合わせ方法としては、ロールラミネート法等の公知のフィルムの貼り合わせ方法を適用することができる。

[0073] (工程 A 2)

工程 A 2 では、工程 A 1 で貼り合わされた保護フィルムを第 1 層の表面から剥離する。

保護フィルムの剥離方法としては、公知のフィルムの剥離方法又は除去方法を適用することができる。

[0074] [工程 A 3]

第 1 層と第 2 層との密着性を高めるため、工程 A と工程 B との間に、工程 A にて形成された第 1 層の表面を親水化処理する工程 A 3 を行うことが好ましい。

工程A3で行われる第1層の表面に対する親水化処理は、コロナ処理又はプラズマ処理が挙げられ、特に、生産性の観点、及び、装置メンテナンスの観点から、コロナ処理であることが好ましい。

コロナ処理に用いられるコロナ処理装置としては、特に制限はなく、例えば、vetaphone社製、Softal社製等のロールトゥロール方式で処理可能なコロナ処理装置の他、春日電機（株）のTEC-4AXが挙げられる。

また、親水化処理の条件としては、例えば、以下に示す接触角となるように適宜決定すればよい。

[0075] 工程A3にて親水化処理された第1層の表面は、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPともいう）との接触角が60度以下であることが好ましく、50度以下であることがより好ましい。

第1層の表面とNMPとの接触角の測定には、接触角計（例えば、協和界面科学（株）のDMO-701）が用いられる。また、接触角の測定は、25℃で行う。

[0076] [工程C]

第2層の保護のため、工程Bにて第2層が形成された後、第2層上に第2支持体を貼り合わせる工程Cを有することが好ましい。

第2支持体の貼り合わせ方法としては、公知のフィルムの貼り合わせ方法を適用することができる。

[0077] (第2支持体)

工程Cに用いられる第2支持体は、既述の第2支持体が挙げられ、好ましい態様も同様である。

即ち、工程Cに用いられる第2支持体は、第2層との剥離性を高める観点から、第2層側の面にシリコン層を有することが好ましい。

[0078] 以上のようにして、本開示の積層体を製造することができる。

[0079] <積層体の用途>

本開示の積層体の用途は、適用対象者の皮膚に貼付ける用途であれば、特に制限はない。

特に、本開示の積層体は、違和感なく貼付けられ、皮膚の動きに追従し、且つ、皮膚からの放出される水蒸気の透過性に優れるため、長時間貼付ける用途であることが、本開示の積層体の効果が発揮されやすい。

具体的には、本開示の積層体は、生体モニタリングデバイス、表示素子、創傷被覆材、経皮製剤、又は化粧品に用いることが好ましい。

生体モニタリングデバイスとしては、適用対象者の皮膚に貼付けることで、適用対象者の生体情報（例えば、皮膚の温度、血圧、血中酸素濃度、心拍数、脈拍数、紫外線量、活動量、心電モニター、汗のpH等）を測定するウェアラブルデバイスが挙げられる。本開示の積層体は、生体モニタリングデバイスの一部である皮膚への貼付け箇所に適用できる。

表示素子としては、例えば、表示機能（例えば、有機ELディスプレイ等）を有しており、適用対象者の皮膚に貼付けて、適用対象者の皮膚に貼付けることで、適用対象者の生体情報（上記と同様のもの）、その他の情報（例えば、モバイル端末の情報等）を表示するウェアラブルデバイスが挙げられる。本開示の積層体は、表示素子の一部である皮膚への貼付け箇所に適用できる。

創傷被覆材としては、ドレッシング材とも呼ばれており、適用対象者の皮膚に貼付けることで、皮膚の創傷、熱傷等を覆うために用いられる積層体である。本開示の積層体は、創傷被覆材そのものとして用いてもよいし、創傷被覆材の一部である皮膚への貼付け箇所に適用してもよい。

経皮製剤は、適用対象者の皮膚に貼付けることで、経皮製剤中に含まれる薬剤を経皮吸収させるために用いられる積層体である。本開示の積層体は、第2層中に薬剤を含ませて、経皮製剤そのものとして用いることが好ましい。

