

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年8月21日 (21.08.2003)

PCT

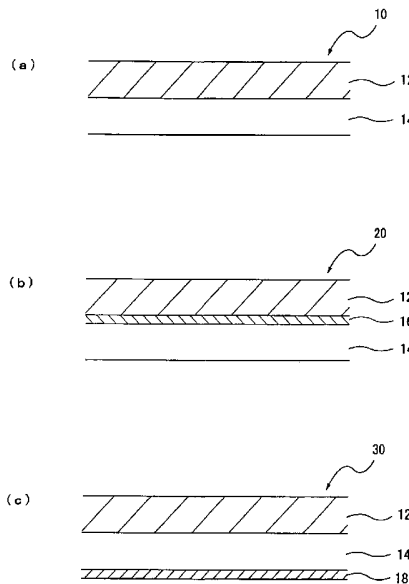
(10) 国際公開番号
WO 03/068280 A1

- (51) 国際特許分類: **A61L 15/00**, A61F 13/02, A61K 9/70, 47/32, C09J 7/02, 139/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13695
- (22) 国際出願日: 2002年12月26日 (26.12.2002)
- (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2002-36152 2002年2月14日 (14.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒173-0001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP). 有限会社ケイアンドアイメディカルリサーチ (K & I MEDICAL RESEARCH LTD.) [JP/JP]; 〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町1番地の5 Shiga (JP). ピアック株式会社 (PIAC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒523-0051 滋賀県近江八幡市八木町359 Shiga (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩間 昭男 (IWAMA, Akio) [JP/JP]; 〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町1番地の5 有限会社ケイアンドアイメディカルリサーチ内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 江森 健二 (EMORI, Kenji); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木2-23-1 ニューステートメナー 118 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MEDICAL PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND MEDICAL TAPE

(54) 発明の名称: 医療用粘着剤組成物、その製造方法、および医療用テープ



(57) Abstract: A medical pressure-sensitive adhesive composition which is satisfactory in strippability and adhesiveness and reduced in skin irritation and has excellent suitability for reapplication; a process for producing the composition; and a medical tape. The medical tape comprises a base and a layer formed thereon from a medical pressure-sensitive adhesive composition containing an acrylic polymer and an acrylic oligomer, wherein the layer has been obtained by crosslinking with a crosslinking agent an intermediate composition comprising an acrylic polymer having crosslinkable functional groups and an acrylic

[続葉有]



WO 03/068280 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

oligomer containing 10 to 40 mol% monomer units derived from a vinyl monomer having a lactam ring, the acrylic polymer having a number-average molecular weight of 300,000 to 1,500,000, the acrylic oligomer having a number-average molecular weight of 1,000 to 10,000, and the amount of the acrylic oligomer being 50 to 700 parts by weight per 100 parts by weight of the acrylic polymer.

(57) 要約:

剥離接着性および皮膚刺激性のいずれも良好であるとともに、再貼付性に優れた医療用粘着剤組成物、その製造方法、および医療用テープを提供する。

そのために、基材上に、アクリル系ポリマーおよびアクリル系オリゴマーを含む医療用粘着剤組成物を積層してなる医療用テープにおいて、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと、モノマー成分として、ラクタム環を有するビニルモノマーを10～40モル%含むアクリル系オリゴマーと、を含む中間組成物を、架橋剤によって架橋してなる医療用粘着剤組成物を積層した医療用テープであって、アクリル系ポリマーの数平均分子量を300,000～1,500,000の範囲内の値とし、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を1,000～10,000の範囲内の値とし、かつ、アクリル系ポリマー100質量部に対して、アクリル系オリゴマーを50～700質量部の範囲で配合する医療用テープである。

明 細 書

医療用粘着剤組成物、その製造方法、および医療用テープ

技術分野

本発明は、医療用粘着剤組成物、その製造方法、および医療用テープ（粘着絆創膏）に関し、特に、相反する剥離接着性および皮膚刺激性がいずれも良好であるとともに、再貼付性に優れた医療用粘着剤組成物、その製造方法、および医療用テープに関する。

背景技術

基材と、医療用粘着剤組成物とからなる医療用テープ（粘着絆創膏）は、皮膚（角質層）に貼り付けたたり、巻きつけたたりして使用することから、皮膚に対する適度な接着性ととともに、皮膚の角質層に対して、剥離損傷による皮膚刺激やかぶれを発症させない適度な剥離性を有するものが求められている。

そこで、近年、皮膚接着性と剥離性との間のバランスを考慮した医療用粘着剤組成物や、医療用テープが提案されている。

例えば、特公平 6-4533 号公報（特開昭 62-77316 号公報）には、基材上に、アクリル系ポリマー 80～99.5 質量%と、数平均分子量が 700～5,000 のアクリル系オリゴマー 0.5～20 質量%とからなるポリマーアロイであって、数平均分子量が 90,000～250,000 で、かつ数平均分子量（ M_n ）と質量平均分子量（ M_w ）との比率（ M_w/M_n ）が 6～12 であるポリマーアロイを積層した外用医薬部材が開示されている。

また、特公平 3-70685 号公報には、基材シート的一面に、ビニル

ピロリドン含量が1～60モル%である（メタ）アクリル酸エステルービニルピロリドンランダム共重合体よりなり、薬剤を含有する感圧性粘着剤層が積層されてなる貼付剤が開示されている。

しかしながら、特公平6-4533号公報および特公平3-70685号公報に開示された外用医薬部材等は、それぞれ実質的に単一物であって、しかも架橋されておらないために、凝集力が不足したり、アクリル系オリゴマーの添加量が極端に制限されたり、角質剥離面積比率の制御が困難であって、図2における本発明に対する比較例9の結果に代表されるように、再貼付性に乏しいという問題が見られた。また、使用するアクリル系ポリマーの数平均分子量が小さいために、さらに凝集力が不足したり、皮膚に対する接着力が乏しいという問題が見られた。

そこで、アクリル酸エステル系ポリマーと、液体成分と、を含むアクリル系粘着剤組成物やそれを用いた貼付剤が各種知られている。

例えば、特開平5-139960号公報には、支持体の片面に、架橋処理した重合体からなる粘着剤層を有する貼付剤であって、該粘着剤層を貼り合わせた場合の180°剥離接着力が20～180g/12mm幅であることを特徴とする貼付剤が開示されている。より具体的には、粘着剤層として、アクリル酸エステル系ポリマーと、当該ポリマーと相溶する液状可塑剤を含む貼付剤である。

また、特許第2971998号公報（特開平5-65460号公報）には、支持体の少なくとも片面に、アクリル酸エステル重合体と、当該アクリル酸エステル重合体に対して相溶する液状成分、例えば、可塑剤や界面活性剤とを含む粘着シートであって、せん断応力を加えた場合に、凝集破壊または界面破壊しない弾性体であるとともに、せん断応力を加えた際のずれ変形移動完了距離が粘着剤層の厚みの0.5～6倍であることを特徴とするアクリル系粘着シートが開示されている。

しかしながら、上述した特開平5-139960号公報や特許第2971998号公報（特開平5-65460号公報）に開示されたアクリル系粘着剤組成物やそれを用いた貼付剤等においても、図2における本発明に

対する比較例 11 の結果に代表されるように、再貼付性に乏しいという問題が見られた。より具体的には、アクリル系ポリマーと、それに添加される液状成分や可塑剤との間の相溶性が不十分であって、液状成分等が粘着層の表面に染み出してしまい、皮膚刺激性が高い一方、皮膚に一旦貼って、剥がした後にそれを再び貼ろうとしても、適当な剥離接着力が得られないという問題が見られた。そこで、本発明者は、上記の課題を解決するために、特定のアクリル系ポリマーおよび特定のアクリル系オリゴマーを用いた医療用テープについて種々の実験検討を行った結果、所定の数平均分子量 (M_n) を有するアクリル系ポリマーに対して、所定の数平均分子量 (M_n) を有する特定種のアクリル系オリゴマーを所定量添加してなる中間組成物を予め作成しておき、それを架橋することによって、皮膚に対する濡れ性が高く、所定の剥離接着力がありながら、皮膚刺激性が少なく、かつ再貼付性に優れた医療用テープが得られることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、剥離接着性および皮膚刺激性がいずれも良好であるとともに、再貼付性についても優れた医療用粘着剤組成物、その製造方法、およびそのような医療用粘着剤組成物を基材上に形成した医療用テープを提供することを目的とする。

