

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-523260

(P2006-523260A)

(43) 公表日 平成18年10月12日(2006.10.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/32 (2006.01)	C08J 9/32 CER	4C081
A61F 13/00 (2006.01)	C08J 9/32 CEZ	4F074
A61L 15/16 (2006.01)	A61F 13/00 3O1M	
A61L 15/44 (2006.01)	A61L 15/01	
A61L 31/00 (2006.01)	A61L 15/03	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-508705 (P2006-508705)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成16年2月9日 (2004.2.9)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成17年11月8日 (2005.11.8)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/003754		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02004/080498		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成16年9月23日 (2004.9.23)		センター
(31) 優先権主張番号	10/387, 236	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成15年3月12日 (2003.3.12)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100098486
			弁理士 加藤 憲一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 吸収性ポリマー組成物、医療物品、および方法

(57) 【要約】

ポリマー材料と、吸収性粒子と、熱発泡性（または熱発泡した）微小球を含有する、フォームの形をとり得る吸収性ポリマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー材料；
吸収性粒子；および
熱発泡性微小球；

を含む、吸収性ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記吸収性粒子がハイドロコロイドの形状で提供される、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記吸収性粒子が高吸水性である、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

前記ポリマー材料が感圧接着剤を含む、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記吸収性粒子が疎水性オイル中に分散される、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

前記吸収性粒子が、疎水性オイル中に分散された架橋親水性ポリマー微粒子の逆エマルジョンで提供される、請求項 5 に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

前記ポリマー材料が異なるポリマーの混合物を含む、請求項 1 に記載のポリマー組成物。 20

【請求項 8】

生物活性剤をさらに含む、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

押出し成形物品の形をとる、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

ポリマー材料；
吸収性粒子；および
熱発泡性微小球；

を含む、吸収性ポリマーフォーム組成物。

【請求項 11】

0.8 g / cm³未満の密度を有する、請求項 10 に記載のポリマーフォーム組成物。

【請求項 12】

前記吸収性粒子がハイドロコロイドの形状で提供される、請求項 10 に記載のポリマーフォーム組成物。

【請求項 13】

前記吸収性粒子が高吸水性である、請求項 10 に記載のポリマーフォーム組成物。

【請求項 14】

前記ポリマー材料が感圧接着剤を含む、請求項 10 に記載のポリマーフォーム組成物。

【請求項 15】

前記吸収性粒子が、疎水性オイル中に分散された架橋親水性ポリマー微粒子の逆エマルジョンで提供される、請求項 10 に記載のポリマーフォーム組成物。

【請求項 16】

前記ポリマー材料が異なるポリマーの混合物を含む、請求項 10 に記載のポリマーフォーム組成物。

【請求項 17】

生物活性剤をさらに含む、請求項 10 に記載のポリマーフォーム組成物。

【請求項 18】

ポリマー材料；
高吸収性粒子を含むハイドロコロイド；および

10

20

30

40

50

熱発泡性微小球；

を含む、吸収性ポリマーフォーム組成物であって、

前記ポリマーフォームが 0.8 g / cm^3 未満の密度を有する、吸収性ポリマーフォーム組成物。

【請求項 19】

微小球の発泡温度未満の温度で、ポリマー材料、吸収性粒子、および熱発泡性微小球を組み合わせて、混合物を形成する工程；

前記熱発泡性微小球の前記発泡温度を超える温度に前記混合物の温度を上げる工程；
を含む方法によって製造可能な吸収性ポリマーフォーム組成物。

【請求項 20】

前記ポリマー材料が感圧接着剤を含む、請求項 19 に記載の吸収性ポリマーフォーム組成物。

【請求項 21】

前記吸収性粒子が、疎水性オイル中に分散された架橋親水性ポリマー微粒子の逆エマルジョンで提供される、請求項 19 に記載の吸収性ポリマーフォーム組成物。

【請求項 22】

前記ポリマー材料が異なるポリマーの混合物を含む、請求項 19 に記載の吸収性ポリマーフォーム組成物。

【請求項 23】

生物活性剤をさらに含む、請求項 19 に記載の吸収性ポリマーフォーム組成物。

【請求項 24】

押出機において微小球の発泡温度未満の温度で、ポリマー材料、吸収性粒子、および熱発泡性微小球を組み合わせて、混合物を形成する工程；

押出し成形中、前記熱発泡性微小球の前記発泡温度を超える温度に前記混合物の温度を上げる工程；

を含む、吸収性ポリマーフォーム組成物を製造する方法。

【請求項 25】

得られた発泡組成物が 0.8 g / cm^3 未満の密度を有する、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

請求項 1 に記載の組成物を含む医療物品。

【請求項 27】

創傷ドレッシング材または創傷パッキング材である、請求項 26 に記載の医療物品。

【請求項 28】

請求項 10 に記載の組成物を含む医療物品。

【請求項 29】

創傷ドレッシング材または創傷パッキング材である、請求項 28 に記載の医療物品。

【請求項 30】

請求項 18 に記載の組成物を含む医療物品。

【請求項 31】

創傷ドレッシング材または創傷パッキング材である、請求項 30 に記載の医療物品。

【請求項 32】

請求項 1 に記載のポリマー組成物を創傷に適用することを含む、ポリマー組成物を使用する方法。

【請求項 33】

請求項 10 に記載のポリマー組成物を創傷に適用することを含む、ポリマー組成物を使用する方法。

【請求項 34】

請求項 18 に記載のポリマー組成物を創傷に適用することを含む、ポリマー組成物を使用する方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

特にフォーム形状の吸収性ポリマー組成物は、ヒトの漿液を吸収する医療創傷ドレッシング材および創傷パッキングなどの液体管理用途において有用である。従来の吸収性ポリマーフォームとしては通常、(1)化学的発泡剤の熱分解、またはガスとポリマー/ハイドロコロイドブレンドをブレンドすることによって、ガスセルをポリマー中に導入することによって製造される独立気泡フォーム、または(2)ポリエーテル-ポリウレタンプルポリマーなどの重合性親水性ポリマーとガスをブレンドすることによって製造される連続気泡フォームが挙げられる。方法(2)によって製造される吸収性フォームは、ヒト漿液の急速な吸収性を有するが、ほとんど圧力がかけられないか、または圧力が全くかけられない場合、液体を保持しない。方法(1)により製造される吸収性フォームは、空隙空間の減少を引き起こす、独立気泡構造の不適切な冷却、それに続く合体および崩壊のために、押出し成形で形成した後に独立気泡構造の維持に関して、難しい製造問題を提起する。

【0002】

結果的に、低程度ないし中程度に滲出する創傷の液体管理を容易にするために、最初に十分に水溶液を取り込む発泡ハイドロコロイドと、安定化されたフォームモフォロジー(foam morphology)を有する組成物を提供する容易な方法を提供する必要がある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

第1の態様において、本発明は、ポリマー材料と、吸収性粒子と、熱発泡性微小球と、を含む吸収性ポリマー組成物に関する。第2の態様において、本発明は、ポリマー材料と、吸収性粒子と、熱発泡性微小球と、を含む吸収性ポリマーフォーム組成物である。本明細書において、吸収性粒子および発泡性微粒子は2つの異なる材料である。

【0004】

好ましくは、吸収性粒子は、マトリックス(例えば、炭化水素オイル)中に提供され、エマルジョンが形成される(例えば、逆エマルジョン)。かかるエマルジョンは単に、「ハイドロコロイド」と呼ばれることが多い。

【0005】

特定の実施形態において、吸収性粒子は高吸水性である。本明細書において、「吸収性」とは、材料が水または体液を吸収することができることを意味し、「高吸水性」とは、材料がその重量の少なくとも100%を吸収することを意味する。

【0006】

好ましくは、熱発泡微小球を含む本発明のポリマーフォーム組成物は、 0.8 g/cm^3 (cc)未満、好ましくは 0.7 g/cm^3 未満の密度を有する。

【0007】

特に好ましい実施形態において、本発明は、ポリマー材料と、高吸収性粒子を含むハイドロコロイドと、熱発泡微小球と、を含むポリマーフォーム組成物を提供し、そのポリマーフォームは、 0.8 g/cm^3 未満の密度を有する。

【0008】

他の実施形態において、本発明は、微小球の発泡温度未満の温度で、ポリマー材料、吸収性粒子(好ましくは、ハイドロコロイドの形状)、熱発泡性微小球を組み合わせ、混合物を形成する工程;その熱発泡性微小球の発泡温度を超える温度に混合物の温度を上げる工程;を含む方法によって製造することが可能である吸収性ポリマーフォーム組成物を特徴とする。

【0009】

さらに他の実施形態において、本発明は、押出機において微小球の発泡温度未満の温度で、ポリマー材料、吸収性粒子(好ましくは、ハイドロコロイドの形状)、熱発泡性微小球を組み合わせ、混合物を形成する工程;押出し成形中、その熱発泡性微小球の発泡温

10

20

30

40

50

度を超える温度に混合物の温度を上げる工程；を含む方法を提供する。 0.8 g / cm^3 (cc) 未満（好ましくは 0.7 g / cm^3 未満）の密度を有する発泡組成物が形成されることが好ましい。

【0010】

本発明は、ポリマー組成物を含む医療物品もまた提供する。その医療物品は、多種多様な製品のいずれかであることができるが、創傷ドレッシング材および創傷パッキング材であることが好ましい。

【0011】

本発明は、ポリマー組成物を製造かつ使用する方法も提供する。

【0012】

本明細書において使用される、「1つの(a)」、「1種類の(an)」、「その(the)」、「少なくとも1つの」および「1種または複数種の」は同義で用いられている。本明細書において、終点による数の範囲の列挙は、その範囲内に包含されるすべての数を含み、例えば1～5は1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等を含む。

【0013】

本発明の上記の概要は、開示されるそれぞれの実施形態または本発明のあらゆる実施を説明することを意図するものではない。以下の説明では、例示的な実施形態をさらに詳細に示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、ポリマー材料、吸収性粒子（好ましくは、ハイドロコロイドの形状で提供される）、任意の生物活性剤、熱発泡性微小球を含むポリマー組成物を提供する。このポリマー材料は、ポリマーの混合物を含むことができる。所望の場合には、感圧接着剤を含むこともできる。ポリマー組成物は、押出しフィルム（例えば、厚さ 0.5 mm ～ 10 mm を有する）、コーティング、ハイドロコロイド（つまり、第2相に粒子を含有し、通常、親油性相（例えば、疎水性オイル）中に分散された親水性粒子を含有する材料）、成形物品等の多種多様な形状をとることができる。

【0015】

そのポリマー組成物を加熱して、熱発泡性微小球を発泡させ、吸収性フォームなどのフォームを提供することが好ましい。その中に発泡微小球を有する、かかるポリマーフォーム組成物は、 0.8 g / cm^3 (cc) 未満、好ましくは 0.7 g / cm^3 未満の密度を有することが好ましい。

【0016】

熱発泡性微小球の発泡は、押出機において体験するような圧力下にて、または空気循環オープン内で見られるような周囲条件下にて行うことができる。

【0017】

好ましくは、吸収性ポリマーフォーム組成物は、 0.8 g / cm^3 (cc) 未満（好ましくは 0.7 g / cm^3 未満）の密度を有する発泡組成物が形成されるように、押出し成形中に微小球の発泡温度未満の温度で、ポリマー材料、吸収性粒子（好ましくは、ハイドロコロイドの形状）、任意の生物活性剤、および熱発泡性微小球を含む成分を合わせる工程を含む方法によって製造可能である。

【0018】

押出機において材料を押出し成形し、微小球を発泡させることによって形成された本発明の吸収性フォームは、(1) 非発泡組成物（非発泡微小球を含有する、または含有しない）；(2) 化学的発泡剤の熱分解により製造されるフォーム；(3) 熱オープン暴露などによって押出し成形後に発泡された熱発泡性微小球を含有する押出フィルムから製造されるフィルム；と比較して、水溶液の最初の取り込みが実質的に高いことが発見されている。

【0019】

注目すべきことには、本発明の好ましい組成物は、驚くべき吸収速度を示す。例えば、

10

20

30

40

50

膨潤時間 2 時間にて、脱イオン水吸収率は、発泡されていない、または化学的発泡剤を使用して発泡された同じポリマー組成物よりも、好ましくは少なくとも 10 %、さらに好ましくは少なくとも 20 % 高い。