本開示に積層体は、適用対象者の皮膚に貼付け、例えば、皮膚を美化する化粧品として用いてもよい。具体的には、本開示の積層体は、皮膚にある傷、シミ、入れ墨等を隠す目的の化粧品として用いられてもよいし、皮膚のしわを埋める又は伸ばす目的の化粧品として用いられてもよい。

[0080] <積層体の使用方法>

本開示の積層体は、適用対象者の皮膚に貼付けて使用されるが、その貼付け箇所は、特に制限はない。また、本開示の積層体は、粘着性が発現できる箇所であれば、例えば、爪など貼付けてもよいし、皮膚と爪との両方に跨って貼付けてもよい。

特に、本開示の積層体は、違和感なく貼付けられ、皮膚の動きに追従することから、膝、肘、指等の関節部位へと貼付けることができる。

本開示の積層体は、皮膚からの放出される水蒸気の透過性にも優れるため、貼付け時間が、例えば、48時間以上であってもよい。

実施例

[0081] 以下、皮膚貼付け用積層体について、実施例を挙げて詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に何ら限定されない。

[0082] [実施例1～13及び比較例3～4]

(第1層の形成)

—塗布液の調製—

バイアルに、シリカ粒子 (Alfa社製、Silicon(IV) oxide, amorphous fume d, surface treated, BET法による比表面積: $205 \text{ m}^2/\text{g} \sim 245 \text{ m}^2/\text{g}$, CAS 7631-86-9)、シクロペンタシロキサン (信越化学工業(株)製、KF-995)、及び、両主鎖末端にビニル基を有するポリジメチルシロキサン (V-PDMSと略記、Aldrich社製、Poly(dimethylsiloxane), vinyl terminated, 重量平均分子量 $\sim 25,000$ 、粘度 $850-1,150 \text{ cSt}$) を入れて、シリカ粒子の粉末が溶解するまで攪拌を行う。

シリカ粒子の粉末の溶解性を目視で確認した後、金属触媒 (Pt触媒と略記、白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体溶液 (Aldrich社製)) を塗布液の総質量に対して 500 ppm となる量で添加して、30分間攪拌を行う。

次いで、メチルヒドロシロキサンとジメチルシロキサンとの共重合体 (H-PDMSと略記、Aldrich社製、Poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosi

loxane), trimethylsilyl terminated, 数平均分子量 $\sim 13,000$ 、methylhydrosiloxane 3 \sim 4mol%) を添加し、攪拌することで、第1層形成用の塗布液とした。

なお、第1層形成用の塗布液中のシリカ粒子、V-PDMS、及びH-PDMSの含有量は、下記表1及び表2にまとめた。

また、第1層形成用の塗布液は、シリカ粒子、V-PDMS、及びH-PDMSからなる固形分が65質量%となるよう、シクロペンタシロキサンにて希釈されている。

[0083] -塗布液の塗布及び乾燥-

第1支持体として、PETフィルム表面にフロロシリコーン層を有する剥離フィルム(フジコー社製、型番K1、厚み50 μ m)を準備した。

第1支持体のフロロシリコーン層上に、所望の膜厚を得るために適切な塗布量となるように厚みを調整して、第1層形成用の塗布液の塗布を行った。

なお、塗布液の塗布は、メチルヒドロシロキサンとジメチルシロキサンとの共重合体を添加してから2分後に行った。

塗布後、90 $^{\circ}$ Cの送風乾燥機の中で1時間乾燥処理することで、シクロペンタシロキサンを除去して、第1層を形成した。

[0084] (第1層の親水化処理)

続いて、第1層の表面をコロナ処理し、表面を親水化した。コロナ処理装置としては、春日電機(株)製のTEC-4AXを使用した。コロナ処理条件は0.74J/cm²で処理を行った。

コロナ処理後の第1層の表面とNMPとの接触角は、各例のすべてにおいて60度以下であった。なお、コロナ処理後の第1層の表面とNMPとの接触角は、既述の方法で測定した。

[0085] (第2層の形成：シリコーン系粘着剤による第2層の形成)