発明の開示

[1] 本発明によれば、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと、モノマー成分としてラクタム環を有するビニルモノマーを 10~40 モル%含んで重合されたアクリル系オリゴマーとを含む中間組成物を、架橋剤によって架橋してなる医療用粘着剤組成物であって、アクリル系ポリマーの数平均分子量を 300,000~1,500,000 の範囲内の値とし、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を 1,000~10,000 の範囲内の値とし、かつ、アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、アクリル系オリゴマーを 50~700 質量部の範囲で配合してなる医療用粘着剤組成物が提供され、上述した問題点を解決することができる。

すなわち、特定のアクリル系オリゴマーが皮膚に対する濡れ面積を増加させることにより、所定の剥離接着力が得られる一方、皮膚刺激性が低く、かつ、再貼付性に優れた医療用粘着剤組成物を得ることができる。また、使用するアクリル系ポリマーの数平均分子量が比較的大きく、かつ、それが架橋されているために、凝集力が高い一方、アクリル系オリゴマーとの相溶性が良好であって、所定の剥離接着力が容易に得られるとともに、アクリル系オリゴマーの外部流出を容易に防止することができる。

[2] また、本発明の医療用粘着剤組成物を構成するにあたり、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマー以外に、架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーを含み、当該アクリル系ポリマーの添加量を、医療用粘着剤組成物の全体量に対して、1～50質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

[3] また、本発明の医療用粘着剤組成物を構成するにあたり、アクリル系オリゴマーが、モノマー成分として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーを含むとともに、当該(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーのモル分率を、オリゴマーの全体量に対して、60～90モル%の範囲内の値とすることが好ましい。

[4] また、本発明の医療用粘着剤組成物を構成するにあたり、アクリル系オリゴマーが、モノマー成分として、2-エチルヘキシルアクリレートおよびN-ビニル-2-ピロリドンを含むことが好ましい。

[5] また、本発明の医療用粘着剤組成物を構成するにあたり、アクリル系オリゴマーの粘度(25℃)を10～1,000 dPa・Sの範囲内の値とすることが好ましい。

[6] また、本発明の医療用粘着剤組成物を構成するにあたり、医療用粘着剤組成物の全体量に対して、薬物を0.1～30質量%の範囲で含むことが好ましい。

[7] また、本発明の別の態様は、下記工程(1)～(4)を含むことを特徴とする医療用粘着剤組成物の製造方法である。

(1) 架橋可能な官能基を有し、数平均分子量が300,000～1,5

00, 000のアクリル系ポリマーを準備する工程

(2) モノマー成分としてラクタム環を有するビニルモノマーを10~40モル%含んで重合された数平均分子量が1,000~10,000のアクリル系オリゴマーを準備する工程

(3) アクリル系ポリマー100質量部に対して、アクリル系オリゴマーを50~700質量部の範囲で配合し、中間組成物とする工程

(4) (3) で得られた中間組成物に、架橋剤を添加して、架橋する工程
すなわち、このように実施することにより、アクリル系ポリマーと、アクリル系オリゴマーとの間の混合分散が良好になって、皮膚に対する濡れ面積を増加させ、所定の剥離接着力が得られる一方、皮膚刺激性が低く、かつ再貼付性に優れた医療用粘着剤組成物を効率的に得ることができる。

[8] また、本発明のさらに別の態様は、基材上に、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと、モノマー成分としてラクタム環を有するビニルモノマーを10~40モル%含んで重合されたアクリル系オリゴマーと、を含む中間組成物を、架橋剤によって架橋してなる医療用粘着剤組成物を積層した医療用テープであって、アクリル系ポリマーの数平均分子量を300,000~1,500,000の範囲内の値とし、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を1,000~10,000の範囲内の値とし、かつ、アクリル系ポリマー100質量部に対して、アクリル系オリゴマーを50~700質量部の範囲で配合してなる医療用テープである。

このように医療用テープを構成することにより、皮膚に対する濡れ性に優れ、所定の剥離接着力が得られる一方、皮膚刺激性が低く、かつ優れた再貼付性を得ることができる。さらに、剥離接着力と、凝集力との間の調整についても容易であることから、アクリル系オリゴマーの基材背面への転写についても容易に防止することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の医療用テープの構成例を説明するために供する図である。

図 2 は、本発明の医療用テープにおける再貼付性（剥離回数および剥離接着力の維持率の関係）を説明するために供する図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の医療用粘着剤組成物および医療用テープについての好適な実施形態につき、それぞれ適宜図面を参照しながら、具体的に説明する。

[第 1 の実施形態]

第 1 の実施形態は、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと、モノマー成分として、ラクタム環を有するビニルモノマーを 10～40 モル%含んで重合されたアクリル系オリゴマーと、を含む中間組成物を、架橋剤によって架橋してなる医療用粘着剤組成物であって、アクリル系ポリマーの数平均分子量を 300,000～1,500,000 の範囲内の値とし、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を 1,000～10,000 の範囲内の値とし、かつ、アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、アクリル系オリゴマーを 50～700 質量部の範囲で配合してなる医療用粘着剤組成物である。

1. 架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマー

(1) 種類

この発明の粘着剤組成物において用いる架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーとしては、架橋可能な官能基を有するビニルモノマーを含むアクリル系モノマーを共重合または単独重合して得られたポリマーであれば特にその種類は制限されるものではないが、例えば、カルボキシル基やヒドロキシル基等の官能基を有するビニルモノマーと、アルキル基の炭素数が 1～14 の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、を共重合して得られるアクリル系ポリマーであることが好ましい。

この理由は、このようなモノマー成分からなるアクリル系ポリマーは、外部架橋剤によって、容易に架橋されて凝集力が向上するとともに、所定

のアクリル系オリゴマーと容易に相溶して、濡れ面積を最も効果的に大きくすることができるためである。

また、このようなアルキル基の炭素数が1～14の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の一種単独または二種以上の組合せを挙げるができる。

一方、架橋可能な官能基を有するビニルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸やヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシルエチル等の一種単独または二種以上の組合せを挙げるができる。

また、かかるモノマーの配合量を、重合する際のモノマー成分の全体量に対して、1～15質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるモノマーの配合量が1質量%未満の値になると、架橋が不十分になって、皮膚に対する剥離接着力が向上しない場合があるためである。一方、かかるモノマーの配合量が15質量%を超えると、医療用粘着剤組成物の皮膚刺激性が高くなる場合があるためである。

なお、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーは、後述するアクリル系オリゴマーと同一のモノマー成分を少なくとも一種含むことが好ましい。

この理由は、このようにアクリル系ポリマーおよびアクリル系オリゴマーが、同一のモノマー成分を含むことにより、アクリル系ポリマーと、アクリル系オリゴマーとの間の相溶性が著しく向上するためである。

(2) 数平均分子量 (M_n)

アクリル系ポリマーの数平均分子量を300,000～1,500,000の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるアクリル系ポリマーの数平均分子量が300,000未満の値になると、粘着剤の内部凝集力が不十分となって、糊残りが生じる場合があるためである。一方、かかるアクリル系ポリマーの数平均分子量が1,500,000を超えると、均一な混合が困難となり、安定した物性が得られなくなる場合があるためである。

したがって、かかるアクリル系ポリマーの数平均分子量を500,000～1,500,000の範囲内の値とすることがより好ましく、700,000～1,000,000の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

なお、かかるアクリル系ポリマーの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（GPC法）を用いて、測定することができる。

（3）ガラス転移点

また、アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）を $-70\sim-10^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることが好ましく、 $-45\sim-15^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることがより好ましい。

この理由は、かかるアクリル系ポリマーのガラス転移温度が -70°C 未満になると、医療用粘着剤組成物が基材背面へ転写しやすくなったり、皮膚刺激性が高まったりする場合があるためである。一方、かかるアクリル系ポリマーのガラス転移温度が -10°C を超えると、医療用粘着剤組成物の皮膚に対する剥離接着力が著しく低下する場合があるためである。

なお、かかるアクリル系ポリマーおよび後述するアクリル系オリゴマーのガラス転移温度は、それぞれ示差走査型熱量計（DSC）を用いて測定することもできるし、あるいは、Foxの式から算出することもできる。