【0020】

ポリマー材料

様々な異なるポリマー、ならびにその混合物をポリマー材料（つまり、ポリマーマトリックス）に使用することができる。かかるポリマーは、熔融加工、特に押出し成形加工に適しているポリマーであることが好ましい。当技術分野でよく理解されているように、ポリマー組成物の広範な物理的性質は、異なるポリマーの種類および量を選択することによって得ることができる。

10

【0021】

本発明の吸収性ポリマー組成物を製造するために使用されるポリマー材料は、それらが液体であるか、またはポンピング可能であり、熔融プロセス（例えば、押出しまたは配合）に使用される温度（例えば、50 ~ 300）で組成物を著しく分解またはゲル化しない場合に、熔融加工可能である。かかる材料は、押出し成形において用いられる加工温度およびせん断速度にて、キャピラリー・メルト・レオメトリーによって測定された 10 ~ 1,000,000 ポアズの熔融粘度を有することが好ましい。通常、適切な材料は、温度 125 ~ 175 およびせん断速度約 100 s^{-1} (s^{-1}) でこの範囲内の熔融粘度を有する。

【0022】

複数のポリマー成分をブレンドする場合、成分それぞれが同様な熔融粘度を有することが好ましい。細かく分散されたモフォロジーを形成する能力は、熔融混合温度での成分のせん断粘度の比に関係がある。せん断粘度は、押出し成形ブレンド条件に近いせん断速度、すなわち 100 s^{-1} および 175 で、キャピラリーレオメトリーを使用して決定される。高い粘度の成分が、少ない方の成分として存在する場合、少ない方の成分と、多い方の成分との粘度比は、好ましくは 20 : 1 未満であり、さらに好ましくは 10 : 1 未満である。低い粘度の成分が、少ない方の成分として存在する場合、少ない方の成分と、多い方の成分との粘度比は、好ましくは 1 : 20 を超え、さらに好ましくは 1 : 10 を超える。個々の成分の熔融粘度は、可塑剤、粘着付与剤もしくは溶媒を添加することによって、または混合温度を変化させることによって変えることができる。

20

30

【0023】

本発明のポリマー組成物のマトリックスに適した有機ポリマーは、ゴム状弾性、熱可塑性、またはその両方であることができる。

【0024】

本発明において有用なエラストマーポリマーは通常、21 で 1 つの相を形成し、0 未満のガラス転移温度を有し、かつゴム状弾性を示す材料である。エラストマーポリマーとしては、限定されないが、ポリイソブレンポリイソブレン、スチレン - ジエンブロックコポリマー、天然ゴム、ポリウレタン、ポリエーテル - ブロック - アミド、ポリ - オレフィン、メタクリル酸（アクリル酸）の（C1 ~ C20）アクリル酸エステル、エチレン - オクテンコポリマー、およびその組み合わせが挙げられる。本発明において有用なエラストマー材料としては、例えば、CV-60（国際的商品として入手可能な、ムーニー粘度（ML1 + 4、100）60 + / - 5 を有する、粘度制御グレードの天然ゴム）などの天然ゴム；テキサス州ヒューストンのエクソン・ケミカル社（Exxon Chemical Co., Houston, Texas）から市販のエクソン（Exxon）ブチル 268 などのブチルゴム；テキサス州ヒューストンのクラトン・ポリマー社（Kraton Polymers, Houston, Texas）から市販のキャリフレックス（CARIFLEX）IR309 などの合成ポリイソブレン、およびオハイオ州アクロンのグッドイヤー・タイヤ・ゴム社（Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio）から市販の NATSYN 2210；エチレン - プロピレン；ポリブタジエン；エクソンモービル・ケミカル社（Exxon Mobil Ch

40

50

emical Co.) から市販のビスタネックス (VISTANEX) MM L-80 などのポリイソブチレン; オハイオ州アクロンの B F グッドリッチ社 (B F Goodrich of Akron, Ohio) から市販のアメリカポール (AMERICAN POL) 1011A などのスチレン-ブタジエンランダムコポリマーが挙げられる。

【0025】

本発明において有用な熱可塑性ポリマーとしては、例えば、アイソタクチックポリプロピレンなどのポリオレフィン; 低密度または直鎖状低密度ポリエチレン; 中密度ポリエチレン; 高密度ポリエチレン; ポリブチレン; ポリオレフィンコポリマーまたはターポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマーおよびそのブレンド; デラウェア州ウィルミントンのデュポン社 (E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) から市販のエルバックス (ELVAX) 260 などのエチレン-酢酸ビニルコポリマー; エチレンアクリル酸コポリマー; デラウェア州ウィルミントンのデュポン社 (E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) から市販のサーリン (SURLYN) 1702 などのエチレンメタクリル酸コポリマー; ポリメチルメタクリレート; ポリスチレン; エチレンビニルアルコール; ポリエステル; 非晶質ポリエステル; ポリアミド; ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素化熱可塑性ポリマー; ポリテトラフルオロエチレン; フッ素化エチレン/プロピレンコポリマー; 塩素化ポリエチレンなどのハロゲン化熱可塑性ポリマー; およびその組み合わせが挙げられる。他の例示的な熱可塑性ポリマーは、国際公開第 97/23577 号パンフレットに開示されている。

10

20

【0026】

本発明において有用な熱可塑性エラストマーポリマーは一般に、21 で少なくとも 2 つの相を形成し、50 を超える温度で流動し、ゴム状弾性を示す材料である。本発明において有用な熱可塑性エラストマー材料としては、限定されないが、直鎖状、放射状、星形および先細 (tapered) のスチレン-イソブレンブロックコポリマー、例えばクラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers) から市販のクラトン (KRATON) D1107P、およびテキサス州ヒューストンのエニケム・エラストマー・アメリカ社 (EniChem Elastomers Americas, Inc. Houston, Texas) から市販のユーロブレン (EUROPRENE) SOL TE 9110、直鎖状スチレン- (エチレン/ブチレン) ブロックコポリマー、例えばクラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers) から市販のクラトン (KRATON) G1657、直鎖状スチレン- (エチレン/プロピレン) ブロックコポリマー、例えばクラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers) から市販のクラトン (KRATON) G1657X、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、例えばクラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers) から市販のクラトン (KRATON) D1119P、直鎖状、放射状、星形スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、例えばクラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers) から市販のクラトン (KRATON) D1118X、およびエニケム・エラストマー・アメリカ社 (EniChem Elastomers Americas, Inc.) から市販のユーロブレン (EUROPRENE) SOL TE 6205、デュポン社 (E. I. DuPont de Nemours & Co.) から市販のハイトレル (HYTREL) G3548 などのポリエーテルエステル、および式 - (CH₂ - CHR) (式中、R は、炭素原子 2 ~ 10 個を含有するアルキル基である) により表される材料など、ポリ- - オレフィンベースの熱可塑性エラストマー材料、およびエンゲージ (ENGAGE) EG8200 などのメタロセン触媒をベースとするポリ- - オレフィン、デラウェア州ウィルミントンのデュポン社 (E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) から市販のエチレン/1-オクテンコポリマーが挙げられる。他の例示的な熱可塑性エラストマーは、国際公開第 96/25469 号パンフレットに開示されている。

30

40

【0027】

50

特定の実施形態に関して、ポリマー材料は感圧接着剤（P S A）を含有することが好ましい。そのポリマーは、本発明において有用であるように、感圧性を保持する必要はないことに留意すべきである。異なるポリマーを組み合わせ使用してもよく、特定のポリマーがフォーム含有最終物品の所望の特性に基づいて選択される。

【0028】

本発明において有用な感圧接着剤としては、限定されないが、天然ゴム、合成ゴム、スチレンブロックコポリマー、エラストマー、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリル樹脂、ポリ - オレフィン、シリコン、およびそのブレンドが挙げられる。

【0029】

有用な天然ゴム P S A は一般に、素練り天然ゴム、天然ゴム 100 部に対して 1 種または複数種の粘着付与樹脂 25 部 ~ 300 部、通常、1 種または複数種の酸化防止剤 0.5 ~ 2.0 部を含有する。天然ゴムは、薄青白いクレープグレードから暗いリブドスモークシートまでのグレードの範囲であり、C V - 60、粘度制御ゴムグレード、および S M R - 5、リブドスモークシートゴムグレードなどの例を含む。天然ゴムと共に使用される粘着付与樹脂は一般に、限定されないが、ウッドロジンおよびその水素化誘導体；様々な軟化点のテルペン樹脂、および石油ベースの樹脂、例えば、エクソン・ケミカル社（E x x o n C h e m i c a l C o .）からの市販の C 5 脂肪族オレフィン誘導樹脂の E S C O R E Z 1300 シリーズ、およびデラウェア州ウィルミントンのヘラクレス社樹脂事業部（H e r c u l e s , I n c . , R e s i n s D i v i s i o n , W i l m i n g t o n , D e l a w a r e）から市販のポリテルペン、P I C C O L Y T E S シリーズが挙げられる。天然ゴムへの酸化攻撃を抑制するために、酸化防止剤を使用した結果として、天然ゴム接着剤の凝集強が減少する可能性がある。有用な酸化防止剤としては、限定されないが、コネチカット州ノーウォークの R . T . バンダービルト社（R . T . V a n d e r b i l t C o . , N o r w a l k , C T）から A G E R I T E D として市販されている N - N ' ジ - ナフチル - 1 , 4 - フェニレンジアミンなどのアミン；モンサント・ケミカル社（M o n s a n t o C h e m i c a l C o .）から S A N T O V A R A として市販されている 2 , 5 - ジ - (t - アミル) ヒドロキノンなどのフェノール類、ニュージャージー州タリータウンのチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s I n c . , T a r r y t o w n , N e w J e r s e y）からイルガノックス（I R G A N O X）1010 として市販されているテトラキス [メチレン 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピアネート] メタン、および、ニュージャージー州ウェストパターズのサイテック・インダストリーズ社（C y t e c I n d u s t r i e s I n c . , W e s t P a t t e r s o n , N e w J e r s e y）からアンチオキシダント（A n t i o x i d a n t）2246 として市販されている 2 - 2 ' - メチレンビス（4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール）；およびジチオジブチルカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバメートが挙げられる。他の物質、例えば、可塑剤、顔料、および感圧接着剤を一部加硫するための硬化剤を、天然ゴム接着剤に添加することができる。

【0030】

P S A の他の有用な種類は、合成ゴムを含む。かかる接着剤は一般に、自己粘着性であるか、または粘着付与剤で粘着性にされる、非粘着性のゴムエラストマーである。自己粘着性合成ゴム P S A としては、例えば、ブチルゴム、イソブレン 3 % 未満とイソブチレンとのコポリマー、ポリ - イソブチレン、イソブレンのホモポリマー、ポリ - ブタジエン、例えばペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル社（B a y e r C o r p . , P i t t s b u r g h , P e n n s y l v a n i a）から市販の T A K T E N E 220、およびスチレン / ブタジエンゴムが挙げられる。ブチルゴム P S A は、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛などの酸化防止剤を含有する場合が多い。ポリ - イソブチレン感圧接着剤は通常、酸化防止剤を含有しない。合成ゴム感圧接着剤はまた一般に、溶融プロセスに対して容易である。それらは通常、ポリ - ブタジエンまたはスチレン / ブタジエンゴム、ゴム 100 部当たり粘着付与剤 10 ~ 200 部、および一般に、酸化防止剤、例えばチバ・スペシ

ヤリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals) からの
 イルガノックス (IRGANOX) 1010 0.5 ~ 2.0 部を含む。合成ゴムの一例
 は、BFグッドリッチ社 (BF Goodrich) から市販のスチレン/ブタジエンゴ
 ム、アメリカポール (AMERIPOL) 1011Aである。合成ゴムに有用な粘着付与剤
 としては、ヘラクレス社 (Hercules, Inc.) からのFORAL 85安定化
 ロジンエステルなどのロジン誘導体；合成炭化水素樹脂、例えばヘラクレス社 (Herc
 ules, Inc.) からのPICCOLYTE Aシリーズのポリテルペン、エクソン
 ・ケミカル社 (Exxon Chemical Co) からどちらも市販されているC9
 芳香族/脂肪族オレフィン誘導樹脂のESCOREZ 1300シリーズおよびESCO
 REZ 2000シリーズ、およびポリ芳香族C9樹脂、例えばヘラクレス社 (Herc
 ules, Inc.) からの市販の芳香族炭化水素樹脂のPICCO 5000シリーズ
 が挙げられる。特殊な目的のために、水素化ブチルゴム、顔料、可塑剤、液体ゴム、例え
 ばエクソンモービル・ケミカル社 (ExxonMobil Chemical Co.)
 から市販のビスタネックス (VISTANEX) LMMHポリ-イソブチレン液体ゴム、
 および接着剤を一部加硫するための硬化剤など、他の物質を添加することができる。