シリコーン系粘着剤(ダウコーニング社製、BioPSA 7-4202)を酢酸エチルで希釈して、第2層形成用の塗布液とした。

なお、第2層形成用の塗布液中の各成分の含有量は、下記表1及び表2に

まとめた。

第1層上に、第2層形成用の塗布液を、所望の膜厚を得るために適切な塗布量となるように厚みを調整して塗布し、その後、90℃の送風乾燥機の中で1時間乾燥処理することで、酢酸エチルを除去して、第2層を形成した。

[0086] (第2支持体の貼り合わせ)

第2層上に、PETフィルム表面にフロロシリコン層を有する剥離フィルム(フジコー社製、型番K1、厚み50μm)を貼り合わせ、積層体を得た。

[0087] [実施例14]

第2層の形成を、以下のように変えた以外は、実施例1~13と同様にして、実施例14の積層体を得た。

[0088] (第2層の形成：ゴム系粘着剤による第2層の形成)

熱可塑性エラストマーであるスチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体(JSR(株)のSIS5002(商品名))50質量部、及び、粘着性付与剤として脂環族飽和炭化水素樹脂であるアルコン(登録商標)P-100(荒川化学工業(株)製)50質量部を容器に入れ、シクロヘキサン(富士フィルム和光純薬(株)製)及び酢酸エチル(富士フィルム和光純薬(株)製)の混合溶媒(50質量%/50質量%)に溶解して、ゴム系粘着剤を用いた第2層形成用の塗布液を調製した。

なお、ゴム系粘着剤の調製に際しては、熱可塑性エラストマーと粘着性付与剤との総量がゴム系粘着剤の全質量に対して15質量%となる量で、上記の混合溶媒に溶解し、十分に攪拌を行った。

第1層上に、第2層形成用の塗布液を所望の膜厚を得るために適切な塗布量となるように厚みを調整して塗布し、その後、90℃の送風乾燥機の中で1時間乾燥処理することで、上記の混合溶剤を除去して、第2層を形成した。

[0089] [実施例15]

第2層の形成を、以下のように変えた以外は、実施例1~13と同様にし

て、実施例 15 の積層体を得た。

[0090] (第 2 層の形成：アクリル系粘着剤による第 2 層の形成)

アクリル系粘着剤として、ヘンケル社の DURO-TAK 87-4287：アクリル酸 2-エチルヘキシル・酢酸ビニル・アクリル酸 2-ヒドロキシエチルコポリマー（架橋剤を含まず、水酸基を有し、且つカルボキシル基を有さないアクリル系粘着剤）を、粘着剤固形分の濃度が 20 質量%になるように酢酸エチル（富士フィルム和光純薬（株）製）に溶解し、十分に攪拌を行い、第 2 層形成用の塗布液を調製した。

第 1 層上に、第 2 層形成用の塗布液を所望の膜厚を得るために適切な塗布量となるように厚みを調整して塗布し、その後、90℃の送風乾燥機の中で 1 時間乾燥処理することで、酢酸エチルを除去して、第 2 層を形成した。

[0091] [比較例 1～2]

比較例 1 として、テガダーム（登録商標、スリーエムジャパン（株）、1621、10cm×12cm）を用いた。

比較例 2 として、CICA-CARE（登録商標、スミス・アンド・ネフュー社、6cm×12cm、製品番号 66250704）を用いた。

表 2 中、「第 1 層と第 2 層との総厚み」の欄に記載の数値は、比較例 1 は、テガダームから剥離フィルムをはがした後の厚みであり、比較例 2 は、CICA-CARE そのものの厚みである。

[0092]

[表1]