（4）熟成重合

また、アクリル系ポリマーが、当該ポリマーの重合後に、重合開始剤をさらに添加して、熟成重合してなることが好ましい。

この理由は、一旦重合が終了した後に、重合開始剤をさらに添加することにより、残存モノマーを有効に重合して、医療用粘着剤組成物における残存モノマー量を著しく低下することができるためである。したがって、残存モノマーが、アクリル系オリゴマーとともに皮膚内に侵入し、皮膚刺激することを有効に防止することができる。

なお、二度目に添加する重合開始剤量を、一度目に添加した重合開始剤量に対して、1～30質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

2. アクリル系オリゴマー

(1) 種類

アクリル系オリゴマーにおけるモノマー成分として、分子中に少なくとも一つのラクタム環を有するビニルモノマーを10～40モル%の範囲で使用することを特徴とする。

この理由は、かかるラクタム環を有するビニルモノマーを使用することにより、皮膚に対する濡れ面積(S)を適度に増加させ、粘着剤固有の単位面積当りの接着力(F)を増加させることなく、所定の剥離接着力($W = S \times F$)を容易に得ることができるためである。また、かかるビニルモノマーを使用したオリゴマーであれば、比較的多量に添加したとしても、アクリル系ポリマーにおける凝集力の過度の低下を招くことなく、良好な皮膚剥離性を示すことができるためである。さらに、かかるビニルモノマーを使用したオリゴマーであれば、アクリル系ポリマーとの相溶性が向上するとともに、医療用粘着剤組成物に対して、薬物や添加剤を添加した場合に、当該薬物等を分散させやすくなるためである。

このようなラクタム環を有するビニルモノマーの好適例として、水溶性ビニルモノマーが挙げられるが、特に、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム等の一種単独または二種以上の組合せが挙げられる。

また、ラクタム環を有するビニルモノマーの使用量を、モノマー成分の全体量に対して、10～40モル%の範囲内の値とするのは、かかるラク

タム環を有するビニルモノマーの使用量が10モル%未満の値になると、皮膚に対する濡れ面積の増大効果が発現されない場合があるためである。一方、かかるラクタム環を有するビニルモノマーの使用量が40モル%を超えると、アクリル系粘着剤ポリマーの可塑化が不十分になり、あるいは、過度に粘度が上昇して、アクリル系粘着剤ポリマーと均一に混合することが困難になる場合があるためである。

したがって、ラクタム環を有するビニルモノマーの使用量を、モノマー成分の全体量に対して、12～35モル%の範囲内の値とすることがより好ましい。

また、ラクタム環を有するビニルモノマー以外のモノマー成分の種類は特に制限されるものではないが、例えば、アルキル基の炭素数が2～14の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることが好ましい。より具体的には、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の一種単独または二種以上の組合せを挙げることができる。

さらに、このようなアクリル系オリゴマーのモノマー成分としては、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびN-ビニル-2-ピロリドンの組合せが好ましい。

(2) 数平均分子量 (M_n)

また、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を1,000～10,000の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるアクリル系オリゴマーの数平均分子量が1,000未満の値になると、皮膚内部に浸透しやすくなり、医療用粘着剤組成物における皮膚刺激性が高まる場合があるためである。一方、かかるアクリル

系オリゴマーの数平均分子量が10,000を超えると、アクリル系粘着剤ポリマーの可塑化が不十分になり、あるいは、過度に粘度が上昇して、アクリル系粘着剤ポリマーと均一に混合することが困難になったり、さらには、皮膚に対する濡れ性が低下したりする場合があるためである。

したがって、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を1,200~7,000の範囲内の値とすることがより好ましい。

(3) 粘度

また、B型粘度計により測定されるアクリル系オリゴマーの粘度（測定温度：25℃）を10~1,000 dPa・Sの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるアクリル系オリゴマーの粘度が10 dPa・S未満の値になると、皮膚内部に浸透しやすくなり、皮膚刺激性が高まる場合があるためである。一方、かかるアクリル系オリゴマーの粘度が1,000 dPa・Sを超えると、アクリル系粘着剤ポリマーの可塑化が不十分になり、あるいは、過度に粘度が上昇して、アクリル系粘着剤ポリマーと均一に混合することが困難になったり、さらには、皮膚に対する濡れ性が低下したりする場合があるためである。

したがって、アクリル系オリゴマーの粘度（測定温度：25℃）を15~800 dPa・Sの範囲内の値とすることがより好ましく、20~500 dPa・Sの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(4) 配合量

また、アクリル系オリゴマーの配合量を、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマー100質量部に対して、50~700質量部の範囲で配合することを特徴とする。この理由は、かかるアクリル系オリゴマーの配合量が50質量部未満の値になると、皮膚に対する濡れ性が著しく低下する場合があるためである。一方、かかるアクリル系オリゴマーの配合量が700質量部を超えると、粘着剤の凝集力が過度に低下して、皮膚に糊残

りが生じたり、所定の剥離接着力が得られなかったりする場合があるためである。したがって、アクリル系オリゴマーの配合量を、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマー100質量部に対して、50~500質量部の範囲内の値とすることがより好ましい。なお、後述するように、架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーを、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと併用する場合には、アクリル系オリゴマーの配合量を、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマー100質量部に対して、300~700質量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

(5) ガラス転移点

また、アクリル系オリゴマーのガラス転移温度 (T_g) を $-70 \sim -10^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるアクリル系オリゴマーのガラス転移温度が -70°C 未満の値になると、アクリル系オリゴマーが染み出したり、皮膚刺激性が高まったりする場合があるためである。一方、かかるアクリル系オリゴマーのガラス転移温度が -10°C を超えると、医療用粘着剤組成物の皮膚に対する濡れ性が低下する場合があるためである。

(6) 製造方法

また、アクリル系オリゴマーの製造方法は特に制限されるものではないが、例えば、所定量の連鎖移動剤（ラウリルメルカプタンやメルカプトエタノール等）を用いて、数平均分子量を調整しながらアクリル系モノマーを重合（単独重合又は共重合）することが好ましい。より具体的には、酢酸エチル等の溶媒を利用するとともに、所定量の連鎖移動剤を添加した溶液重合や、水系溶媒を利用するとともに、所定量の連鎖移動剤を添加したエマルション重合等により、製造することが好ましい。

3. 架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマー

(1) 種類

架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーを架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと併用することが好ましい。すなわち、かかるアクリル系ポリマーを併用することにより、凝集力を過度に低下させることなく、皮膚に対する濡れ性を向上させることができるためである。

ここで、このような架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーとしては、モノマー成分として、架橋可能な官能基を有するビニルモノマーを含まないポリマーであって、例えば、アルキル基の炭素数が1～14の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを重合して得られるアクリル系ポリマーであることが好ましい。また、アクリル系オリゴマーと同様に、ラクタム環を有するビニルモノマーを、例えば、1～4.0モル%の範囲で共重合して得られるアクリル系ポリマーであることがより好ましい。

(2) 数平均分子量(M_n)およびガラス転移点

架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーの数平均分子量およびガラス転移点については、上述した架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと同様の内容とすることができる。

(3) 添加量

架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーを、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと併用する場合、その添加量を、医療用粘着剤組成物の全体量に対して、1～50質量%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる添加量が1質量%未満の値になると、添加効果が発現せず、皮膚に対する濡れ性が向上しない場合があるためである。一方、かかる添加量が50質量%を超えると、相対的に架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーの存在量が減少し、結果として、凝集力が低下する場合があるためである。したがって、架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーの添加量を、医療用粘着剤組成物の全体量に対して、5～40質量%の範囲内の値とすることがより好ましく、10～35質量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

4. 架橋剤

また、アクリル系ポリマーおよびアクリル系オリゴマーからなる中間組成物に、架橋剤を添加して、架橋することが好ましい。すなわち、アクリル系ポリマーの凝集力を調整するために、例えば、中間組成物の全体量に対して、0.01～15質量%の架橋剤を添加することが好ましい。この理由は、かかる架橋剤の添加量が0.01質量%未満の値になると、架橋が不十分になって、粘着剤の糊残りが生じる場合があるためである。一方、かかる架橋剤の添加量が15質量%を超えると、過度に架橋がすすんで、皮膚に対する濡れ性が著しく低下する場合があるためである。したがって、かかる架橋剤の添加量を、中間組成物の全体量に対して、0.05～8質量%の範囲内の値とすることがより好ましく、0.1～5質量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、好ましい架橋剤の種類として、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等の多価エポキシ化合物や、トリレンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネートの付加誘導体等としての多価イソシアネート化合物、多価アジリジン化合物、あるいは多価金属キレート化合物等が挙げられる。