【0031】

スチレンブロックコポリマーPSAは一般に、A-BまたはA-B-Aタイプのエラス
 トマー、および樹脂を含み、Aは、熱可塑性ポリスチレンブロックを表し、Bは、ポリ
 イソブレン、ポリ-ブタジエン、ポリ(エチレン/プロピレン)、またはポリ(エチレン
 /ブチレン)のゴム状ブロックを表す。ブロックコポリマーPSAにおいて有用なブロッ
 クコポリマーの例としては、直鎖状、放射状、星形スチレン-イソブレンブロックコポリ
 マー、例えばクラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers Co.) から市
 販のクラトン (KRATON) D1107P、およびエニケム・エラストマー・アメリカ
 社 (EniChem Elastomers Americas, Inc.) から市販の
 ユーロブレン (EUROPRENE) SOL TE 9110、クラトン・ポリマー社 (K
 raton Polymers Co.) から市販のクラトン (KRATON) G16
 57などの直鎖状スチレン-(エチレン/ブチレン)ブロックコポリマー；クラトン・ポ
 リマー社 (Kraton Polymers Co.) から市販のクラトン (KRATON)
 G1750Xなどの直鎖状スチレン-(エチレン/プロピレン)ブロックコポリマー
 ；クラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers Co.) から市販のクラト
 ン (KRATON) D1118Xなどの直鎖状、放射状および星形スチレン-ブタジエン
 ブロックコポリマー、およびエニケム・エラストマー・アメリカ社 (EniChem E
 lastomers Americas, Inc.) から市販のユーロブレン (EURO
 PRENE) SOL TE 6205が挙げられる。ポリスチレンブロックは、ブロック
 コポリマーPSAに2相構造をもたすドメインを形成する傾向がある。ゴム相と関連す
 る樹脂は一般に、感圧接着剤において粘着性を生じさせる。ゴム相に関連する樹脂の例と
 しては、脂肪族オレフィン誘導樹脂、例えばエクソン・ケミカル社 (Exxon Che
 mical Co.) から市販のESCOREZ 1300シリーズ、およびグッドイヤー
 ・タイヤ・ゴム社 (Goodyear Tire and Rubber Co.) か
 ら市販のWINGTACKシリーズ；ヘラクレス社 (Hercules, Inc.) か
 らどちらも市販されているFORALシリーズおよびSTAYBELITE Ester
 10などのロジンエステル；エクソン・ケミカル社 (Exxon Chemical
 Co.) から市販のESCOREZ 5000シリーズなどの水素化炭化水素；PICC
 OLYTE Aシリーズなどのポリテルペン；および石油またはテレピン油源から誘導さ
 れるテルペンフェノール樹脂、例えばヘラクレス社 (Hercules, Inc.) から
 市販のPICCOFYN A100が挙げられる。熱可塑性相と関連する樹脂は、感圧接
 着剤を剛化する傾向がある。熱可塑性相に関連する樹脂としては、ヘラクレス社 (Her
 cules, Inc.) から市販の芳香族炭化水素樹脂のPICCO 6000シリーズ
 などのポリ芳香族；ペンシルバニア州ピッツバーグのネビル・ケミカル社 (Nevill
 e Chemical Company, Pittsburgh, Pennsylvan

i a) から市販の CUMAR シリーズなどのクマロン・インデン樹脂；およびコールター
 ルまたは石油から誘導され、85 を超える軟化点を有する他の高溶解性パラメーター樹
 脂、例えばオハイオ州ウォレンズビルハイツのアモコ・ケミカル社 (Amoco Chem
 icals, Warrensville Heights, Ohio) から市販のメ
 チルスチレン樹脂のアモコ (AMOCO) 18 シリーズ、ヘラクレス社 (Hercule
 s, Inc.) から市販の PICCOVAR 130 アルキル芳香族ポリインデン樹脂、
 およびヘラクレス社 (Hercules, Inc.) から市販のメチルスチレン/ビニ
 ルトルエン樹脂の PICCOTEX シリーズが挙げられる。特殊な目的で、テキサス州ヒ
 ユーストンのシェブロン・フィリップス・ケミカル社 (Phillips Chemica
 l Co. LP, Houston, Texas) からのポリブテン (Polybutene) - 8 などのゴム相可塑化炭化水素オイル、コネチカット州グリーンウィッチのウィ
 トコ社 (Witco Corp., Greenwich, Connecticut) から
 市販の KAYDOL、およびクラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers
 Co.) から市販の SHELLFLEX 371；顔料；酸化防止剤、例えばチバ・スペ
 シャリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals) から
 両方市販されているイルガノックス (IRGANOX) 1010 およびイルガノックス (IRGANOX) 1076、コネチカット州ミドルベリユニロイヤル・ケミカル社 (Uniroyal Chemical Co., Middlebury, Connecticut) から市販されている BUTAZATE、ニュージャージー州ウェストパターソンのサイテック・インダストリーズ社 (Cytec Industries, Inc., West Paterson, New Jersey) から市販のシアノックス (CYANOX) LDTP、およびモンサント社 (Monsanto Co.) から市販の BUTASAN；デュポン社 (E. I. DuPont de Nemours & Co.) から市販の NBC、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなどのオゾン分解防止剤；テキサス州ヒューストンのエクソンモービル・ケミカル社 (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas) から市販のビスタネックス (VISTANEX) LMMH ポリ・イソブチレンゴムなどの液体ゴム；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals) から市販されているイルガノックス (IRGANOX) 1010 および TINUVIN P などの紫外線防止剤を含む他の材料をスチレンブロックコポリマーに添加することができる。

10

20

30

【0032】

ポリビニルエーテル PSA は一般に、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルまたはビニルイソブチルエーテルのホモポリマーのブレンドであるか、または目的の感圧性を得るために、ビニルエーテルのホモポリマーと、ビニルエーテルおよびアクリレートのコポリマーとのブレンドである。重合度に応じて、ホモポリマーは、粘性のオイル、粘着性の軟質樹脂またはゴム状物質である。ポリビニルエーテル接着剤に使用されるポリビニルエーテルは、ビニルメチルエーテル、例えばニュージャージー州マウントオリブの BASF 社 (BASF Corp., Mount Olive, New Jersey) から市販のルタノール (LUTANOL) M40、ニュージャージー州ウェインのインターナショナル・スペシャリティ・プロダクツ社 (International Specialty Products, Inc. Wayne, New Jersey) から市販の GANTREZ M 574 および GANTREZ 555；ルタノール (LUTANOL) A25、ルタノール (LUTANOL) A50 およびルタノール (LUTANOL) A100 などのビニルエチルエーテル；ルタノール (LUTANOL) I30、ルタノール (LUTANOL) I60、ルタノール (LUTANOL) IC、ルタノール (LUTANOL) I60D およびルタノール (LUTANOL) I65D などのビニルイソブチルエーテル；アクロナール (ACRONAL) 550 D などのメタクリレート/ビニルイソブチルエーテル/アクリル酸 (BASF 社からすべて市販されている) に基づくポリマーを含む。ポリ・ビニルエーテル感圧接着剤を安定化するのに有用な酸化防止剤としては、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty C

40

50

hemicals) から市販されているイルガノックス (IRGANOX) 1010、およびバイエル社 (Bayer Corp) からすべて市販されている酸化防止剤 ZKF が挙げられる。BASF 社の文献に記載されているように、特殊な目的のために、粘着付与剤、可塑剤、顔料、およびその組み合わせを含む他の物質を添加することができる。

【0033】

アクリル感圧接着剤ポリマーは、そのアルキル基が通常、炭素原子 1 ~ 20 個 (例えば、炭素原子 3 ~ 18 個) を有する、非第 3 級アルキルアルコールの 1 つまたは複数の (メタ) アクリル酸エステルを重合することによって形成することができる。適切なアクリレートモノマーとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、アクリル酸ラウリル、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、およびその組み合わせが挙げられる。相当するメタクリレートもまた有用である。芳香族アクリレートおよびメタクリレート、例えばベンジルアクリレート、シクロベンジルアクリレートおよびその組み合わせもまた有用である。

10

【0034】

任意に、1 つまたは複数のエチレン性一価不飽和モノマーを (メタ) アクリレートモノマーと共重合することができ；モノマーの特定の量が、ポリマーの所望の特性に基づいて選択される。有用なモノマーのグループは、アクリレートホモポリマーのガラス転移温度よりも高いホモポリマーガラス転移温度を有するモノマーを含む。このグループにおける適切なモノマーの例としては、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、置換アクリルアミド、例えば N, N-ジメチルアクリルアミド、イタコン酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、イソボルニルアクリレート、シアノエチルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、無水マレイン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアクリルアミド、-カルボキシエチルアクリレート、ネオデカン酸、ノナン酸、ネオペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、またはプロピオン酸のビニルエステル (例えば、商品名 VYNATES として、コネチカット州ダンバリーのユニオン・カーバイド社 (Union Carbide Corp., Danbury, Conn.) から市販されている)、塩化ビニリデン、スチレン、ビニルトルエン、アルキルビニルエーテル、およびその組み合わせが挙げられる。アクリレートまたはメタクリレートモノマーと共重合することができるエチレン性一価不飽和モノマーの第 2 グループは、アクリレートホモポリマーのガラス転移温度よりも低いホモポリマーガラス転移温度を有するモノマーを含む。この種類に入る適切なモノマーの例としては、エチルオキシエトキシエチルアクリレート ($T_g = -71$)、メトキシポリエチレングリコール 400 アクリレート ($T_g = -65$; 商品名「NK エステル (Ester) AM-90G」として、新中村化学工業株式会社 (Shin Nakamura Chemical Co., Ltd., Tokyo, JP) から市販されている)、およびその組み合わせが挙げられる。

20

30

【0035】

ポリ (1-アルケン) 感圧接着剤とも呼ばれるポリ- -オレフィン PSA は一般に、米国特許第 5,209,971 号明細書 (バブ (Babu) ら) に記載のように、実質的に架橋されていないポリマー、またはその上にグラフト化された照射活性化可能な官能基を有し得る未架橋ポリマーのいずれかを含む。ポリ- -オレフィンポリマーは自己粘着性であり、かつ/または 1 種または複数種の粘着付与物質を含み得る。未架橋の場合には、ポリマーのインヘレント粘度は一般に、ASTM D 2857-93 の「Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymer」により測定される 0.7 ~ 5.0 デシリットル/グラムである。さらに、そのポリマーは一般に、大部分が非晶質である。有用なポリ- -オレフィンポリマーとしては、例えば、炭素原子 3 ~ 18 個 (C3 ~ C18) のポリ (1-アル

40

50

ケン) ポリマー、好ましくはC5～C12 - オレフィン、およびC3を有する、さらに好ましくはC6～C8を有するそれらのコポリマー、およびC3を有するそれらのコポリマーが挙げられる。粘着付与物質は通常、ポリ - - オレフィンポリマーに混和性の樹脂である。ポリ - - オレフィンポリマー中の粘着付与樹脂の総量は、特定の用途に応じて、ポリ - - オレフィンポリマー100部当たり0～150重量部の範囲である。有用な粘着付与樹脂としては、C5～C9不飽和炭化水素モノマー、ポリテルペン、合成ポリテルペン等およびその組み合わせを重合することによって得られる樹脂が挙げられる。この種類のC5オレフィンフラクションに基づく、かかる市販の樹脂の例は、グッドイヤー・タイヤ・ゴム社 (Goodyear Tire and Rubber Co.) から市販のWINGTACK95およびWINGTACK15粘着付与樹脂である。他の炭化水素樹脂としては、ヘラクレス社 (Hercules, Inc.) から市販のREGALREZ 1078およびREGALREZ 1126、およびイリノイ州シカゴのアラカワケミカルUSA社 (Arakawa Chemical USA, Inc., Chicago, Illinois) から市販のアルコン (ARKON) P115が挙げられる。酸化防止剤、充填剤、顔料、照射活性化架橋剤、およびその組み合わせを含む他の物質を添加することができる。