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
第1層	シリカ粒子 [質量%]	13.3	13.3	13.3	0.0	0.0	0.0	18.9	23.5	13.2	13.0	
	V-PDMS [質量%]	74.2	74.2	74.2	85.6	85.6	85.6	69.4	65.5	73.5	72.4	
	H-PDMS [質量%]	12.5	12.5	12.5	14.4	14.4	14.4	11.7	11.0	13.3	14.6	
	シリカ粒子+ V-PDMS+H-PDMS	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
第2層	粘着剤 [質量%]	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
	溶剤 [質量%]	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
第1層の厚み [mm]		0.10	0.15	0.42	0.10	0.52	0.78	0.02	0.01	0.01	0.02	
第1層と第2層との総厚み[mm]		0.12	0.20	0.55	0.11	0.66	0.91	0.03	0.02	0.02	0.03	
10%伸長時の 引張応力[MPa]	n=1	0.08	0.06	0.04	0.01	0.01	0.01	0.10	0.10	0.03	0.12	
	n=2	0.09	0.08	0.05	0.01	0.01	0.01	0.13	0.18	0.04	0.05	
	n=3	0.09	0.08	0.05	0.01	0.01	0.01	0.05	0.18	0.03	0.05	
	平均	0.09	0.07	0.05	0.01	0.01	0.01	0.09	0.16	0.03	0.07	
40%伸長時の 引張応力[MPa]	n=1	0.14	0.13	0.13	0.03	0.02	0.03	0.19	0.22	0.10	0.11	
	n=2	0.15	0.15	0.13	0.03	0.02	0.02	0.25	0.36	0.08	0.11	
	n=3	0.15	0.14	0.13	0.03	0.02	0.03	0.13	0.32	0.09	0.21	
	平均	0.15	0.14	0.13	0.03	0.02	0.03	0.19	0.30	0.09	0.15	
引張破断伸度 [%]	n=1	538	100	181	325	306	269	206	138	250	294	
	n=2	275	219	225	250	356	225	350	300	275	338	
	n=3	544	356	218	244	269	250	400	244	369	306	
	平均	452	225	208	273	310	248	319	227	298	313	
評価	追従性	Aさん	5	5	5	5	5	5	3	5	5	3
		Bさん	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Cさん	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5
		平均 a	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.3	4.3	5.0	4.3
	違和感	Aさん	5	3	3	5	5	3	5	5	5	5
		Bさん	5	5	5	5	3	3	5	5	5	5
		Cさん	3	5	5	3	5	5	5	5	5	5
		平均 b	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	3.7	5.0	5.0	5.0	5.0
	合計 (平均 a + 平均 b)		9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	8.7	9.3	9.3	10.0	9.3
	水蒸気透過性 (蒸れ)	Aさん	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Bさん	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Cさん	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		平均 c	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

[0093]

[表2]

		実施例					比較例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1	2	3	4	
第1層	シリカ粒子 [質量%]	18.4	7.3	10.7	18.9	18.9	テガ タ- A	CICA- CARE	13.3	0.0	
	V-PDMS [質量%]	68.4	82.5	79.5	69.4	69.4			74.2	85.6	
	H-PDMS [質量%]	13.2	10.2	9.8	11.7	11.7			12.5	14.4	
	シリカ粒子+ V-PDMS+H-PDMS	100.0	100.0	100.1	100.0	100.0			100.0	100.0	
第2層	粘着剤 [質量%]	40.0	40.0	40.0	15.0	20.0			40.0	40.0	
	溶剤 [質量%]	60.0	60.0	60.0	85.0	80.0			60.0	60.0	
第1層の厚み [mm]		0.005	0.40	0.45	0.10	0.05	-	-	1.00	1.52	
第1層と第2層との総厚み[mm]		0.01	0.45	0.48	0.12	0.07	(0.1)	(2)	1.30	1.78	
10%伸長時の 引張応力[MPa]	n=1	0.21	0.01	0.01	0.11	0.07	0.45	0.01	0.03	0.02	
	n=2	0.39	0.01	0.01	0.09	0.09	0.40	0.01	0.06	0.01	
	n=3	0.39	0.01	0.01	0.08	0.09	0.43	0.01	0.05	0.02	
	平均	0.33	0.01	0.01	0.09	0.08	0.43	0.01	0.05	0.02	
40%伸長時の 引張応力[MPa]	n=1	0.70	0.01	0.02	0.21	0.31	0.92	0.01	0.15	0.06	
	n=2	0.68	0.01	0.02	0.31	0.17	0.88	0.03	0.17	0.02	
	n=3	0.72	0.01	0.02	0.32	0.22	0.85	0.03	0.16	0.12	
	平均	0.70	0.01	0.02	0.28	0.23	0.88	0.03	0.16	0.07	
引張破断伸度 [%]	n=1	300	263	419	216	322	756	342	247	302	
	n=2	350	506	225	299	214	521	242	251	285	
	n=3	275	305	253	318	290	729	197	255	236	
	平均	308	358	299	278	275	669	260	251	274	
評価	追従性	Aさん	5	5	5	5	5	1	5	5	5
		Bさん	3	5	5	5	5	1	5	5	5
		Cさん	3	5	5	5	5	1	3	5	5
		平均 a	3.7	5.0	5.0	5.0	5.0	1.0	4.3	5.0	5.0
	違和感	Aさん	5	5	5	5	5	3	1	3	1
		Bさん	5	5	5	5	5	3	1	1	1
		Cさん	5	3	3	5	5	3	1	1	1
		平均 b	5.0	4.3	4.3	5.0	5.0	3.0	1.0	1.7	1.0
	合計 (平均 a+平均 b)		8.7	9.3	9.3	10.0	10.0	4.0	5.3	6.7	6.0
	水蒸気透過性 (蒸れ)	Aさん	5	5	5	5	5	3	5	5	5
		Bさん	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Cさん	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		平均 c	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.3	5.0	5.0	5.0