5. 添加剤

(1) 製剤

また、医療用粘着剤組成物中に、所定の薬効を発揮できるように、添加剤の一種として、製剤（薬物）を添加することが出来る。このような製剤の種類は特に制限されるものではないが、例えば、抗炎症薬剤、消炎鎮痛剤、冠血管拡張剤、喘息薬、抗高血圧剤、抗ヒスタミン剤、精神安定剤、抗生物質、麻酔剤、ビタミン剤等の一種単独または二種以上の組合せが挙げられる。また、製剤の添加量は、製剤の種類や医療用粘着剤組成物の用途によって異なるが、例えば、医療用粘着剤組成物の全体量に対して、0.1～30質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

(2) その他の添加剤

また、医療用粘着剤組成物中に、各種添加剤を添加することが好ましい。例えば、酸化防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、隠蔽剤、可塑剤、ワックス、着色剤、無機フィラー、有機フィラー、増量剤、カップリング剤等の一種単独または二種以上の組合せが挙げられる。

6. 角質剥離面積比率

また、実施例 1 に示す皮膚に対する剥離試験において、角質剥離面積比率を 30% 以下の値とすることが好ましい。この理由は、かかる角質剥離面積比率が 30% を超えると、皮膚刺激性が過度に高くなって、使用時に不快感が生じたり、再貼付性が著しく低下したりする場合があるためである。ただし、かかる角質剥離面積比率が過度に小さくなると、アクリル系オリゴマーやアクリル系ポリマーに使用可能なアクリルモノマーの種類が過度に制限される場合がある。したがって、角質剥離面積比率を 0.1 ~ 20% の範囲内の値とすることがより好ましく、0.5 ~ 5% の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

7. 水滴接触角

また、実施例 1 に詳細に示す水滴接触角において、当該水滴接触角の値を 10 ~ 70° の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる水滴接触角が 10° 未満の値になると、皮膚刺激性が過度に高くなって、使用時に不快感が生じる場合があるためである。一方、かかる水滴接触角が 70° を超えると、アクリル系オリゴマーやアクリル系ポリマーに使用可能なアクリルモノマーの種類が過度に制限される場合がある。したがって、水滴接触角の値を 12 ~ 50° の範囲内の値とすることがより好ましく、15 ~ 40° の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

8. 製造方法

また、医療用粘着剤組成物の製造方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、以下の製造工程（１）～（４）に拠ることが好ましい。このように実施すると、アクリル系ポリマーと、アクリル系オリゴマーとの間の混合分散がさらに良好になって、再貼付性に優れた医療用粘着剤組成物を効率的に得ることができる。

（１）架橋可能な官能基を有し、数平均分子量が 300,000～1,500,000 のアクリル系ポリマーを準備する工程

（２）モノマー成分としてラクタム環を有するビニルモノマーを 10～40 モル%含んで重合された数平均分子量が 1,000～10,000 のアクリル系オリゴマーを準備する工程

（３）アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、アクリル系オリゴマーを 50～700 質量部の範囲で配合し、中間組成物とする工程

（４）中間組成物に、架橋剤を添加して、架橋する工程

なお、架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーを重合しておき、それを所望により、それを中間組成物に対して混合添加する工程を設けたり、あるいは、製剤（薬物）や添加剤をさらに混合添加する工程を設けることも好ましい。

[第 2 の実施形態]

第 2 の実施形態は、図 1（a）に例示するように、基材 14 上に、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと、ラクタム環を有するビニルモノマーを少なくとも含んで重合されたアクリル系オリゴマーと、を含む中間組成物を、架橋剤によって架橋してなる医療用粘着剤組成物 12 を積層した医療用テープ 10 であって、アクリル系ポリマーの数平均分子量を 300,000～1,500,000 の範囲内の値とし、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を 1,000～10,000 の範囲内の値とし、かつ、アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、アクリル系オリゴマーを 50～700 質量部の範囲で配合する医療用テープである。

1. 基材

(1) 種類

基材の種類としては特に制限されるものでなく、例えば、ポリウレタンフィルム、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、オレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリサルフォンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリアミドフィルム、紙、ガラス繊維入りフィルム等が挙げられる。なお、基材の形態についても特に制限されるものでなく、例えば、メッシュ状であっても、あるいは織布または不織布であっても良い。

(2) 厚さ

また、図1(a)～(c)に示す基材の厚さを5～2,000 μm の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる基材の厚さが5 μm 未満の値になると、機械的強度が低下し、医療用粘着テープの用途に適さない場合があるためである。一方、かかる基材の厚さが2,000 μm を超えると、過度に厚くなって、取り扱いが困難となるばかりか、医療用粘着テープを構成した場合に、皮膚等から容易に剥離する場合があるためである。したがって、基材の厚さを10～1,000 μm の範囲内の値とすることがより好ましく、20～500 μm の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(3) プライマー層

図1(b)に示すように、基材14の表面に、プライマー層(サイジング層を含む)16を設けることが好ましい。このように構成することにより、基材14と、医療用粘着剤組成物からなる粘着剤層12との間の密着力を向上させることができ、医療用粘着剤組成物の基材背面への転写を有効に防止することができる。なお、このようなプライマー層は、例えば、アクリル樹脂やエポキシ樹脂等から構成することが好ましい。

(4) 剥離層

図1(c)に示すように、基材14における医療用粘着剤組成物を形成した側と反対表面に、剥離層18を設けることが好ましい。このように構成することにより、ロール状の医療用粘着テープの巻き出しが容易になるばかりか、医療用粘着剤組成物の基材背面への転写を有効に防止することができる。なお、このような剥離層は、例えば、シリコン樹脂や長鎖アルキル化合物から構成することが好ましい。

2. 医療用粘着剤組成物

第1の実施形態において説明したのと同様の医療用粘着剤組成物が使用できるため、ここでの説明は省略する。

3. 製造方法

医療用テープの製造方法は特に制限されるものではないが、例えば、ロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター等を用いて、医療用粘着剤組成物を基材上に均一に塗布することにより、容易に製造することができる。

4. 剥離接着力

また、JIS Z0237に準拠した医療用粘着剤組成物からなる粘着層を備えた医療用テープの剥離接着力(モード: 180°剥離、被着体: フェノール樹脂板、剥離速度: 300mm/min)を50~250cN/12mmの範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる剥離接着力が50cN/12mm未満の値になると、皮膚から容易に剥離してしまい、医療用粘着テープとしての機能に劣る場合があるためである。一方、かかる剥離接着力が250cN/12mmを超えると、医療用粘着剤組成物を皮膚から除去することが困難になったり、あるいは、皮膚刺激性が過度に高くなって、使用時に不快感が生じたりする場合があるためである。したがって、60~200cN/12mmの範囲内の値とすることが

より好ましく、80～150 cN/12mmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、医療用粘着剤組成物を、基材上に全面塗布せずにパターン塗布することにより、医療用テープの剥離接着力を調整することも好ましい。

実施例

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。ただし、以下の説明は、本発明を例示的に示すものであって、本発明の内容は、これらの記載に何ら制限されるものではない。

[実施例 1]