10

【0036】

シリコンPSAは、2つの主要な成分、ポリマーまたはゴム、および粘着付与樹脂を含む。ポリマーは通常、ポリマー鎖の末端に残留シラノール官能基 (SiOH) を含有する、高分子量ポリジメチルシロキサンまたはポリジメチルジフェニルシロキサン、またはポリジオルガノシロキサンソフトセグメントおよび尿素を末端とするハードセグメントを含むブロックコポリマーである。粘着付与樹脂は一般に、トリメチルシロキシ基 (OSiMe₃) でエンドキャップされた三次元ケイ酸塩構造であり、いくつかの残留シラノール官能基も含有する。シリコンを有する、有用な粘着付与樹脂の例としては、ニューヨーク州ウォーターフォードのジェネラル・エレクトリック社シリコン樹脂事業部 (General Electric Co., Silicone Resins Division, Waterford, New York) からのSR545、およびカリフォルニア州トランスのシンエツシリコンズオブアメリカ社 (Shin-Etsu Silicone of America, Inc., Torrance, California) からのMQD-32-2が挙げられる。一般的なシリコン感圧接着剤の製造は、米国特許第2,736,721号明細書 (デクスター (Dexter)) に記述されている。シリコン尿素ブロックコポリマー感圧接着剤の製造が、米国特許第5,214,119号明細書 (レイル (Leir) ら) に記述されている。シリコンに添加することができる他の物質としては、顔料、可塑剤、および充填剤が挙げられる。充填剤は通常、シリコン感圧接着剤100部当たり0部～10部の量で使用される。シリコンと共に使用することができる充填剤の例としては、酸化亜鉛、シリカ、カーボンブラック、顔料、金属粉末、炭酸カルシウムおよびその組み合わせが挙げられる。

20

30

【0037】

国際公開第97/00163号パンフレットに記載のプロセスによって製造される固形エラストマーゲルも、本発明において有用なポリマーである。一般に、国際公開第97/00163号パンフレットに記載の方法は、スチレンブロックコポリマー (例えば、スチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-エチレンブチレン-スチレン) および可塑剤から固形エラストマーゲルを製造するための方法である。この方法は：(1) 複数の送込みセクションを有する押出機であって、それぞれの送込みセクションに続いて、押出機のバレルに沿った混合セクションがある押出機を提供する工程；(2) 動作する押出機の送込みセクションのうちの1つにコポリマーを導入する工程；(3) 次の混合セクションにおいてコポリマーを加熱し、せん断する工程；(4) ゲルを繰り返し圧縮、減圧した後、その形を維持するであろう、室温で固形エラストマーゲルを生成するパターンおよび速度にて、供給セクションの少なくとも1つに通して、可塑剤をコポリマーに導入する工程；(5) 押出機からゲルを押出す工程；を含む。押出し工程は、ダイを通してゲルを押出し、

40

50

所定の断面を有する、ある長さのゲルを形成することを含み、この方法はさらに、(6) 押出されたゲルをある長さに切断して、パッドにおいて使用することができる均一な断面を有するゲルの片を形成する工程を含む。その代わりとして、この方法はさらに、(6) 押出されたゲルを所定の形を有する金型に射出する工程を含むことができる。

【0038】

目的の効果のために、前述のポリマーの様々な組み合わせを使用することができる。

【0039】

ポリマーは、架橋性化合物を添加することによって、または電子ビームもしくはガンマ線照射によって架橋することができる。架橋性化合物は、エチレン性多価不飽和化合物であることができ、そのエチレン基はビニル基、アルキル基、および/または窒素、酸素、もしくは炭素原子に結合するメタリル基である。架橋性ビニル含有ポリマーの例示的な化合物としては、限定されないが、ジビニル、ジアリルまたはジメタリルエステル(例えば、コハク酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、シュウ酸ジビニル、マロン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、イタコン酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、ジグリコール酸ジアリル、シュウ酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、コハク酸ジアリル、アゼライン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、マレイン酸ジメタリル、シュウ酸ジメタリル、マロン酸ジメタリル、コハク酸ジメタリル、グルタル酸ジメタリル、およびアジピン酸ジメタリル)、ジビニル、ジアリルまたはジメタリルエーテル(例えば、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ブタンジオールジアリルエーテル、エチレングリコールジメタリルエーテル、ジエチレングリコールジメタリルエーテル、およびブタンジオールジメタリルエーテル)、ジビニル、ジアリルまたはジメタリルアミド、例えばビス(N-ビニルラクタム)、(例えば、3,3'-エチリデンビス(N-ビニル-2-ピロリドン))、およびジビニル、ジアリルまたはジメタリル尿素が挙げられる。所望の場合には、かかる架橋剤の様々な組み合わせを使用することができる。

10

20

【0040】

吸収性粒子

好ましくはハイドロコロイドの形状の吸収性粒子をポリマーに添加することによって、組成物に親水性特性が付与される。本発明で使用される粒子は、ヒト漿液を含む水溶液を吸収することができる、合成的に製造されたポリマーまたは天然ポリマーである。本発明の範囲内の粒子の種類は、単一または複数のモノマーから製造された合成ポリマー、天然に存在する親水性ポリマーまたは化学修飾された天然親水性ポリマーを含む。

30

【0041】

かかる粒子の限定されない例としては、ポリヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレート、ポリビニルラクタム、ポリビニルアルコール、ポリオキシアルキレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、スルホン酸ポリスチレン、天然多糖類または合成的に修飾された多糖類、アルジネート、キサンタンガム、ガーゴム、セルロース系材料、およびその組み合わせが挙げられる。

【0042】

医療用途で使用する場合、その粒子は、皮膚科学的に許容可能であり、患者の皮膚と、または組成物中に存在する抗菌剤を含む吸収性発泡組成物の他の成分と非反応性であることが好ましい。

40

【0043】

望ましくは、この粒子は、直鎖状であるか、または架橋されている合成ポリマーを含む。合成ハイドロコロイドの限定されない例としては、N-ビニルラクタム、例えばN-ビニル-2-ピロリドン、5-メチル-N-ビニル-2-ピロリドン、5-エチル-N-ビニル-2-ピロリドン、3,3-ジメチル-N-ビニル-2-ピロリドン、3-メチル-N-ビニル-2-ピロリドン、3-エチル-N-ビニル-2-ピロリドン、4-メチル-N-ビニル-2-ピロリドン、4-エチル-N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-

50

2 - バレロラクタム、N - ビニル - 2 - カプロラクタム、およびその組み合わせから製造されるポリマーが挙げられる。

【0044】

吸収性粒子を製造するのに有用な他のモノマーとしては、ヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレート（2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2, 3 - ジヒドロキシプロピルメタクリレート）、アクリル酸、メタクリル酸および第3級アミノ - メタクリルイミド（例えば、トリメチルアミノ - メタクリルイミドなど）、クロトン酸、ピリジン、およびその組み合わせが挙げられる。

【0045】

吸収性粒子を製造するのに有用な他のモノマーとしては、水可溶性アミド（N - （ヒドロキシメチル）アクリルアミドおよび - メタクリルアミド、N - （3 - ヒドロキシプロピル）アクリルアミド、N - （2 - ヒドロキシエチル）メタクリルアミド、N - （1, 1 - ジメチル - 3 - オキサブチル）アクリルアミド、N - [2 - （ジメチルアミン）エチル]アクリルアミドおよび - メタクリルアミド、N - [3 - （ジメチルアミノ） - 2 - ヒドロキシルプロピル]メタクリルアミド、およびN - [1, 1 - ジメチル - 2 - （ヒドロキシメチル） - 3 - オキサブチル]アクリルアミドなど）；水可溶性ヒドラジン誘導体（トリアルキルアミンメタクリルイミド、およびジメチル - （2 - ヒドロキシプロピル）アミンメタクリルイミドなど）；モノオレフィンスルホン酸およびそれらの塩（例えば、エチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウムおよび2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸）；およびそのモノマーの非環状または環状主鎖に窒素を含有する以下のモノマー：1 - ビニル - イミダゾール、1 - ビニル - インドール、2 - ビニルイミダゾール、4 - ビニル - イミダゾール、2 - ビニル - 1 - メチル - イミダゾール、5 - ビニル - ピラゾリン、3 - メチル - 5 - イソプロペニル - ピラゾール、5 - メチレン - ヒダントイン、3 - ビニル - 2 - オキサゾリドン、3 - メタクリルイル - 2 - オキサゾリドン、3 - メタクリルイル - 5 - メチル - 2 - オキサゾリドン、3 - ビニル - 5 - メチル - 2 - オキサゾリドン、2 - および4 - ビニル - ピリジン、5 - ビニル - 2 - メチル - ピリジン、2 - ビニル - ピリジン - 1 - オキシド、3 - イソプロペニル - ピリジン、2 - および4 - ビニル - ピペリジン、2 - および4 - ビニル - キノリン、2, 4 - ジメチル - 6 - ビニル - s - トリアジン、4 - アクリル - モルホリン、およびその組み合わせが挙げられる。

【0046】

他の吸収性粒子としては、天然に存在する、または合成的に製造されたポリマーが挙げられる。これらの材料は、ポリビニルアルコール、ポリオキシアルキレン、および多糖類、ゴム、修飾セルロース系材料などの天然に存在するまたは合成的に修飾された材料、およびその組み合わせを含む。

【0047】

代表的な多糖類としては、デンプン、グリコーゲン、ヘミセルロース、ペントサン、ゼラチン、セルロース、ペクチン、キトサン、およびキチンが挙げられる。代表的なゴムとしては、アラビアゴム、イナゴマメゴム、ガーゴム、寒天、カラゲナン、キサンタンガム、カラヤゴム、アルジネート、トラガカントゴム、ガッチゴム、およびファーセララン（Furcelleran）ゴムが挙げられる。代表的な修飾セルロースとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、およびヒドロキシプロピルセルロースが挙げられる。

【0048】

本発明の有用な吸収性粒子は、欧州特許明細書第0 172 724 B1号および同0 126 528 A2号に記載の逆相重合法によって製造することが好ましく、それによって、疎水性オイル中に分散された直系0.2 ~ 10ミクロンの架橋親水性ポリマー微粒子を有する逆エマルジョンが形成される（ポリマーは疎水性オイルと混和性であるように選択されることが好ましい）。これらのエマルジョンは、チバ・スペシャリティ・ケ

ミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals) から商品名サルケア (SALCARE) として市販されている。親水性ポリマーは、アニオン (サルケア (SALCARE) SC91 として市販されている、鉱油中で固形分 50 重量 % のポリアクリル酸ナトリウム) またはカチオン (サルケア (SALCARE) SC95 として市販されている、鉱油中で固形分 50 重量 % のジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチレン第 4 級アンモニウム塩) であることができる。他の吸収性粒子は、欧州特許出願第 0 4 8 9 9 6 7 A 1 号に記載の揮発性溶媒を使用して製造することができる。

【0049】

吸収性粒子の直鎖状ポリマー鎖の架橋は、水溶液を吸収すると凝集性が向上することが望まれる。かかる架橋が、上述のビニルモノマーから製造されたポリマーに望まれる場合、そのエチレン性基が、窒素、酸素または炭素原子に結合するビニル、アリル、またはメタリル基である、エチレン性多価不飽和化合物を使用することができる。

10

【0050】

ビニル含有ポリマーに対する架橋剤の限定されない例としては、ジビニル、ジアリル、またはジメタリルエステル (例えば、エチレングリコールジメタクリレート、コハク酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、シュウ酸ジビニル、マロン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、イタコン酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、ジグリコール酸ジアリル、シュウ酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、コハク酸ジアリル、アゼライン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、マレイン酸ジメタリル、シュウ酸ジメタリル、マロン酸ジメタリル、コハク酸ジメタリル、グルタル酸ジメタリル、およびアジピン酸ジメタリル) ; ジビニル、ジアリルまたはジメタリルエーテル (例えば、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ブタンジオールジアリルエーテル、エチレングリコールジメタリルエーテル、ジエチレングリコールジメタリルエーテル、およびブタンジオールジメタリルエーテル) ; ジビニル、ジアリルまたはジメタリルアミド、例えばビス (N - ビニルラクタム) 、 (例えば、3 , 3' - エチレンビス (N - ビニル - 2 - ピロリドン) およびメチレン - ビス - アクリルアミド) ; およびジビニル、ジアリルおよびジメタリル尿素が挙げられる。架橋剤の様々な組み合わせを使用することができる。