[0094] [10%伸長時の引張応力、40%伸長時の引張応力、及び引張破断伸度の測定]

各例における、第1層及び第2層からなる積層物の、10%伸長時の引張

応力、40%伸長時の引張応力、及び引張破断伸度を、既述の方法で測定した。

なお、比較例1はテガダームについては粘着層に貼付けてある剥離フィルムを外して幅20mmチャック間距離40mmになるように試験片を切り出して、また、比較例2はCICA-CAREについては幅20mmチャック間距離40mmになるように試験片を切り出して、40%伸長時の引張応力及び引張破断伸度を、既述の方法で測定した

測定結果を表1及び表2に示す。

[0095] [追従性の評価]

3人のテストターの右手の手の甲に、各例における積層体を20mm×40mmに切り出してから、第1支持体及び第2支持体を剥離し、第1層及び第2層からなる積層物を貼付けた。なお、比較例1はテガダームについては粘着層に貼付けてある剥離フィルムを外して20mm×40mmに切り出して、3人のテストターの右手の手の甲に貼付けた。また、比較例2はCICA-CAREについて20mm×40mmに切り出して、3人のテストターの右手の手の甲に貼付けた。

3人のテストターに、積層物の貼付けた箇所を動かしてもらい、皮膚に感じるつっぱり感を以下の3段階で評価してもらった。3人のテストターの評価点を平均し、これを追従性の評価結果とした。

—つっぱり感の評価指標と評価点—

- ・つっぱり感を強く感じる : 1点
- ・つっぱり感を僅かに感じる : 3点
- ・つっぱり感を全く感じない : 5点

[0096] [違和感の評価]

3人のテストターの右手の手の甲に、各例における積層体を20mm×40mmに切り出してから、第1支持体及び第2支持体を剥離し、第1層及び第2層からなる積層物を貼付けた。なお、比較例1はテガダームについては粘着層に貼付けてある剥離フィルムを外して20mm×40mmに切り出して

、3人のテストターの右手の手の甲に貼付けた。また、比較例2はC I C A - C A R Eについて20mm×40mmに切り出して、3人のテストターの右手の手の甲に貼付けた。

3人のテストターに、積層物の貼付けた箇所について、重さ及び異物感（即ち、皮膚に異物が載っている感じ）を以下の3段階で評価してもらった。3人のテストターの評価点を平均し、これを異物感の評価結果とした。

－重さ及び異物感の評価指標と評価点－

- ・重さ及び異物感の少なくとも一方を強く感じる : 1点
- ・重さ及び異物感の少なくとも一方を僅かに感じる : 3点
- ・重さ及び異物感の少なくとも一方を全く感じない : 5点

[0097] [水蒸気透過性の評価]