1. 医療用粘着剤組成物および医療用テープの製造

(1) アクリル系オリゴマーの製造

N-ビニル-2-ピロリドン 20.5 g (0.185 モル、混合モル分率：12 モル%) と、アクリル酸 2-エチルヘキシル 250 g (1.356 モル、混合モル分率：88 モル%) と、連鎖移動剤としてのラウリルメルカプタン 18.2 g (0.09 モル) とを溶媒としての酢酸エチル 73 g にそれぞれ均一に溶解させて、モノマー混合溶液を形成した。このモノマー混合溶液を、蒸気凝縮還流塔を備えた攪拌機付き重合反応器に仕込んだ後、重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0.5 g 添加した。次いで、モノマー混合溶液が均一になるまでさらに攪拌した後、重合反応器を 60℃ の湯浴に浸漬し、溶液重合を開始させた。そのまま、重合反応液の温度を 65 ± 5℃ に制御しながら、約 6 時間反応させた。次いで、重合反応器から重合反応溶液を取り出し、得られたアクリル系オリゴマーの濃度 (不揮発分) を乾固法 (150℃、1 時間) により測定したところ、80.4 質量%であった。また、得られた重合反応溶液を、1 mmHg の減圧下に、85℃ まで加熱して、溶媒の酢酸エチルを除去し、粘調体のアクリル系オリゴマー液を得た。得られたアクリル系オリゴマーの粘度を、B 型粘度計を用いて測定したところ、65 dPa·S (測定温

度：25℃、以下同じ）であり、GPC法を用いて測定した数平均分子量（以下同じ）は3,200であった。

（2）架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーの製造

アクリル酸10g（5.5質量部）と、アクリル酸2-エチルヘキシル180g（100質量部）とを酢酸エチル232gに溶解させ、モノマー混合溶液とした。次いで、得られたモノマー混合溶液を、蒸気凝縮還流塔を備えた攪拌機付き重合反応器に仕込み、重合開始剤としてAIBNを0.14g添加した後、58℃の湯浴に浸漬させて、溶液重合を開始した。そのまま、重合反応液の温度を65±5℃に制御しながら、約3時間溶液重合を実施した。なお、発熱反応がほぼ終了した段階において、さらにAIBNを0.04g加えた後、温度を70±2℃まで上昇させ、そのまま約5時間加熱して、重合反応を完結させた。次いで、重合反応器から重合反応溶液を取り出し、得られたアクリル系ポリマーの濃度（不揮発分）を乾固法（150℃、1時間）により測定したところ、45.5質量%であった。また、得られたアクリル系ポリマーの溶液粘度（B型粘度計を用いた酢酸エチル溶液としての粘度、以下、同様である。）を測定したところ、35dPa・Sであり、GPCにより測定した数平均分子量は750,000であった。

（3）架橋および積層工程

得られたアクリル系オリゴマー85gと、アクリル系ポリマーの酢酸エチル溶液100g（アクリル系ポリマーとして45.5g）を混合した中間組成物に、反応型架橋剤として多価イソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製、コロネートHL）3gを添加した。その後、酢酸エチルをさらに添加調整することにより、不揮発残分が50質量%の医療用粘着剤組成物（酢酸エチル溶液）を得た。この医療用粘着剤組成物におけるアクリル系オリゴマーの含有率は65質量%であった。次いで、得られた医療用粘着剤組成物を、裏抜け防止のためにサイジング加工処理されたポリエス

テル不織布（ $200\mu\text{m}$ 厚）に均一に積層した後、 110°C で加熱乾燥して、粘着層の厚さが $40\mu\text{m}$ の医療用テープ（粘着絆創膏）を製造した。

2. 評価

（1）剥離接着力

得られた医療用テープの剥離接着力を、JIS Z0237に準拠して、測定した。得られた結果を表1に示す。

（2）角質剥離面積比率

得られた医療用テープを短冊状の試験片（幅： 12mm 、長さ： 40mm 、粘着層有効面積： 480mm^2 ）に切断加工し、それを5人の評価者の上腕部内側皮膚に貼り付けた。そのまま、それぞれ24時間貼り付けた後、剥がした。次いで、剥がした医療用テープにおける粘着層の表面を染料水溶液（Gentian VioletおよびBrilliant Green）で染色し、剥離破壊により粘着層表面に付着した角質層を暗紫色に発色させた。顕微鏡写真を介した画像解析方法により角質層の発色面積比率（暗紫色に発色した面積の総和／粘着層面積 $\times 100$ ）を、角質剥離面積比率として測定した。得られた結果を表1に示す。

（3）再貼付性

得られた医療用テープを短冊状の試験片（幅： 12mm 、長さ： 100mm 、粘着層有効面積： $1,200\text{mm}^2$ ）に切断加工し、それを人の上背部皮膚に貼り付けた。そのまま、20分間保持して、剥がした後、上記（1）に示すように剥離接着力を測定した。この操作を合計5回繰り返して、再貼付性を評価した。得られた結果を表2に示す。

なお、再貼付性に関して、表2に示す結果をもとに、図2にその皮膚貼付剥離の回数と、剥離接着力の維持率（％）との関係を示すが、少なくとも5回繰り返した後の剥離接着力（剥離接着力の維持率）が、初期剥離接着力に対して、50％以上の値であれば実用性として良好であり、さらに、

80%以上の値であれば、実質的に何度でも貼り返すことができ、実用性に優れていると言える。

(4) 水滴接触角

得られた医療用テープの粘着層表面における水滴接触角（測定温度：25℃）を、接触角測定器（増田理化工業社製）を用いて測定した。得られた結果を表1に示す。

(5) 脱落性、皮膚刺激性および糊残り性

得られた医療用テープを短冊状の試験片（幅：1.2mm、長さ：40mm、粘着層有効面積：480mm²）に加工した。それを5人の評価者の上腕部内側皮膚に、24時間貼り付けた後、以下の基準に準拠して、脱落性、皮膚刺激性および糊残り性をそれぞれ評価した。得られた結果を表1に示す。

（脱落性）

- ◎：5人とも脱落しない。
- ：4人以上脱落しない。
- △：3人以上脱落しない。
- ×：3人以上脱落がある。

（皮膚刺激性）

- ◎：5人の平均として、全く皮膚刺激性がない。
- ：5人の平均として、ほとんど皮膚刺激性がない。
- △：5人の平均として、少々の皮膚刺激性がある。
- ×：5人の平均として、顕著な皮膚刺激性がある。

（糊残り性）

- ◎：5人の平均として、全く糊残りが無い。
- ：5人の平均として、ほとんど糊残りが無い。
- △：5人の平均として、少々糊残りがある。
- ×：5人の平均として、顕著な糊残りがある。

[実施例 2 ~ 4]

表 1 に示すように、本発明が規定する範囲内において、モノマー組成や配合量を変えたほかは、実施例 1 と同様に医療用テープを作成して、評価した。その結果、それぞれにおいて、皮膚に対して、適度な剥離接着力を示しながら、角質剥離面積比率は極めて低い値であって、かつ、再貼付性に優れた医療用テープが得られることが判明した。

表 1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
アクリル系 オリゴマー A	重合 仕込量 (g)	2EHA	250	250	250	170
		NVP	20.5	81.9	20.5	99
		2MEA	—	—	—	150
		LM	18.2	67.1	9.1	42.4
	粘度(dPa·Sec)		65	21	320	125
	数平均分子量		3200	1200	6200	2200
	NVPのモル分率(%)		12.0	35.2	12.0	30.1
ガラス転移温度 T _{g2} (°C)		-41.5	-18.6	-41.0	-20.2	
架橋可能な アクリル系 ポリマー B	重合 仕込量 (g)	2EHA	180	180	180	375
		MMA	—	—	—	125
		AA	10	10	10	25
	数平均分子量		750000	750000	750000	910000
	ガラス転移温度 T _{g1} (°C)		-45.3	-45.3	-45.3	-20.6
粘着剤	配合 (g)	アクリル系オリゴマーA	85.0	45.5	45.5	16.4
		アクリル系ポリマーB	45.5	45.5	45.5	30.4
		反応型架橋剤	3.0	2.0	1.8	1.6
		重量部比 A/B×100	187	100	100	54
評価	剥離接着力(cN/12mm)		101	88	107	118
	角質剥離面積比率(%)		0.7	0.9	1.8	3.2
	水滴接触角(°)		41	22	44	28
	脱落性		◎	◎	◎	◎
	糊残り性		◎	◎	◎	◎
	皮膚刺激性		◎	◎	◎	◎

2EHA :アクリル酸2-エチルヘキシル
 NVP :N-ビニル-2-ピロリドン
 2MEA :アクリル酸2-メトキシエチル
 LM :ラウリルメルカプタン
 MMA :メタクリル酸メチル
 AA :アクリル酸