20

【0051】

n - ビニルラクタムについては、好ましい架橋剤は、マレイン酸ジアリルおよび 3 , 3' - エチリデンビス (N - ビニル - 2 - ピロリドン) である。アクリレートおよびメタクリレートについては、好ましい架橋剤は、エチレングリコールジメタクリレートおよびメチレン - ビス - アクリルアミドである。ポリビニルラクタム (例えば、ポリ - N - ビニルピロリドン) については、好ましい架橋剤は、マレイン酸ジアリルまたは 3 , 3' - エチリデンビス (N - ビニル - 2 - ピロリドン) である。

30

【0052】

発泡性微小球

本発明において有用な発泡性微小球は、柔軟な、熱可塑性ポリマーシェル、および微小球の発泡温度を超えて加熱すると発泡する液体および/またはガスを含むコアを特徴とする。この発泡は通常、ポリマーシェルの軟化、および液体またはガスコアの発泡を伴う。コア材料は、ポリマーシェルの軟化温度よりも低い沸点を有する有機物質であることが好ましい。適切なコア材料の例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、イソブタン、ネオペンタン、およびその組み合わせが挙げられる。

40

【0053】

ポリマーシェルに用いられる熱可塑性樹脂の選択は、フォームの機械的性質に影響する。したがって、フォームの特性は、微小球を適切に選択することによって、または異なる種類の微小球の混合物を使用することによって調節することができる。例えば、高い引張り強さおよび凝集強さが望まれる場合、特にアクリロニトリル含有率が、樹脂に対して少なくとも 50 重量 % 、さらに好ましくは少なくとも 60 重量 % 、またさらに好ましくは少

50

なくとも70重量%である場合に、アクリロニトリル含有樹脂は有用である。一般に、アクリロニトリル含有率が増加するに従って、引張り強さおよび凝集強さの両方が増大する。場合によっては、フォームがマトリックスよりも低い密度を有するとしても、ポリマーマトリックスのみよりも高い引張り強さおよび凝集強さを有するフォームを製造することが可能である。これによって、高い強度、低密度のフォームを製造する能力 (c a p a b i l i t y) が提供される。

【0054】

ポリマーシェルとして使用することができる適切な熱可塑性樹脂の例としては、(メタ)アクリル酸エステル、例えばポリ-アクリレート;アクリレート-アクリロニトリルコポリマー;およびメタクリレート-アクリル酸コポリマーが挙げられる。塩化ビニリデン含有ポリマー、例えば塩化ビニリデン-メタクリレートコポリマー、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル-塩化ビニリデン-メタクリロニトリル-メチルアクリレートコポリマー、およびアクリロニトリル-塩化ビニリデン-メタクリロニトリル-メチルメタクリレートコポリマーも使用することができるが、高い強度が望まれる場合には好ましくない。一般に、高い強度が望まれる場合には、微小球シェルは、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下のビニリデンを有する。高強度の用途では、微小球は本質的に塩化ビニリデン単位を含まないことがさらに好ましい。

10

【0055】

市販されている適切な発泡性ポリマー微小球の例としては、商品名ミクロパール (M I C R O P E A R L) F 3 0 D、F 8 0 S D、およびF 1 0 0 Dでニューヨーク州バッファローのピアース・スティーブンス社 (P i e r c e S t e v e n s , B u f f a l o , N e w Y o r k) から市販されているものが挙げられる。ジョージア州ダルースのエクспанセル社 (E x p a n c e l , I n c . , D u l u t h , G e o r g i a) から商品名エクспанセル (E X P A N C E L) 5 5 1、エクспанセル (E X P A N C E L) 4 6 1、およびエクспанセル (E X P A N C E L) 0 9 1で市販されている発泡性ポリマー微小球もまた適している。これらの微小球それぞれが、アクリロニトリル含有シェルを特徴とする。さらに、ミクロパール (M I C R O P E A R L) F 8 0 S DおよびF 1 0 0 D、およびエクспанセル (E X P A N C E L) 0 9 1微小球は、シュエル中に本質的に塩化ビニリデン単位を含有しない。

20

【0056】

発泡性微小球の様々な組み合わせを使用することができる。発泡性微小球の量は、フォーム製品の所望の特性に基づいて選択される。一般に、微小球の濃度が高くなるにしたがって、フォームの密度は低くなる。一般に、微小球の量は、ポリマー100部に対して、好ましくは少なくとも0.1重量部、さらに好ましくは少なくとも0.5重量部である。微小球の量は、ポリマー100部に対して、好ましくは最大で50重量部、さらに好ましくは最大で20重量部である。

30

【0057】

生物活性剤

本発明のポリマー組成物は、生物活性剤を含有することができる。その例としては、限定されないが、塩化銀、酸化銀、硝酸銀、酢酸銀、乳酸銀、硫酸銀、塩化銅、硝酸銅、酢酸銅、乳酸銅、硫酸銅、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、乳酸亜鉛、および硫酸亜鉛などの抗菌剤が挙げられる。使用することができる他の抗菌剤としては、パラクロロメタキシレノール、クロルヘキシジンおよびその塩、ヨウ素、およびヨードフォア、およびネオマイシン、バシトラシン、ポリミキシンBなどの抗生物質が挙げられる。好ましい組成物は、1種類を超える生物活性剤を有する。

40

【0058】

生物活性剤は、目的の効果(例えば、抗菌作用)が得られる量でポリマー組成物中に存在する。生物活性剤は、ポリマー組成物が安定性であるような量で存在することが好ましい。このコンテキストにおいて、「安定性」とは、組成物が、以下の種類の照射:可視光、紫外線、電子ビームおよびガンマ線滅菌の少なくとも1つの存在下にて、通常の照射時

50

間にわたり黒く変色しないことを意味する。

【0059】

任意の添加剤

本発明のポリマー組成物は、多種多様な任意の添加剤（PSAについて上述の添加剤に加えて）を含むことができる。例としては、第2の生物活性剤、第2の吸収性粒子、化学的発泡剤、物理的発泡剤、膨潤剤、充填剤、顔料、染料、可塑剤、粘着付与剤、架橋剤、紫外線安定剤および熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、押出し助剤、連鎖移動剤、およびその組み合わせが挙げられる。

【0060】

特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物は、無機または有機の充填剤を含むことができる。無機充填剤の例としては、バリタ、チョーク、セッコウ、キーゼリット、炭酸ナトリウム、二酸化チタン、酸化セリウム、二酸化ケイ素、カオリン、カーボンブラック、および中空ガラスマイクロビーズが挙げられる。有機充填剤の例としては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、尿素-ホルムアルデヒドおよびポリエチレンをベースとする粉末が挙げられる。適切な短繊維（chopped fiber）の例としては、ガラス繊維（通常、長さ0.1ミリメートル（mm）～1mm）または例えば、ポリエステルまたはポリアミド繊維などの有機由来の繊維が挙げられる。

10

【0061】

ポリマー組成物に色を付与するために、例えば酸化鉄もしくは酸化クロム顔料またはフタロシアニン-もしくはモノアゾベースの顔料など、有機または無機ベースの染料または有色を使用することが可能である。

20

【0062】

製造方法

以下の例示的な押出し成形プロセスを、ポリマーマトリックス、吸収性粒子（通常、ハイドロコロイドの形状で提供される）、任意の生物活性剤、および発泡性ポリマー微小球を特徴とする吸収性ポリマーフォーム組成物を製造するために使用することができる。そのプロセスでは、押出し成形に適切な小さな粒子に樹脂を軟化および粉碎する、第1の押出機（通常、一軸スクリュウ押出機）に、ポリマー（1種または複数種）を最初に供給する。ポリマーは最終的に、フォームのポリマーマトリックスを形成する。ペレット、ビレット、パッケージ、ストランド、およびロープを含むいずれかの簡便な形態で、そのポリマーを第1の押出機に添加する。

30

【0063】

次に、押出機の混練セクションの直前の箇所で、ポリマー、吸収性粒子、および発泡性微小球を除く他のすべての添加剤を第2押出機（例えば、一軸スクリュウまたは二軸スクリュウ押出機）に供給する。合わせた後、ポリマーおよび添加剤は、第2押出機の混練領域に供給され、そこでよく混合される。混合条件（例えば、スクリュウ速度、スクリュウ長さ、および温度）は、最適な混合を達成するように選択される。混合は、微小球の発泡を生じさせるのに不十分な温度で行うことが好ましい。微小球発泡温度を超える温度を使用することも可能だが、その場合には、混合後、および微小球を添加する前に、温度を下げる。

40

【0064】

ポリマー、吸収性粒子、および他の添加剤（発泡性微小球を除く）が適切に混合されたら、第2押出機への下流入口で発泡性ポリマー微小球を得られた混合物に添加し、熔融混合して、押出し成形可能な発泡性組成物を形成する。熔融混合工程の目的は、その中で発泡性ポリマー微小球および他の添加剤が熔融ポリマー全体に実質的に均一に分散される、押出し成形可能な発泡性組成物を製造することである。通常、熔融混合操作では、簡単な搬送エレメントを使用することもできるが、適切な混合を得るために1つの混練ブロックが使用される。熔融混合中に用いられる温度、圧力、せん断速度、および混合時間は、微小球を発泡させる、または破壊することなく、この押出し成形可能な発泡性組成物を製造するように選択され；微小球は一旦破壊されると、発泡してフォームを形成することがで

50

きない。具体的な温度、圧力、せん断速度、および混合時間は、加工される特定の組成物に基づいて選択される。

【0065】

熔融混合に続いて、パルプとしての役割を果たし、ダイの圧力を制御し、それによって微小球が早期に発泡するのを防ぐ歯車ポンプを使用して、移動管材料の全長を通じて吸収性発泡性ポリマー組成物を押出ダイ（例えば、接触またはドロップダイ（drop die））に計量供給する。ダイ内の温度は好ましくは、移動管材料内の温度と実質的に同じ温度に維持され、発泡性微小球の発泡を生じさせるのに必要な温度以上であるように選択される。しかしながら、移動管材料内の温度が微小球の発泡を生じさせるのに十分に高いとしても、移動管材料内の圧力が比較的高い場合には、微小球の発泡が妨げられる。しかしながら、組成物が押出ダイに入ると、ダイの体積が管材料の体積よりも大きいために圧力が低下する。ダイからの熱伝達と関係する圧力低下によって、微小球はダイ内で膨張し、発泡が生じる。ダイ内の圧力は、組成物が出口に近づくにしたがって、さらに低下し続け、ダイ内での微小球の発泡にさらに寄与する。ポリマー組成物がダイを通して加工される際、ポリマー組成物がダイの出口開口部に到達する前に発泡性微小球が発泡するのに十分に低くダイキャピティ内の圧力が維持されるように、押出機およびダイ出口開口部を通るポリマーの流量が維持される。

10

【0066】

吸収性ポリマーフォームの形状は、押出ダイの出口の形状の結果である。様々な形状が形成されるが、フォームは通常、連続または非連続シートの形で製造される。

20

【0067】

他の連続的な形成方法は、押出し成形された吸収性ポリマーフォームを、高速で移動するプラスチックウェブまたは他の適切な基材に直接接触させることを含む。この方法において、押出し成形された吸収性ポリマーフォームは、逆オリフィスコーティング用ダイおよび回転ロッドを使用した他の接触ダイなどの柔軟なダイリップを有するダイを使用して、移動ウェブに適用することができる。

【0068】

押出し成形後、吸収性ポリマーフォームは、チルロールまたは水浴などの直接的方法、または空気もしくはガス衝突（gas impingement）などの間接的方法を使用して、急冷することによって固化することが好ましい。この工程によって、それらがダイを出る際に、微小球が連続して発泡するのが止められる。

30

【0069】

フォームは任意に、供給ロールから分配されるライナーと組み合わせることができる。ライナーの適切な材料としては、シリコン剥離ライナー、ポリエステルフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム）、およびポリオレフィンフィルム（例えば、ポリエチレンフィルム）が挙げられる。次いで、ライナーおよびフォームを1対のニップローラーの間で積層する。積層した後、フォームを任意に、電子ビーム源からの放射線にかけて、フォームを架橋する；他の放射線源（例えば、イオンビーム、ガンマ、および紫外線）も使用することができる。架橋によって、フォームの凝集強さが向上する。照射に続いて、ラミネートを巻取りロールに巻き上げることができる。任意に、巻き上げられたラミネートにガンマ放射線を照射して、フォームを架橋することができる。