3人のテストターの上腕の内側部に、各例における積層体を20mm×40mmに切り出してから、第1支持体及び第2支持体を剥離し、第1層及び第2層からなる積層物を貼付けた。なお、比較例1はテガダームについては粘着層に貼付けてある剥離フィルムを外して20mm×40mmに切り出して、3人のテストターの上腕の内側部に貼付けた。また、比較例2はC I C A - C A R Eについて20mm×40mmに切り出して、3人のテストターの上腕の内側部に貼付けた。

3人のテストターに、積層物の貼付けた箇所について、24時間貼付した場合の蒸れを以下の3段階で評価してもらった。3人のテストターの評価点を平均し、これを水蒸気透過性の評価結果とした。

－蒸れの評価指標と評価点－

- ・蒸れを強く感じる : 1点
- ・蒸れを僅かに感じる : 3点
- ・蒸れを全く感じない : 5点

[0098] 表1～表2の結果より、実施例の積層体は、皮膚に貼付けた際に、いずれも、追従性に優れ、違和感もなく、更に、水蒸気透過性にも優れることが分かった。

[0099] 2019年2月28日に出願された日本出願特願2019-036430の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] シリコンエラストマーを含む第1層と、第1層と接触し且つ粘着性を示す第2層と、を有し、
第1層と第2層との積層物は、40%伸長時の引張応力が0.8MPa以下であり、且つ、総厚みが1mm以下である、
皮膚貼付け用積層体。
- [請求項2] 第1層と第2層との積層物の引張破断伸度が100%以上である、
請求項1に記載の皮膚貼付け用積層体。
- [請求項3] 第1層がシリカ粒子を含む、請求項1又は請求項2に記載の皮膚貼付け用積層体。
- [請求項4] シリカ粒子の含有量が第1層の全質量に対して7質量%~30質量%である、請求項3に記載の皮膚貼付け用積層体。
- [請求項5] シリコンエラストマーがヒドロシリル化反応による架橋構造を有する、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の皮膚貼付け用積層体。
- [請求項6] 第1層の第2層と接する面とは反対の面側に接する第1支持体と、第2層の第1層と接する面とは反対の面側に接する第2支持体と、を更に有する、請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の皮膚貼付け用積層体。
- [請求項7] 第1支持体の第1層側の面及び第2支持体の第2層側の面の少なくとも一方がシリコン層を有する又はシリコンにより表面処理されている、請求項6に記載の皮膚貼付け用積層体。
- [請求項8] 生体モニタリングデバイス、表示素子、創傷被覆材、経皮製剤、又は化粧品に用いる、請求項1~請求項7のいずれか1項に記載の皮膚貼付け用積層体。
- [請求項9] シリコンエラストマーを含む第1層を形成する工程Aと、
粘着性を有する第2層を形成する工程Bと、
を有し、

第1層と第2層との積層物の40%伸長時の引張応力が0.8MPa以下であり、且つ、総厚みが1mm以下である、皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項10] 工程Aが、第1支持体上に、架橋性基を有するシリコンポリマー、架橋剤、及び溶剤を含む塗布液を塗布及び乾燥させて、第1層を形成する工程である、請求項9に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項11] 工程Aが、第1支持体上に、架橋性基を有するシリコンポリマー、架橋剤、シリカ粒子、及びシリコン系溶剤を含む塗布液を塗布及び乾燥させて、第1層を形成する工程である、請求項9に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項12] 工程Bが、第1層上に第2層を形成する工程である、請求項9～請求項11のいずれか1項に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項13] 連続搬送される第1支持体を用い、ロールトゥロール方式にて工程A及び工程Bが行われる、請求項9～請求項12のいずれか1項に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項14] 工程Aと工程Bとの間に、
工程Aにて形成された第1層の表面に保護フィルムを貼り合わせる工程A1、及び、貼り合された保護フィルムを第1層の表面から剥離する工程A2と、を更に含む、請求項9～請求項13のいずれか1項に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項15] 工程Aと工程Bとの間に、工程Aにて形成された第1層の表面を親水化处理する工程A3を更に含む、請求項9～請求項14のいずれか1項に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項16] 工程A3にて親水化处理された第1層の表面は、N-メチル-2-ピロリドンとの接触角が60度以下である、請求項15に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