表 2

剥離接着力 (cN/12mm)	皮膚貼付回数					
	0回	1回	2回	3回	4回	5回
実施例1	102	100	99	98	95	93
実施例5	108	103	98	96	95	90
比較例9	255	30	0	—	—	—
比較例10	146	90	65	48	42	32
比較例11	150	112	82	69	58	46

〔実施例5〕

1. 医療用粘着剤組成物および医療用テープの製造

(1) アクリル系オリゴマーの製造

実施例1に準拠して、表3に示すような配合で、アクリル系オリゴマー液を得た。得られたアクリル系オリゴマーの粘度は390 dPa・Sであり、数平均分子量は3,200であった。

(2) 架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーの製造

アクリル酸20g(11質量部)と、アクリル酸2-エチルヘキシル180g(100質量部)とを酢酸エチル300gに溶解させ、モノマー混合溶液とした。次いで、得られたモノマー混合溶液を、蒸気凝縮還流塔を備えた攪拌機付き重合反応器に仕込み、重合開始剤としてAIBNを0.15g添加した後、58℃の湯浴に浸漬させて、溶液重合を開始した。そのまま、重合反応液の温度を65±5℃に制御しながら、約3時間溶液重合を実施した。なお、発熱反応がほぼ終了した段階において、さらにAIBNを0.04g加えた後、温度を70±2℃まで上昇させ、そのまま約5時間加熱して、重合反応を完結させた。次いで、重合反応器から重合反応溶液を取り出し、得られたアクリル系ポリマーの濃度(不揮発分)を乾固法(150℃、1時間)により測定したところ、40.7質量%であった。また、得られたアクリル系ポリマーの溶液粘度は55 dPa・Sであり、数平均分子量は820,000であった。

(3) 架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーの製造

N-ビニル-2-ピロリドン 36.7 g と、アクリル酸 2-エチルヘキシル 140 g と、を酢酸エチル 265 g に溶解させ、モノマー混合溶液とした。次いで、得られたモノマー混合溶液を、蒸気凝縮還流塔を備えた攪拌機付き重合反応器に仕込み、重合開始剤として AIBN を 0.13 g 添加した後、58℃の湯浴に浸漬させて、溶液重合を開始した。そのまま、重合反応液の温度を $65 \pm 5^\circ\text{C}$ に制御しながら、約 3 時間溶液重合を実施した。なお、発熱反応がほぼ終了した段階において、さらに AIBN を 0.035 g 加えた後、温度を $70 \pm 2^\circ\text{C}$ まで上昇させ、そのまま約 5 時間加熱して、重合反応を完結させた。次いで、重合反応器から重合反応溶液を取り出し、得られたアクリル系ポリマーの濃度を乾固法により測定したところ、41 質量%であった。また、得られたアクリル系ポリマーの溶液粘度を測定したところ、 $360 \text{ dPa} \cdot \text{S}$ であり、数平均分子量は 880,000 であった。

(4) 架橋および積層工程

得られたアクリル系オリゴマー 60 g と、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマー溶液 23 g (アクリル系ポリマーとして 9 g) と、架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマー溶液 48 g (アクリル系ポリマーとして 20 g) と、を混合して得た中間組成物に、反応型架橋剤として多価イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製、コロネート HL) 0.9 g を添加した。その後、酢酸エチルをさらに添加調整することにより、不揮発残分が 50 質量%の医療用粘着剤組成物 (酢酸エチル溶液) を得た。この医療用粘着剤組成物におけるアクリル系オリゴマーの含有率は 67 質量%であった。次いで、得られた医療用粘着剤組成物を、裏抜け防止のためにサイジング加工処理されたポリエステル不織布 ($200 \mu\text{m}$ 厚) に均一に積層した後、 110°C で加熱乾燥して、粘着層の厚さが $40 \mu\text{m}$ の医療用テープ (粘着絆創膏) を製造した。

2. 評価

得られた医療用テープの剥離接着力および角質剥離面積比率等について、実施例1と同様に評価した。その結果、表3および一部図2に示すように、それぞれにおいて、皮膚に対して適度な剥離接着力を示しながら、再貼付性（剥離接着力の維持率）に極めて優れた医療用テープが得られることが判明した。

表3

			実施例5	実施例6
アクリル系オリゴマー A	重合仕込量 (g)	2EHA	250	250
		NVP	64.6	64.6
		2MEA	—	—
		LM	21.2	21.2
	粘度 (dPa・Sec)		390	390
	数平均分子量		3200	3200
	NVPのモル分率 (%)		30.0	30.0
	ガラス転移温度 T _{g2} (°C)		-24.6	-24.6
架橋可能なアクリル系ポリマー B	重合仕込量 (g)	2EHA	180	180
		MMA	—	—
		AA	20	20
	数平均分子量		820000	820000
	ガラス転移温度 T _{g1} (°C)		-45	-45
架橋不可能なアクリル系ポリマー C	重合仕込量 (g)	2EHA	140	140
		NVP	36.7	42.1
	数平均分子量		880000	840000
	ガラス転移温度 T _{g3} (°C)		-19.4	-17.6
粘着剤	配合 (g)	アクリル系オリゴマーA	60.0	40.0
		アクリル系ポリマーB	9	10
		アクリル系ポリマーC	20	20
		反応型架橋剤	0.9	0.9
		重量部比 A/B × 100	667	400
評価	剥離接着力 (cN/12mm)		105	95
	角質剥離面積比率 (%)		0.8	1.1
	水滴接触角 (°)		18	33
	脱落性		◎	◎
	糊残り性		◎	◎
	皮膚刺激性		◎	◎

2EHA : アクリル酸2-エチルヘキシル
 NVP : N-ビニル-2-ピロリドン
 2MEA : アクリル酸2-メトキシエチル
 LM : ラウリルメルカプタン
 MMA : メタクリル酸メチル
 AA : アクリル酸

〔実施例 6〕

表 3 に示すように、本発明が規定する範囲内において、架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーの配合量等を変えたほかは、実施例 5 と同様に、医療用粘着剤組成物および医療用テープを作成して、評価した。

〔比較例 1 ~ 11〕

表 4 および一部図 2 に示すように、比較例 1 ~ 11 において、それぞれ本発明が規定する範囲外において、モノマー組成や配合量等を変えたほかは、実施例 1 に準拠して医療用テープを作成し、評価した。

その結果、比較例 1 では、架橋剤を添加していないことにより、粘着剤の凝集破壊が激しく評価試験を実施することができなかった。

また、比較例 2 では、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーの数平均分子量が小さすぎることにより、例えば、角質剥離面積比率の値が極端に大きく、皮膚（角質層）の剥離損傷が極めて大きいことが判明した。

また、比較例 3 では、アクリル系オリゴマーの数平均分子量が小さすぎることにより、例えば、皮膚刺激性が大きく、痒みが顕著に発生することが判明した。

また、比較例 4 では、アクリル系オリゴマーの数平均分子量が大きすぎることにより、例えば、角質剥離面積比率の値が大きく、皮膚（角質層）の剥離損傷が大きいことが判明した。

また、比較例 5 では、アクリル系オリゴマーの添加量が少なすぎることにより、例えば、角質剥離面積比率の値が大きく、皮膚（角質層）の剥離損傷が大きいことが判明した。

また、比較例 6 では、アクリル系オリゴマーの添加量が多すぎることにより、粘着剤の凝集破壊が激しく評価試験を実施することができなかった。

また、比較例 7 では、アクリル系オリゴマーにおける N-ビニル-2-ピロリドンのモル分率が小さすぎることにより、例えば、角質剥離面積比率の値が大きく、皮膚（角質層）の剥離損傷が大きいことが判明した。

また、比較例 8 では、アクリル系オリゴマーにおける N-ビニル-2-

ピロリドンのモル分率が大きすぎることにより、例えば、角質剥離面積比率の値が大きく、皮膚（角質層）の剥離損傷が大きいことが判明した。

また、比較例 9 では、アクリル系オリゴマーを添加していないことにより、例えば、角質剥離面積比率の値が極端に大きく、表 2 および図 2 に示すように、再貼付性に乏しいことが判明した。

また、比較例 10 では、アクリル系オリゴマーに全くラクタム環を有するビニルモノマーを使用していないことにより、例えば、角質剥離面積比率の値が大きく、表 2 および図 2 に示すように、再貼付性に乏しいことが判明した。