40

【0070】

所望の場合には、フォームがダイから出てきた後に、ニップロールを使用して、チルロールに対してフォームを押し付けることによって、フォーム表面の一方または両方の面の平滑度を高めることができる。それがダイから出てきた後に、パターンロールとフォームを接触させることによって、フォームの一方または両方の面上にパターンをエンボスすることも可能である。

【0071】

好ましくは、他の押出し成形可能なポリマー組成物を微小球含有押出し成形可能な組成物と共に押出し成形することによって、例えば、層、ストリップ、ロッド等の形状で、フォ

50

ームを1種または複数種の他のポリマー組成物と組み合わせることもできる。二層物品が製造されるような、または3つを超える層（例えば、10～100層以上）を有する物品が製造されるような、共押出し成形プロセスを用いることも可能である。これは、米国特許第6,379,791号明細書（セルノアス（Cernohous）ら）に記載のように、押出ダイに適切な供給ブロックを備え付けることによって、または多羽根付き（multi-vaned）またはマルチマニホールド（multi-manifold）ダイを使用することによって、達成される。吸収性ポリマーフォームが押出ダイから出た後に、フォームコアに、または共押出しされた層のいずれかに、更なる層を積層することによって、多層フォーム物品を製造することもできる。

【0072】

10

医療物品

本発明のポリマー組成物は、多種多様な製品において使用することができるが、それらは医療物品において使用されることが好ましい。かかる医療物品は、創傷ドレッシング材、創傷パッキング材、または創傷に直接貼り付けられる、または創傷と接触する他の材料の形をとることができる。

【0073】

かかる物品は、パッキングを含んでもよいし、含まなくてもよい。パッキングが望まれる場合には、多孔性であってもよいし、多孔性でなくてもよい。適切な材料は、好ましくは柔軟であり、かつ布、不織もしくは織物ポリマーフィルム、金属フォイル、紙、および/またはその組み合わせである。さらに具体的には、本発明のポリマー組成物の場合には、フィルムパッキングが有用であり、例えば、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ポリエステル、ポリ-イソブチレン、ポリオレフィン、ポリオレフィンベースの不織布、ポリウレタン、ビニル、例えばポリ塩化ビニルおよびエチレン-酢酸ビニル、および/またはその組み合わせが挙げられる。特定の目的では、パッキングの一方または両方の主要面を、低付着性バックサイズ（LAB）材料であるプライマーまたは剥離剤でコーティングすることができる。例えば、可塑化ポリ塩化ビニル（PVC）パッキングを用いる場合、ポリイソブレン-ポリビニルピリジン（PI-PVP）相溶化剤と共にブタジエン-もしくはイソブレン-含有ポリマーを含む本発明の実施形態は、複合PSAが酸性PVCに対して親和性を有するという点から、特別な利点を有する。

20

【0074】

30

伸張剥離特性を有するパッキングも提供することができる。伸張剥離とは、物品が表面から引き離す際に、見て分かるほどの残留物を著しく残すことなく、物品が表面から引き離されることを特徴とする接着性物品の特性を意味する。例えば、ゴム状弾性および熱可塑性A-B-Aブロックコポリマーを含む、低いゴムモジュラス、少なくとも200%の縦方向破断点伸び、および2,000ポンド/平方インチ（13.8メガパスカル（MPa））を超えない50%ゴムモジュラスを有する、高い伸張性および高い弾性の組成物からフィルムパッキングを形成することができる。かかるパッキングは米国特許第4,024,312号明細書（コープマン（Korpman））に記載されている。代替方法としては、このパッキングは、米国特許第5,516,581号明細書（クレッケル（Kreckel）ら）に記載のパッキングのように、高い伸張性および実質的に非回復性であることができる。

40

【実施例】

【0075】

本発明の目的および利点は以下の実施例によってさらに説明されるが、これらの実施例に記載の特定の材料およびその量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を過度に制限すると解釈すべきではない。

【0076】

材料

クラトン（KRATON）D1107P-テキサス州ヒューストンのクラトン・ポリマー社（Kraton Polymers, Houston, Texas）から市販のスチ

50

レン - イソブレン - スチレン熱可塑性 (SIS) エラストマー。

クラトン (KRATON) G 4 6 0 9 - クラトン・ポリマー社 (Kraton Polymers) から市販の 5 2 重量 % KRATON G 1 6 5 1 および 4 8 重量 % KAYDOL 鉱油。

クラトン (KRATON) OIL - クロンプトン/ウィットコ社 (Crompton / Witco Corp) から市販のナフテン系可塑化用オイル。

ESCOREZ 1 3 1 0 LC - エクソン・ケミカル社 (Exxon Chemical Company) から市販の KRATON D 1 1 0 7 のイソブレンブロックと相溶性の脂肪族 C 5 粘着付与樹脂。

イルガノックス (IRGANOX) 1 0 1 0 - ニューヨーク州タリータウンのチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York) から市販の酸化防止剤。 10

SALCARE SC 9 1 - ノースカロライナ州ハイポイントのチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals, High Point, North Carolina) から市販されている、鉱油およびパラフィン油中の化学的に架橋された親水性陰イオンアクリル酸ナトリウムコポリマーの微粒子を有する、固形分 5 0 重量 % の化粧品グレードのエマルジョン。

SALCARE SC 9 5 - ノースカロライナ州ハイポイントのチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals, High Point, North Carolina) から市販されている、鉱油およびパラフィン油中の化学的に架橋された親水性陽イオン第 4 級アンモニウムアクリレートポリマー [2 - (ジメチルアミノ) エチルメタクリレートの塩化メチレン第 4 級アンモニウム塩] の微粒子を有する、固形分 5 0 重量 % の化粧品グレードのエマルジョン。 20

硝酸銀 (AgNO₃) - 9 9 + % 試薬グレード ; 式量 (FW) は 1 6 9 . 8 8 であり ; ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社 (Aldrich, Milwaukee, Wisconsin) から受け取ったままの状態で使用される。

CELOGEN OT - 1 5 8 ~ 1 6 0 で分解する、ユニロイヤル・ケミカル社から市販の窒素ベースの化学的発泡剤。

マイクロパール (MICROPEARL) F 1 0 0 D - ピアース・アンド・スティーブンス社 (Pierce and Stevens) から市販されている熱発泡性ポリマー微小球物理的発泡剤。 30

【 0 0 7 7 】

脱イオン水吸収度試験

周囲温度 (約 2 2) にて脱イオン水に直接、試料を入れることによって、脱イオン水 (DI) の時間依存吸収性について、試料を試験した。指定の停滞時間で試料を除去し、ペーパータオルで軽く叩き、表面の水分を除去した。次いで、試料の重量を記録し、脱イオン水溶液中に試料を戻し入れた。試料の乾燥重量当たりの吸収された脱イオン水の重量の比、または [(脱イオン水 - 膨潤重量 - 乾燥重量) / 乾燥重量] として、試料の吸収性を計算した。

【 0 0 7 8 】

2 時間の生細菌 % 試験

オレゴン州ユージーンのマレキュラー・プローブ社 (Molecular Probes, Eugene, Oregon) から L - 7 0 1 2、細菌生存度キット (Bacterial Viability Kit) を使用して、市販の試料の有効性を試験した。生細菌および死細菌を染色するためのキットに含まれる、赤色、ヨウ化プロピジウム染料、および緑色、SYTO 9 染料を使用した手順を以下に略述する。

【 0 0 7 9 】

細菌溶液の調製 : 黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus) をトリプチケース (トリプティック (Tryptic)) ソイブロス (TSB) 培地中で増殖させた。1 0 , 0 0 0 × 重力で 1 5 分間遠心することによって、細菌を濃縮した。上清 50

10

20

30

40

50

を除去し、ミリQ水（0.2マイクロメートル（ミクロンまたは μm ）孔径フィルターに通して濾過された）、またはバターフィールド（Butterfield）リン酸緩衝液（カリフォルニア州サンタマリアのハーディ・ダイアグノスティック社）にペレットを再懸濁した。670nmで光学濃度（OD）を測定することによって、細菌溶液を所望の細菌濃度（ 10^7 細胞/ミリリットル）に希釈した。対照実験については、細菌溶液を70%イソプロピルアルコールと共に室温で1時間インキュベートし、死滅した細菌対照を測定した。異なる体積の生細菌および死細菌溶液を混合して、較正のために生細菌溶液%の範囲を求めた。

【0080】

試料の作製：ステンレス鋼パンチを使用して、直径1インチ（2.54cm）の試料に穴を開けることによって、すべての原型を作製した；時として実施例に示されるように、1インチ（2.54cm）ディスクをはさみで、さらに8等分に切断し、次いで評価した。試料の量を計り、次いで50ミリリットル（mL）滅菌コニカルチューブに移した。

10

【0081】

細菌標識化および抗菌試験：初期濃度約 1×10^8 細菌/mLの細菌溶液7mLを、試料を含有する50mLコニカルチューブにピペティングした。指定の時点（例えば、2時間）で、ミリQ水450 μL および予備混合された緑色染料を既に収容している蛍光測定チューブに、上清50マイクロリットル（ μL ）をピペティングし、赤色染料溶液（細菌溶液500 μL に対して染料混合物1.5 μL ）を添加し、その混合物を暗所で室温にて15分間インキュベートした。次いで、これらの溶液をフローサイトメトリーによって測定した。BD FACS Caliberフローサイトメーター（ニュージャージー州フランクリンレイクのベクトン・ディキンソン社（Becton Dickinson & Company, Franklin Lakes, New Jersey）製）を使用して、細胞生存度を測定した。そのフローサイトメーターは、488ナノメートル（nm）のアルゴンイオンレーザーと出力15ミリワット（mW）を備える。CellQuestソフトウェアおよびPBPAハードウェア・インターフェースを使用して、データ収集および解析を制御した。光路は、488/10nmブロックングフィルターを含有し、次いで緑色PMTの前に530/30nm、赤色PMTの前に585/42nmロングパスフィルターを含有した。サンプリング速度は、粒子約3000~7000個/秒であった。シース液（sheath fluid）は、ベクトン・ディキンソン社（Becton Dickinson & Company）によるFACS Flowであった。装置電圧は5.5ボルトであった。

20

30

【0082】

生細胞および死細菌の反応は、生細胞100%および死細胞100%（死滅した細菌については、細菌溶液を70%イソプロピルアルコールと共に室温で1時間インキュベートした）の試料で確立された。異なる体積の生細菌および死細菌溶液を混合して、較正のために生細菌溶液%の範囲を求めた。細菌死滅能力についての試料の結果を、較正試料から作成された検量線から補間した。細菌溶液の670nmでのODの測定によって、全細菌濃度を決定した。

【0083】

40

実施例1~2および比較例C1~C4

長さ対直径比27:1および9個のバレルセクションを有する、完全にかみ合い、同時回転する二軸スクリュウ押出機（TSE）、Werner Pfleiderer ZSK 30を使用して、実施例1~2および比較例C1~C4を作製した。KTRON重量測定フィーダー（gravimetric feeder）を使用して、TSEの供給口（バレル1）に、クラトン（KRATON）D1107Pペレットを重量測定的に供給した。ESCOREZ 1310LCを340°F（171°C）で熔融し、バレル5にポンプで注入した。ZENITH歯車ポンプを使用して、SALCARE SC91逆エマルジョンポリマーを室温（22°C）でバレル8に供給した。バレル7に取り付けられた補助一軸スクリュウ押出機に、発泡剤（CELOGEN OTまたはマイクロパール（MICRO

50

P E A R L) F 1 0 0 D) を重量測定的に供給した。バレル 1、2、3 および 4 ~ 9 それぞれに対して、T S E の温度を 3 0 0 ° F (1 4 9)、3 5 0 ° F (1 7 7)、4 0 0 ° F (2 0 4) および 2 5 0 ° F (1 2 1) に維持した。T S E の最後で吐出 Z E N I T H 歯車ポンプにて測定されたポリマー熔融温度は 2 9 7 ° F (1 4 7) であった。吐出 Z E N I T H ポンプを 2 5 0 ° F (1 2 1) で維持し、運搬ホースおよび押出ダイ温度を比較例 C 1 ~ C 4 では 2 7 5 ° F (1 3 5) に維持し、実施例 1 ~ 2 については 3 2 5 ° F (1 6 3) に維持した。T S E スクリュー速度は 3 0 0 毎分回転数 (r p m) であり、押出し成形全体の処理量は約 1 7 ポンド / 時間 (1 2 9 g / 分) であった。幅 6 インチ (1 5 . 2 センチメートル) の単一オリフィスのフィルムダイを通して、4 0 ° F (4 . 4) およびギャップ 0 . 0 4 0 インチ (1 . 0 ミリメートル) で維持された、2 つの磨かれ、かつクロムめっきされた鋼ロールにより形成されるニップ中に、混合物を押出した。厚さ 0 . 0 0 2 インチ (0 . 0 5 ミリメートル) の 2 つの剥離剤塗布ポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルムを押出フィルムの各面に接触させて、チルドロールからの押出し物の剥離を促進した。接触速度 3 フィート / 分 (0 . 9 メートル / 分) を維持するように、ニップ速度を調節した。表 1 は、実施例 1 ~ 2 および比較例 C 1 ~ C 4 の組成のデータを含む。