[請求項17] 工程B後、第2層上に第2支持体と貼り合わせる工程Cを更に有す

る、請求項 9～請求項 16 のいずれか 1 項に記載の皮膚貼付け用積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 25/20(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 9/70(2006.01)i; A61F 13/02(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i; A61K 8/89(2006.01)i; A61K 8/891(2006.01)i; A61K 47/04(2006.01)i; A61K 47/34(2017.01)i

FI: A61F13/02 310D; A61F13/02 310J; A61K9/70 401; A61K47/34; A61K47/04; A61K8/891; A61K8/89; A61K8/25; A61K8/02; A61Q19/00; B32B25/20

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)

B32B25/20; A61Q19/00; A61K9/70; A61F13/02; A61K8/02; A61K8/25; A61K8/89; A61K8/891; A61K47/04; A61K47/34

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

Published 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 2000-217858 A (NITTO DENKO CORP.) 08.08.2000 (2000-08-08) paragraphs [0022]-[0025], [0035]-[0041], [0049], [0057]	1-4, 8-9
Y	paragraphs [0022]-[0025], [0035]-[0041], [0049], [0057]	5-7, 10-17
Y	JP 2008-525557 A (RHODIA CHIMIE) 17.07.2008 (2008-07-17) paragraph [0010]	5, 10-12, 17
Y	JP 2016-529206 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 23.09.2016 (2016-09-23) paragraph [0002]	5, 10-12, 17
Y	JP 2018-201751 A (GRAND BLEU CO., LTD.) 27.12.2018 (2018-12-27) paragraph [0016]	6-7, 10-14, 17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 May 2020 (07.05.2020)	Date of mailing of the international search report 02 June 2020 (02.06.2020)
---------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008363

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 2017-506125 A (SWISS VX VENENTHERAPIE UND FORSHUNG GMBH) 02.03.2017 (2017-03-02) paragraph [0035]	6-7, 10-14, 17
Y	JP 2009-149844 A (WYETH) 09.07.2009 (2009-07-09) paragraph [0082]	7
Y	JP 2010-132350 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 17.06.2010 (2010-06-17) paragraphs [0057]-[0058]	14
Y	JP 2018-197213 A (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 13.12.2018 (2018-12-13) paragraph [0053]	15-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/008363