また、比較例 11 では、可塑剤が添加されているものの、特定のアクリル系オリゴマーが全く添加されていないことにより、例えば、角質剥離面積比率の値が大きく、表 2 および図 2 に示すように、再貼付性が乏しいことが判明した。

表 4

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
アクリル系 オリゴマー 又は 液状物 A	仕込量 (g)	250	250	250	250	250	250	250	250	—	250	—
	NVP	20.5	20.5	81.9	20.5	81.9	20.5	7.1	127	—	—	MIP
	LM	18.2	18.2	134	3.6	67.1	18.2	26.0	76.0	—	25.3	—
	粘度 (dPa·Sec)	65	65	4	樹脂様 粘性固体	21	65	10	ワックス様 粘性固体	—	3.9	0.1 以下
架橋可能な アクリル系 ポリマー B	数平均分子量	3200	3200	700	15000	1200	3200	2200	1200	—	2200	271
	NVPのモル分率(%)	12.0	12.0	35.2	12.0	35.2	12.0	4.5	45.7	—	—	—
	ガラス転移温度 Tg2(°C)	-41.5	-41.5	-18.6	-41.0	-18.6	-41.5	-47.0	-4.8	—	-50.2	—
	仕込量 2EHA (g)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
架橋可能な アクリル系 ポリマー B	AA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	数平均分子量	750000	100000	750000	750000	750000	750000	750000	750000	750000	750000	750000
	ガラス転移温度 Tg1(°C)	-45.3	-45.6	-45.3	-45.3	-45.3	-45.3	-45.3	-45.3	-45.3	-45.3	-45.3
	アクリル系オリゴマー-A 液状物	45.0	45.5	22.8	45.5	11.0	80.0	45.5	45.5	45.5	—	—
粘着剤	配合 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45.5
	アクリル系ポリマー-B	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	10.0	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
	反応型架橋剤	なし	2.0	1.5	1.8	1.6	1.2	1.2	1.2	0.4	1.4	2.0
	重量部比 A/B×100	100	100	50	100	24	800	100	100	0	100	100
評価	水滴接触角(°)	35	39	31	47	75	36	104	12	115	124	121
	剥離接着力(dN/12mm)	粘着剤の 凝集破壊 が激しく、 試験実施で きなかった	265	120	184	192	粘着剤の 凝集破壊 が激しく、 試験実施で きなかった	166	174	253	150	147
	脱着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	糊残り性	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	皮膚刺激性	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	角質剥離面積比率(%)	74	4.5	4.5	33	38	31	29	22	24		

2EHA :アクリル酸2-エチルヘキシル
 NVP :N-ビニル-2-ピロリドン
 LM :ラウリルメルカプタン
 MIP :ミリスチン酸インプロピル
 AA :アクリル酸

産業上の利用可能性

本発明によれば、所定の数平均分子量 (M_n) を有する架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーに対して、所定の数平均分子量 (M_n) を有する特定種のアクリル系オリゴマーを所定量添加してなる中間組成物を予め作成しておき、それを架橋することにより、皮膚に対する濡れ性が高く、適度な剥離接着力がありながら、皮膚刺激性が少なく、かつ再貼付性に優れた医療用粘着剤組成物および医療用テープが得られるようになった。したがって、術後処置や人工透析治療等において、何度も繰り返して貼付するような医療用テープとして好適なものを提供することができる。

また、本発明によれば、アクリル系ポリマーと、アクリル系オリゴマーとの間の相溶性に優れているばかりか、アクリル系オリゴマーが架橋されたアクリル系ポリマー内に閉じ込められているため、医療用テープをロール状に巻いて、高温条件や長時間条件で保存したとしても、アクリル系オリゴマーの染み出しが少なくなって、基材背面への転写を有効に防止できるようになった。したがって、製造したり、保管したりする場合にも、極めて容易な医療用テープとして好適なものを提供することができる。

請求の範囲

1. 架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと、モノマー成分としてラクタム環を有するビニルモノマーを10～40モル%含んで重合されたアクリル系オリゴマーと、を含む中間組成物を、架橋剤によって架橋してなる医療用粘着剤組成物であって、アクリル系ポリマーの数平均分子量を300,000～1,500,000の範囲内の値とし、アクリル系オリゴマーの数平均分子量を1,000～10,000の範囲内の値とし、かつ、アクリル系ポリマー100質量部に対して、アクリル系オリゴマーを50～700質量部の範囲で配合することを特徴とする医療用粘着剤組成物。
2. 前記架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマー以外に、架橋可能な官能基を有しないアクリル系ポリマーを含み、当該アクリル系ポリマーの添加量を、医療用粘着剤組成物の全体量に対して、1～50質量%の範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲1に記載の医療用粘着剤組成物。
3. 前記アクリル系オリゴマーが、モノマー成分として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーを含むとともに、当該(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーのモル分率を、オリゴマーの全体量に対して、60～90モル%の範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲1または2に記載の医療用粘着剤組成物。
4. 前記アクリル系オリゴマーが、モノマー成分として、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびN-ビニル-2-ピロリドンを含むことを特徴とする請求の範囲1または2に記載の医療用粘着剤組成物。
5. 前記アクリル系オリゴマーの粘度(25℃)を10～1,000 dPa・Sの範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲1～4のいずれか一項に記載の医療用粘着剤組成物。
6. 医療用粘着剤組成物の全体量に対して、薬物を0.1～30質量%

の範囲で含むことを特徴とする請求の範囲 1～5 のいずれか一項に記載の医療用粘着剤組成物。

7. 下記工程 (1)～(4) を含むことを特徴とする医療用粘着剤組成物の製造方法。

(1) 架橋可能な官能基を有し、数平均分子量が 300,000～1,500,000 のアクリル系ポリマーを準備する工程

(2) モノマー成分として、ラクタム環を有するビニルモノマーを 10～40 モル%含むアクリル系オリゴマーを準備する工程

(3) 前記アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、前記アクリル系オリゴマーを 50～700 質量部の範囲で配合し、中間組成物とする工程

(4) (3) で得られた中間組成物に、架橋剤を添加して、架橋する工程

8. 基材上に、架橋可能な官能基を有するアクリル系ポリマーと、モノマー成分として、ラクタム環を有するビニルモノマーを 10～40 モル%含むアクリル系オリゴマーと、を含む中間組成物を、架橋剤によって架橋してなる医療用粘着剤組成物を積層した医療用テープであって、

前記アクリル系ポリマーの数平均分子量を 300,000～1,500,000 の範囲内の値とし、前記アクリル系オリゴマーの数平均分子量を 1,000～10,000 の範囲内の値とし、かつ、前記アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、前記アクリル系オリゴマーを 50～700 質量部の範囲で配合することを特徴とする医療用テープ。