10

【 0 0 8 4 】

【 表 1 】

20

表 1

実施例 番号	クラトン (KRATON) D1107P (重量%)	ESCOREZ 1310LC (重量%)	SALCARE SC91 (重量%)	CELLOGEN OT (重量%)	マイクロパール (MICROPEARL) F100D (重量%)
C1	35.0	35.0	30.0	0	0
C2	34.5	34.5	29.5	1.5	0
C3	34.0	34.0	29.1	2.9	0
C4	33.0	33.0	28.4	5.6	0
1	34.4	34.4	29.5	0	1.7
2	34.0	34.0	29.0	0	3.0

30

【 0 0 8 5 】

脱イオン水吸収度試験を用いて、脱イオン水における吸収度について、実施例 1 ~ 2 および比較例 C 1 ~ C 4 を試験した。表 2 は、室温密度 (グラム / c m ³) および脱イオン水吸収度のデータを含む。

40

【 0 0 8 6 】

【表 2】

表 2

実施例 番号	密度 (g/cc)	1 時間 吸水度の比	2 時間 吸水度の比	4 時間 吸水度の比	6 時間 吸水度の比	24 時間 吸水度の比
C1	1.1	8.7	13	18	20	25
C2	1.0	8.0	14	21	24	30
C3	1.0	8.5	14	21	24	28
C4	1.0	8.3	13	20	24	30
1	0.6	27	33	33	33	38
2	0.5	33	34	34	31	36

10

【0087】

表 2 における結果から、非発泡の実施例（比較例 C 1）および化学的発泡剤で発泡された実施例（比較例 C 2 ~ C 4）は、発泡性微小球発泡剤で発泡された実施例（実施例 1 ~ 2）よりも低い初期脱イオン水吸収度を有することが実証されている。発泡性微小球発泡剤で発泡された実施例は、 1.0 g/cm^3 (g/cc) よりも低い測定室温密度によって証明されるように、押し出し成形時のボイド容量 (void volume) も維持した。比較例 C 2 ~ C 4 は押し出し成形工程で発泡したが、押し出し成形工程中にボイド容量が減少したことを留意すべきである。

20

【0088】

実施例 3 および比較例 C 5

以下の変更を除いては、実施例 1 ~ 2 および比較例 C 1 ~ C 4 と同じ手法で、実施例 3 および比較例 C 5 を製造した。ロスミキサー (Ross mixer) を使用して、脱イオン水溶液中の 50 重量 % 硝酸銀をエマルジョンにブレンドすることによって、SALCARE SC95 エマルジョンと硝酸銀溶液との混合物を調製した。得られた混合物は、98 / 1 / 1 SALCARE SC95 / 硝酸銀 / 脱イオン水からなった（すべて、重量 %）。TSE の供給口（バレル 1）にクラトン (KRATON) D1107P を重量測定的に供給した。ESCOREZ 1310LC とイルガノックス (IRGANOX) 1010 との混合物を 350°F (177°C) で熔融し、バレル 4 に注入した。SALCARE SC95 / 硝酸銀 / 脱イオン水の混合物を室温にてバレル 5 に注入した。実施例 1 ~ 2 と同じ手法で、マイクロパール (MICROPEARL) F100D を重量測定的にバレル 7 に供給した。バレル 1 ~ 9 それぞれについて、二軸スクリュウ押し出し機 (TSE) の温度を、完全冷却、 300°F (149°C)、 400°F (204°C)、 300°F (149°C)、 240°F (116°C)、 225°F (107°C)、 225°F (107°C)、 250°F (121°C) および 300°F (149°C) に維持した。TSE を 200 毎分回転数 (rpm) で制御した。材料全体の処理量は、比較例 C 5 および実施例 3 それぞれに対して、 151.3 g/分 および 155.9 g/分 であった。フィルムダイのギャップは、比較例 C 5 では 0.015 インチ (0.25 mm)、実施例 3 では 0.060 インチ (1.5 mm) に設定した。比較例 C 5 ではギャップ 0.015 インチ (0.25 mm)、実施例 3 ではギャップ 0.060 インチ (1.5 mm) で 40°F (4°C) で維持された、2 つの磨かれ、かつクロムめっきされた鋼ロールに接触させた 2 つの紙製剥離ライナーに組成物を押し出し成形した。比較例 C 5 および実施例 3 それぞれに対して厚さ 0.015 インチ (0.25 mm) または 0.060 インチ (1.5 mm) フィルムが得られるように、引取り速度 3 フィート (0.9 メートル) / 分にチルドロールを設定した。非発泡の比較例 C 5 はおよそその密度 1.0 g/cm^3 (g/cc) を有するのに対して、発

30

40

50

泡された実施例 3 はおよそその密度 0.6 g/cc を有した。表 3 は、比較例 C 5 および実施例 3 についての組成のデータを含む。

【 0 0 8 9 】

【 表 3 】

表 3

実施例番号	クラトン (KRATON) D1107 (重量%)	ESCOREZ 1310LC (重量%)	SALCARE SC95 (重量%)	マイクロパール (MICROPEARL) F100D (重量%)	イルガノックス (IRGANOX) 1010 (重量%)	脱イオン水 (重量%)	AgNO ₃ (重量%)
C5	25.0	24.0	49.0	0.0	1.0	0.50	0.50
3	24.3	23.3	47.6	2.9	0.97	0.49	0.49

10

【 0 0 9 0 】

脱イオン水吸収度試験を用いて、脱イオン水における吸収度について、実施例 3 および比較例 C 5 を試験した。表 4 は、脱イオン水吸収度データを含む。

20

【 0 0 9 1 】

【 表 4 】

表 4

実施例番号	0.5 時間 吸水度の比	1 時間 吸水度の比	2 時間 吸水度の比	4 時間 吸水度の比	6 時間 吸水度の比	24 時間 吸水度の比
C5	2.6	5.9	13	28	37	59
3	2.9	6.3	18	41	47	58

30

【 0 0 9 2 】

表 4 における結果から、非発泡の実施例 (比較例 C 5) は、発泡性微小球発泡剤で発泡された実施例 (実施例 3) よりも実質的に低い初期脱イオン水吸収度を有することが実証されている。この結果は図 1 に図示される。

【 0 0 9 3 】

2 時間の生細菌 % 試験を用いて、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) に対する抗菌活性についても、実施例 3 および比較例 C 5 を評価した。すべての溶液体積は 7 ミリリットルであった。この結果を表 5 にまとめる。

40

【 0 0 9 4 】

【表 5】

表 5

実施例 番号	試料重量 (グラム)	AgNO ₃ 計算重量 (・g)	Ag ⁺ の 計算重量 (・g)	初期の 生細菌濃度 (細菌数/mL)	2 時間後の 生存率%
C5	0.1247	624	396	1.8×10^8	53.1
3	0.0787	394	250	1.8×10^8	30.4

10

【0095】

表 5 における結果から、非発泡の実施例（比較例 C 5）は、発泡性微小球発泡剤で発泡された実施例（実施例 3）よりも黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）に対して低い抗菌活性を有することが実証されている。発泡された実施例 3 と非発泡比較例 C 5 との 2 時間で死滅した細菌の量の比は 1.5 であるのに対して、同じ実施例に関して 2 時間で吸収された脱イオン水の比は 1.4 であることは非常に興味深い。水溶液（脱イオン水）を吸収すると、生物活性剤（銀塩）が放出されると推測される。結果として、吸収性が高いと、放出される活性剤の量が比較的高くなる。高い初期細菌死滅は、創傷ドレッシング材および創傷パッキング材に好ましい。

20

【0096】

実施例 4～5 および比較例 C 6～C 7

3 M 社に譲渡された国際公開第 97/00163 号パンフレットに記載の方法に従って、クラトン（KRATON）G1651 および鉱油からなる固形エラストマーゲルを製造した。配合プロセスによって、エラストマーを溶融し、続いて加熱した鉱油を順次添加して、溶解をより速くすることが可能である。表 6 は、引き続き他の添加剤と再び配合するために使用されるエラストマーゲルの 2 つのロットの組成のデータを含む。

30

【0097】

【表 6】

表 6

ゲル番号	クラトン (KRATON) G4609 (重量%)	KAYDOL オイル (重量%)	イルガノックス (IRGANOX) 1010 (重量%)	全クラトン (Total KRATON) G1651 (重量%)
1	19.2	80.3	0.5	10
2	28.8	70.7	0.5	15

40

【0098】

クラトン（KRATON）G4609 は、クラトン（KRATON）G1651 52 重量%と KAYDOL 鉱油 48 重量%との混合物であることに留意されたい。各ゲル約 80 ポンド（36 kg）を剥離剤塗布ボール紙箱中に押出し成形した。同時回転二軸スクリープ押出機を使用して、ゲル 1 およびゲル 2 をさらに、SALCARE SC91 および

50

マイクロパール (MICROPEARL) F100D とブレンドした。

【0099】

以下の変更を除いては、実施例 1 ~ 2 および比較例 C1 ~ C4 と同じ手法で、比較例 C6 を製造した。ゲル番号 1 を再溶融し、供給速度 90.8 g / 分 (gpm) にて 25 で動作する BONNOT フィーダーで TSE のバレル 1 中にポンプ注入した。Zenith 歯車ポンプを使用して、SALCARE SC91、逆エマルジョンポリマーを 100 ° F (38) および供給速度 60.5 gpm にてバレル 5 中に注入した。バレル 1 ~ 9 それぞれに対して、TSE の温度を完全冷却、200 ° F (93)、200 ° F (93)、250 ° F (121)、250 ° F (121)、250 ° F (121)、250 ° F (121)、280 ° F (138) および 300 ° F (149) に維持した。TSE を 300 毎分回転数 (rpm) で制御した。運搬ホースを用いて、Zenith 歯車ポンプを使用して、幅 6 インチ (15.24 センチメートル (cm)) の単一オリフィスのフィルムダイ中に、TSE を吐出した。ホース、ポンプおよびダイはすべて、300 ° F (149) に維持した。押出機 of 材料全体の処理量は 151.33 g / 分であった。フィルムダイのギャップを 0.040 インチ (1.0 mm) に設定した。厚さ 0.060 インチ (1.5 mm) のフィルムが得られるように引取り速度 3 フィート (0.9 メートル) / 分でチルドロールを設定した。補助的な一軸スクリュウ運搬装置を使用して、流量 4.5 g / 分でマイクロパール (MICROPEARL) F100D を重量測定的にバレル 7 中に供給したことを除いては、実施例 4 を比較例 C6 と同じ手法で製造した。TSE の末端まで発泡剤が発泡し始めないように、TSE の温度プロファイルを制御した。運搬ホースとフィルムダイの両方において、連続発泡が促進された。実施例 4 の発泡組成物を 40 ° F (4) およびギャップ 0.060 インチ (1.5 mm) で維持された、磨かれ、かつクロムめっきされた 2 つの鋼ロールに接触させた 2 つの紙製剥離ライナーに組成物を押出し成形した。(1) ゲル番号 2 をゲル番号 1 の代わりに使用し、(2) BONNOT を 200 ° F (93) で運転したことを除いては、比較例 C6 および実施例 4 と同じ手法で、比較例 C7 および実施例 5 を製造した。表 7 は、実施例 4 ~ 5 および比較例 C6 ~ C7 についての組成のデータを含む。

【0100】

【表 7】

表 7

実施例 番号	クラトン (KRATON) G1651 (重量%)	SALCARE SC91 (重量%)	イルガノックス (IRGANOX) 1010 (重量%)	マイクロパール (MICROPEARL) F100D (重量%)	平均厚 (mm)
C6	6	40	0.3	0	1.4
4	5.8	38.8	0.3	3	1.4
C7	9	40	0.3	0	1.7
5	8.7	38.8	0.3	3	1.3