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2000-217858 A	08 Aug. 2000	US 6805961 B1 column 4, line 56 to column 5, line 63, column 7, lines 1-55, column 9, lines 1-7, column 10, lines 3-7 EP 1025864 A2	
JP 2008-525557 A	17 Jul. 2008	US 2011/0098400 A1 paragraph [0010] WO 2006/070085 A1 FR 2880029 A1 KR 10-2007-0089869 A CN 101111535 A	
JP 2016-529206 A	23 Sep. 2016	US 2014/0335032 A1 paragraph [0002] (Family: none)	
JP 2018-201751 A	27 Dec. 2018		
JP 2017-506125 A	02 Mar. 2017	US 2017/0065459 A1 paragraph [0038]	
JP 2009-149844 A	09 Jul. 2009	US 6177482 B1 column 11, lines 22- 25	
JP 2010-132350 A	17 Jun. 2010	US 2011/0192878 A1 paragraphs [0075]- [0076]	
JP 2018-197213 A	13 Dec. 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>B32B 25/20(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 9/70(2006.01)i; A61F 13/02(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i; A61K 8/89(2006.01)i; A61K 8/891(2006.01)i; A61K 47/04(2006.01)i; A61K 47/34(2017.01)i FI: A61F13/02 310D; A61F13/02 310J; A61K9/70 401; A61K47/34; A61K47/04; A61K8/891; A61K8/89; A61K8/25; A61K8/02; A61Q19/00; B32B25/20</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>B32B25/20; A61Q19/00; A61K9/70; A61F13/02; A61K8/02; A61K8/25; A61K8/89; A61K8/891; A61K47/04; A61K47/34</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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020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>			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										
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																			
<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>X</td> <td>JP 2000-217858 A（日東電工株式会社）08.08.2000（2000 - 08 - 08） 段落[0022]-[0025], [0035]- [0041], [0049], [0057]</td> <td>1-4, 8-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>段落[0022]-[0025], [0035]- [0041], [0049], [0057]</td> <td>5-7, 10-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-525557 A（ロディア・シミ）17.07.2008（2008 - 07 - 17） 段落[0010]</td> <td>5, 10-12, 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-529206 A（ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー）23.09.2016 （2016 - 09 - 23） 段落[0002]</td> <td>5, 10-12, 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-201751 A（株式会社グランプルー）27.12.2018（2018 - 12 - 27） 段落[0016]</td> <td>6-7, 10-14, 17</td> </tr> </tbody> </table>			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 2000-217858 A（日東電工株式会社）08.08.2000（2000 - 08 - 08） 段落[0022]-[0025], [0035]- [0041], [0049], [0057]	1-4, 8-9	Y	段落[0022]-[0025], [0035]- [0041], [0049], [0057]	5-7, 10-17	Y	JP 2008-525557 A（ロディア・シミ）17.07.2008（2008 - 07 - 17） 段落[0010]	5, 10-12, 17	Y	JP 2016-529206 A（ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー）23.09.2016 （2016 - 09 - 23） 段落[0002]	5, 10-12, 17	Y	JP 2018-201751 A（株式会社グランプルー）27.12.2018（2018 - 12 - 27） 段落[0016]	6-7, 10-14, 17
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 2000-217858 A（日東電工株式会社）08.08.2000（2000 - 08 - 08） 段落[0022]-[0025], [0035]- [0041], [0049], [0057]	1-4, 8-9																		
Y	段落[0022]-[0025], [0035]- [0041], [0049], [0057]	5-7, 10-17																		
Y	JP 2008-525557 A（ロディア・シミ）17.07.2008（2008 - 07 - 17） 段落[0010]	5, 10-12, 17																		
Y	JP 2016-529206 A（ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー）23.09.2016 （2016 - 09 - 23） 段落[0002]	5, 10-12, 17																		
Y	JP 2018-201751 A（株式会社グランプルー）27.12.2018（2018 - 12 - 27） 段落[0016]	6-7, 10-14, 17																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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							
* 引用文献のカテゴリー	“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																			
“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	“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																			
“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	“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																			
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																			
“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																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.05.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>02.06.2020</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>長尾 裕貴 3B 7872</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3320</p>																			

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2017-506125 A (スイス ファウイクス フェーネンセラピー ウント フォルシユング ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 02.03.2017 (2017 - 03 - 02) 段落[0035]	6-7, 10-14, 17
Y	JP 2009-149844 A (ワイス) 09.07.2009 (2009 - 07 - 09) 段落[0082]	7
Y	JP 2010-132350 A (日本電気硝子株式会社) 17.06.2010 (2010 - 06 - 17) 段落[0057]-[0058]	14
Y	JP 2018-197213 A (バンドー化学株式会社) 13.12.2018 (2018 - 12 - 13) 段落[0053]	15-16

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/JP2020/008363

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2000-217858 A	08.08.2000	US 6805961 B1 第4欄第56行-第5欄第63行、 第7欄第1-55行、第9欄第1-7 行、第10欄第3-7行 EP 1025864 A2	
JP 2008-525557 A	17.07.2008	US 2011/0098400 A1 段落[0010] WO 2006/070085 A1 FR 2880029 A1 KR 10-2007-0089869 A CN 101111535 A	
JP 2016-529206 A	23.09.2016	US 2014/0335032 A1 段落[0002]	
JP 2018-201751 A	27.12.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-506125 A	02.03.2017	US 2017/0065459 A1 段落[0038]	
JP 2009-149844 A	09.07.2009	US 6177482 B1 第11欄第22-25行	
JP 2010-132350 A	17.06.2010	US 2011/0192878 A1 段落[0075]-[0076]	
JP 2018-197213 A	13.12.2018	(ファミリーなし)	