図 1

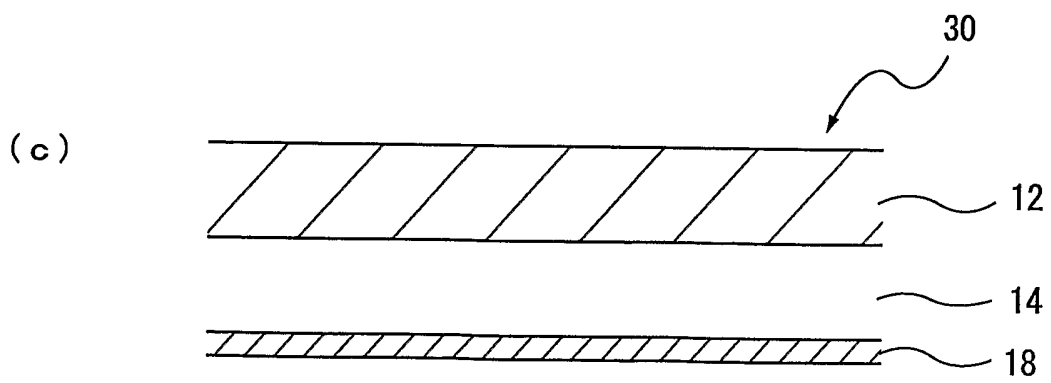
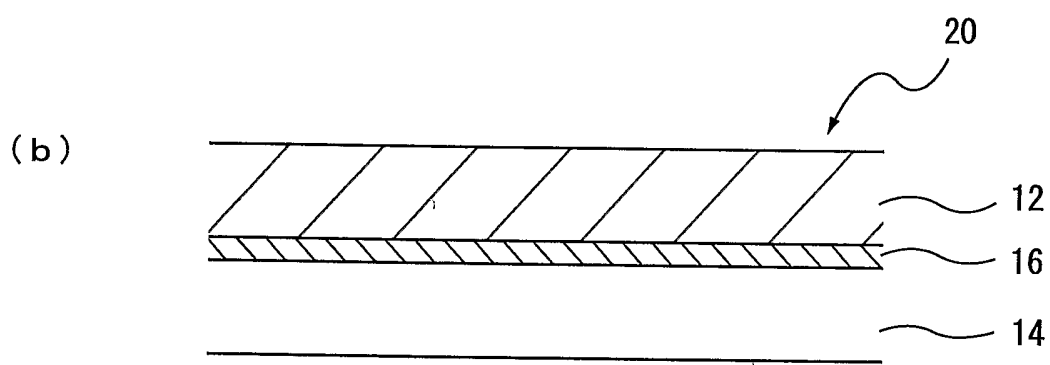
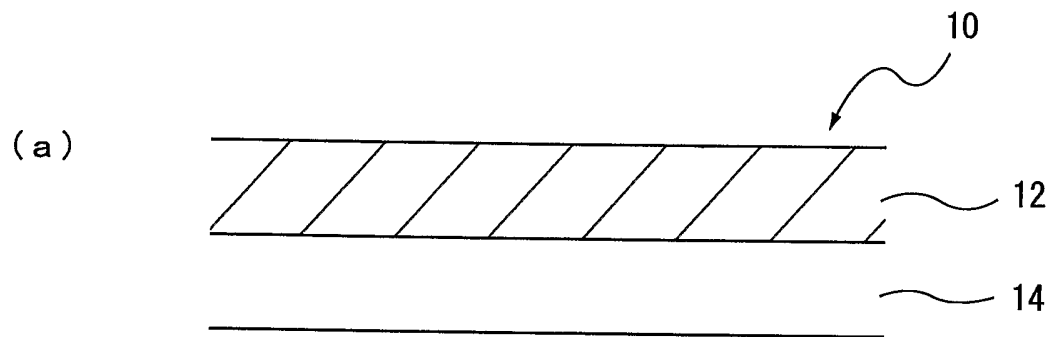
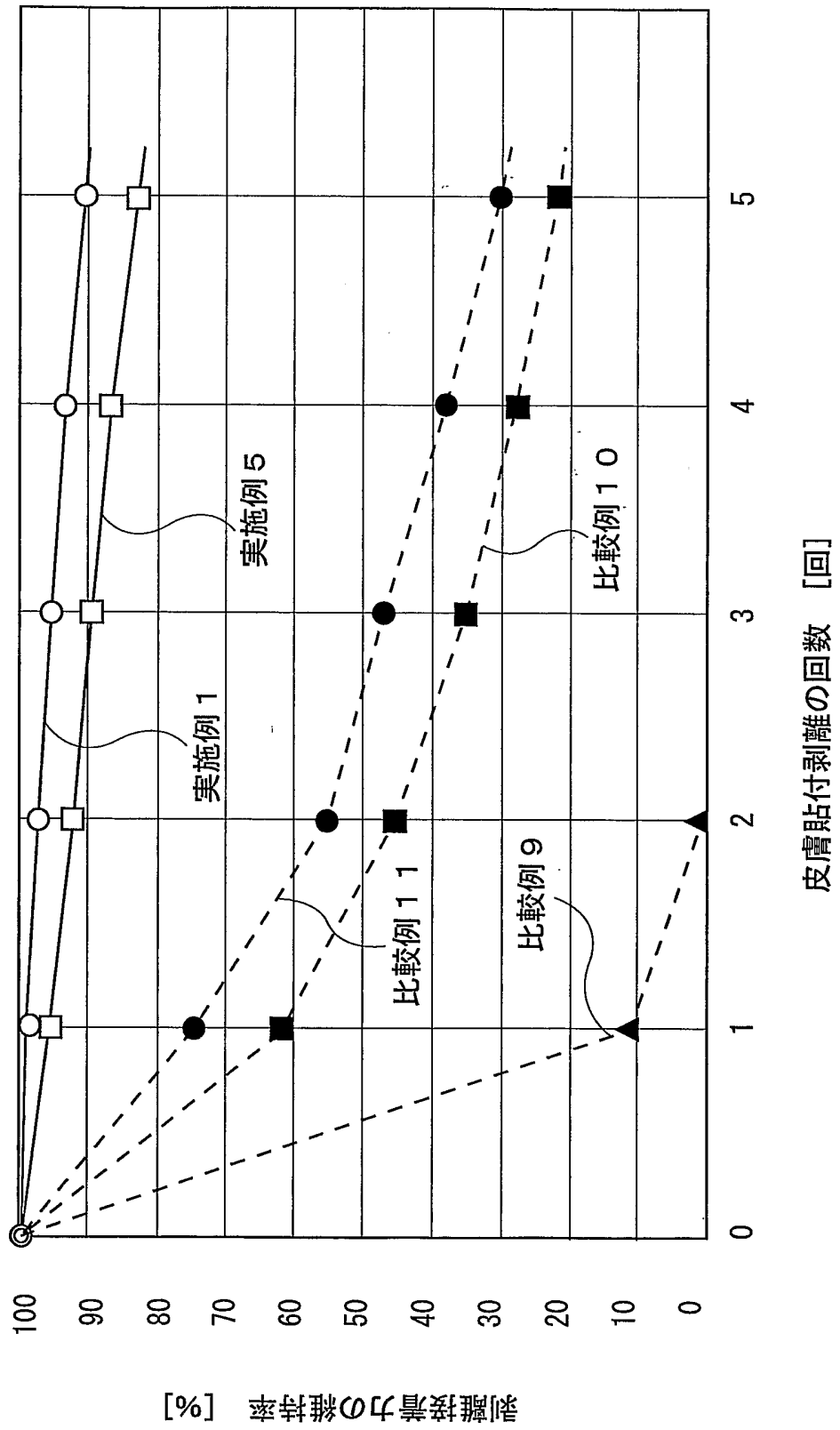


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61L15/00, A61F13/02, A61K9/70, 47/32, C09J7/02, 139/04

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.Cl⁷ A61L15/00, A61F13/02, A61K9/70, 47/32, C09J7/02, 139/04

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)

CA PLUS (STN), MEDLINE (STN), BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 819713 A (NITTO DENKO CORP.), 21 January, 1998 (21.01.98), Claims 7, 10 to 11, 14; page 5, lines 15 to 23 & CN 1174224 A & JP 10-36808 A & TW 464682 A & US 5852119 A	1-8
Y	JP 2000-44904 A (Nitto Denko Corp.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims 1, 4, 9; example 1 (Family: none)	1-8
Y	US 4370380 A (THE KENDALL CO.), 25 January, 1983 (25.01.83), Claim 1 & JP 56-122877 A	1-8

 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 document 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
08 April, 2003 (08.04.03)Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13695

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-8476 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 28 January, 1981 (28.01.81), (Family: none)	1-8
A	JP 63-305873 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 December, 1988 (13.12.88), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61L15/00, A61F13/02, A61K9/70, 47/32, C09J7/02, 139/04

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. Cl⁷ A61L15/00, A61F13/02, A61K9/70, 47/32, C09J7/02, 139/04

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)
CA PLUS (STN), MEDLINE (STN), BIOSIS (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 請求の範囲の番号
Y	EP 819713 A (NITTO DENKO CORPORATION), 1998.01.21, claims 7, 10-11, 14, 第5頁第15-23行 & CN 1174224 A & JP 10-36808 A & TW 464682 A & US 5852119 A	1-8
Y	JP 2000-44904 A (日東電工株式会社), 2000.02.15, 請求項 1, 4, 9, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 08.04.03

国際調査報告の発送日 22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
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)
榊原 貴子



4C 9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3451

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	US 4370380 A (THE KENDALL COMPANY), 1983.01.25, claim 1 & JP 56-122877 A	1-8
A	JP 56-8476 A (日東電気工業株式会社), 1981.01.28 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 63-305873 A (積水化学工業株式会社), 1988.12.13 (ファミリーなし)	1-8