【0101】

脱イオン水吸収度試験を用いて、脱イオン水の時間依存吸収度について、24 時間にわたって実施例 4 ~ 5 および比較例 C6 ~ C7 を分析した。実施例 4 ~ 5 および比較例 C6 ~ C7 についての 22 での密度および吸収度データを表 8 に示す。

【 0 1 0 2 】

【 表 8 】

表 8

実施例 番号	22℃ 密度 (g/cc)	0.5 時間 吸水度の比	1 時間 吸水度の比	2 時間 吸水度の比	6 時間 吸水度の比	24 時間 吸水度の比
C6	1.1	5.8	12	23	40	49
4	0.8	5.2	12	26	48	50
C7	1.0	3.2	7.2	15	33	38
5	0.5	3.7	9.0	37	46	37

10

【 0 1 0 3 】

表 8 における結果から、非発泡実施例（比較例 C 6 ～ C 7 ）は、発泡性微小球で発泡されたそれらの対応物（実施例 4 ～ 5 ）と比較して、脱イオン水の初期吸収度が低いことが実証されている。密度の低下に伴って（実施例 4 に対して実施例 5 ）、初期吸収度の差が大きくなった。これらの結果を図 2 および 3 に図示する。

20

【 0 1 0 4 】

実施例 6 ～ 8

以下の変更を除いては、実施例 3 および比較例 C 5 と同じ手法で、実施例 6 を製造した。9 個の代わりに 12 個のパレルセクションを有する同様の T S E を使用して、成分を混合した。T S E の供給口（パレル 1 ）中に、クラトン（K R A T O N ）D 1 1 0 7 P を重量測定的に供給した。E S C O R E Z 1 3 1 0 L C とイルガノックス（I R G A N O X ）1 0 1 0 との混合物を 3 5 0 ° F （1 7 7 ）で溶解し、パレル 3 に注入した。先に記載の 9 8 / 1 / 1 S A L C A R E S C 9 5 / 硝酸銀 / 脱イオン水混合物（すべて重量 % ）を室温にてパレル 4 に注入した。K T R O N フィーダーを使用して、マイクロパール（M I C R O P E A R L ）F 1 0 0 D をパレル 9 中に重量測定的に供給した。パレル 1 ～ 12 それぞれに対して、二軸スクリュウ押出機（T S E ）の温度を 2 0 、 2 0 4 、 2 0 4 、 2 0 4 、 2 0 4 、 1 7 0 、 1 4 0 、 1 1 5 、 1 1 5 、 1 1 5 、 1 1 5 および 1 1 5 に維持した。T S E を 2 0 0 毎分回転数（r p m ）で制御した。実施例 6 および 7 について、材料全体の処理量は 1 4 7 g / 分であった。実施例 7 については、輸送ホース、Z E N I T H 歯車ポンプおよび接触同時回転ロッドコーティング用ダイをすべて 1 2 0 に維持し、配合プロセスおよびコーティングプロセス中に発泡性微小球が確実に発泡しないようにした。実施例 6 については、輸送ホース、Z E N I T H 歯車ポンプおよび接触同時回転ロッドコーティング用ダイをすべて 1 5 0 に維持し、全混合プロセスおよびコーティングプロセス中に発泡性微小球を確実に発泡させた。表 9 は、実施例 6 および実施例 7 についての組成のデータを含む。

30

40

【 0 1 0 5 】

【表 9】

表 9

実施例番号	クラトン (KRATON) D1107 (重量%)	ESCROREZ 1310LC (重量%)	SALCARE SC95 (重量%)	マイクロパール (MICROPEARL) F100D (重量%)	イルガノックス (IRGANOX) 1010 (重量%)	脱イオン水 (重量%)	AgNO ₃ (重量%)
6	24.3	23.8	47.5	2.9	0.5	0.5	0.5
7	24.3	23.8	47.5	2.9	0.5	0.5	0.5

10

【0106】

オープン発泡に対して押出し発泡の効果を評価するために、実施例 7 を 350 ° F (177) の対流オープン内に 1 分間入れた。オープン発泡された実施例 7 を実施例 8 と指定した。脱イオン水吸収度試験を用いて、脱イオン水のそれらの時間依存吸収度について、実施例 6 ~ 8 を 24 時間にわたって分析した。実施例 6 ~ 8 についての 2.2 の密度および吸収度データを表 10 に示す。

20

【0107】

【表 10】

表 10

実施例番号	22°C 密度 (g/cc)	0.5 時間 吸水度 の比	1 時間 吸水度 の比	2 時間 吸水度 の比	4 時間 吸水度 の比	6 時間 吸水度 の比	24 時間 吸水度 の比
6	0.59	19	46	52	54	58	63
7	0.90	15	31	43	49	55	62
8	0.64	6.2	20	41	47	51	64

30

40

【0108】

表 10 に示される脱イオン水の結果から、押出し発泡吸収性組成物 (実施例 6) は、非発泡組成物 (実施例 7) およびオープン発泡組成物 (実施例 8) のどちらよりも実質的に高い初期吸収度 (4 時間までの停滞時間 (dwell time)) を有することが実証されている。この結果を図 4 に図示する。両方の組成物が同様な密度およびそれに相応して同様な空隙空間を有したとしても、本発明の押出し発泡組成物がオープン発泡実施例よりも実質的に高い初期吸収度を有することは非常に興味深い。その比較的高い初期吸収度は、水溶液を吸収した結果、本発明の押出し発泡組成物における空隙空間をさらに容易に評価できると推定されるが、現時点ではメカニズムはよく分からない。

50

【0109】

本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明に種々の修正および変更を加えることができることは当業者には明らかであるだろう。本発明は、本明細書に記載の例示的な実施形態および実施例によって過度に制限されるものではなく、かかる実施例および実施形態は一例として示され、本発明の範囲は、以下の本明細書における特許請求の範囲によってのみ制限されることが意図されることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】 実施例3および比較例C5の吸収度対時間のグラフを図示する。

【図2】 実施例4および比較例C6の吸収度対時間のグラフを図示する。

【図3】 実施例5および比較例C7の吸収度対時間のグラフを図示する。

【図4】 実施例6および実施例8の吸収度対時間のグラフを図示する。

10

【図1】

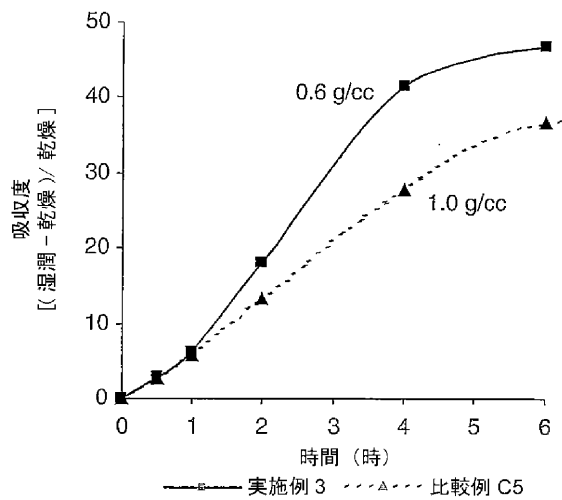


Fig. 1

【図2】

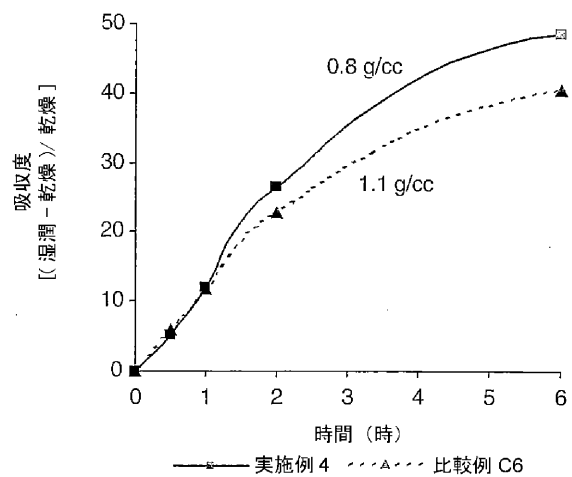


Fig. 2

【 図 3 】

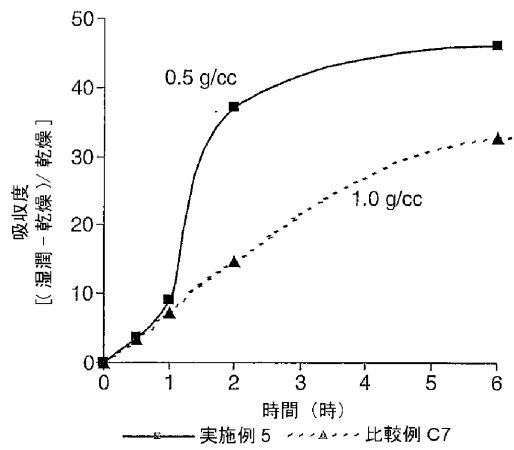


Fig. 3

【 図 4 】

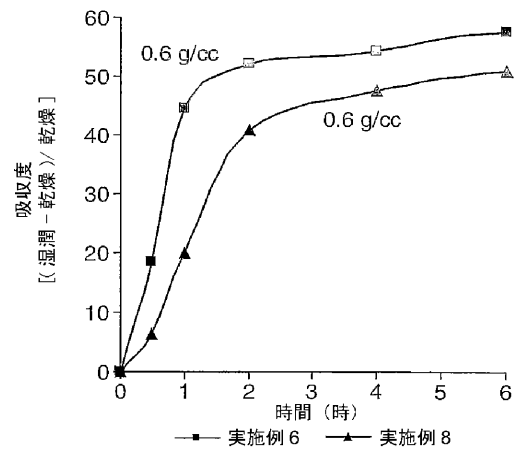


Fig. 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2004/003754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 A61L15/22 A61L15/42		
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)		
IPC 7 A61L		
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 practical, search terms used)		
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, MEDLINE, EMBASE, BIOSIS, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 103 152 A (GEHLSSEN MARK D ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15) the whole document	1-34
A	US 5 418 257 A (WEISMAN MOREY) 23 May 1995 (1995-05-23) the whole document	1-34
A	WO 96/11226 A (ORFIT IND ; CUYPER STEVEN (BE)) 18 April 1996 (1996-04-18) the whole document	1-34
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0150, no. 85 (M-1087), 27 February 1991 (1991-02-27) & JP 2 303818 A (TOYO TIRE & RUBBER CO LTD), 17 December 1990 (1990-12-17) abstract	1-34
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 2004		04/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pilling, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/003754

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0123, no. 06 (C-522), 19 August 1988 (1988-08-19) & JP 63 077948 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK), 8 April 1988 (1988-04-08) abstract -----	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/003754

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6103152	A	15-08-2000	AU 759020 B2	03-04-2003
			AU 5247099 A	21-02-2000
			BR 9912629 A	02-05-2001
			CA 2339005 A1	10-02-2000
			CN 1116345 B	30-07-2003
			EP 1102809 A1	30-05-2001
			JP 2002521544 T	16-07-2002
			WO 0006637 A1	10-02-2000
US 5418257	A	23-05-1995	US 5332760 A	26-07-1994
			US 5272001 A	21-12-1993
WO 9611226	A	18-04-1996	BE 1008800 A7	06-08-1996
			AU 3601995 A	02-05-1996
			WO 9611226 A2	18-04-1996
			DE 69508966 D1	12-05-1999
			DE 69508966 T2	26-08-1999
			EP 0802946 A2	29-10-1997
			JP 10511125 T	27-10-1998
			US 6210788 B1	03-04-2001
JP 2303818	A	17-12-1990	JP 1938869 C	09-06-1995
			JP 6061864 B	17-08-1994
JP 63077948	A	08-04-1988	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

A 6 1 L 31/00

B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 メンジーズ, ロバート エイチ.

アメリカ合衆国, ウィスコンシン 5 4 9 8 1, ワウパッカ, ホワイト オーク ドライブ 9 2 6

(72)発明者 ハイド, パトリック ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

Fターム(参考) 4C081 AA01 AA03 BB01 CA161 CB041 CE02 CF21 DA13 DA15

4F074 AA07 AA46 AE06 AG14 AG17 BA35 BA91 CA22 CC04Y CC22X

DA02 DA24 DA53