

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-210100

(P2014-210100A)

(43) 公開日 平成26年11月13日(2014.11.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 L 15/58 (2006.01)	A 6 1 L 15/06	4 C 0 8 1
C 0 8 J 9/06 (2006.01)	C 0 8 J 9/06 C E S	4 F 0 7 4
C 0 8 L 23/04 (2006.01)	C 0 8 L 23/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/12 (2006.01)	C 0 8 L 101/12	4 J 0 4 0
C 0 9 J 123/06 (2006.01)	C 0 9 J 123/06	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-88696 (P2013-88696)
 (22) 出願日 平成25年4月19日 (2013.4.19)

(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝
 (74) 代理人 100120617
 弁理士 浅野 真理
 (72) 発明者 真 崎 秀 彦
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用粘着剤組成物およびそれを用いた医療用粘着剤

(57) 【要約】

【課題】人体に対して毒性がなく、弾力吸収性を有し、剥がした後の糊残りが少ない、発泡粘着剤が得られる医療用粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】本発明による医療用粘着剤組成物は、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体と、架橋エラストマーと、熱分解型発泡剤と、カルボン酸亜鉛系発泡助剤と、を含んでなり、溶剤を含まないことを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体と、
架橋エラストマーと、
熱分解型発泡剤と、
カルボン酸亜鉛系発泡助剤と、
を含んでなり、溶剤を含まない、医療用粘着剤組成物。

【請求項 2】

前記熱分解型発泡剤が炭酸水素ナトリウムである、請求項 1 に記載の医療用粘着剤組成物。

【請求項 3】

前記カルボン酸亜鉛系発泡助剤が、ステアリン酸亜鉛および/またはオクチル酸亜鉛である、請求項 1 または 2 に記載の医療用粘着剤組成物。

【請求項 4】

前記架橋エラストマーが、前記ポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体に対して、10 ~ 90 質量%含まれてなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の医療用粘着剤組成物。

【請求項 5】

前記熱分解型発泡剤が、前記ポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体に対して、1 ~ 20 質量%含まれてなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の医療用粘着剤組成物。

【請求項 6】

前記カルボン酸亜鉛系発泡助剤が、前記ポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体に対して、1 ~ 6 質量%含まれてなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の医療用粘着剤組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の医療用粘着剤組成物に電子線を照射し、次いで、前記医療用粘着剤組成物を加熱して発泡させる、
ことを含んでなる医療用粘着剤の製造方法。

【請求項 8】

前記加熱を 80 ~ 190 で行う、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の方法により得られた医療用粘着剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は医療用粘着剤組成物に関し、より詳細には、人体に対して毒性がなく、弾力吸収性を有し、剥がした後の糊残りが少ない、医療用粘着剤組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

人体（特に皮膚）に貼着して使用される医療用の粘着シートは、伸縮性の基材シートの片面に粘着剤層を設け、その粘着剤層上の一部に皮膚を被覆保護するための不織布等が設けられた層構造を有している。粘着剤層に用いられる粘着剤は、医療用として安全性が高く、適度な粘着力があり、かつ粘着シートを皮膚から剥離した際に糊残りがなく、耐候性を有していること等の種々の特性が求められている。このような粘着剤として、従来、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤、ビニルエーテル系粘着剤などが使用されている。

【0003】

粘着シートは、皮膚表面の凹凸を吸収して粘着剤層が皮膚に密着するようある程度の厚さが必要とされる。したがって、伸縮性基材シート上に粘着剤を塗布して粘着剤層を形成

10

20

30

40

50

する際、粘着剤層が所望の厚みとなるように塗布量を調整している。一般的に、皮膚の凹凸を吸収するための厚みとして数百マイクロン～数ミリが適切であるため、粘着剤を厚塗りする必要がある。そのため、粘着剤層を形成する際の乾燥工程に時間を要したり、粘着剤の使用量が多くなりコスト高になるといった問題があった。

【0004】

ところで、樹脂に発泡剤を添加し、加熱することにより発泡樹脂が得られることが知られている。例えば、特開2008-81888号公報(特許文献1)や特開2012-61747号公報(特許文献2)には、ポリエチレン系共重合体に熱分解性発泡剤を添加した樹脂組成物に、加熱処理(発泡工程)前に電子線照射を行うことにより樹脂成分を架橋させて、得られる発泡樹脂の強度や発泡程度等を制御できることが提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-81888号公報

【特許文献2】特開2012-61747号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは今般、ポリオレフィン系重合体と特定の発泡剤と発泡助剤とを含む発泡性樹脂組成物に、粘着付与剤として架橋エラストマーを添加した樹脂組成物に電子線を照射して樹脂架橋を行い、その後加熱して発泡させることにより、人体に対して毒性がなく、弾力吸収性を有し、剥がした後の糊残りが少ない、粘着剤を実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

20

【0007】

したがって、人体に対して毒性がなく、弾力吸収性を有し、剥がした後の糊残りが少ない、発泡粘着剤が得られる医療用粘着剤組成物を提供することである。また、本発明の別の目的は、上記の粘着剤組成物を用いた医療用粘着剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明による医療用粘着剤組成物は、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体と、架橋エラストマーと、熱分解型発泡剤と、カルボン酸亜鉛系発泡助剤と、を含んでなり、溶剤を含まないことを特徴とするものである。

30

【0009】

本発明による医療用粘着剤組成物の実施態様においては、前記熱分解型発泡剤が炭酸水素ナトリウムであることが好ましい。

【0010】

本発明による医療用粘着剤組成物の実施態様においては、前記カルボン酸亜鉛系発泡助剤が、ステアリン酸亜鉛および/またはオクチル酸亜鉛であることが好ましい。

40

【0011】

本発明による医療用粘着剤組成物の実施態様においては、前記架橋エラストマーが、前記ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体に対して、10～90質量%含まれていることが好ましい。

【0012】

本発明による医療用粘着剤組成物の実施態様においては、前記熱分解型発泡剤が、前記ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体に対して、1～20質量%含まれていることが好ましい。

【0013】

50

本発明による医療用粘着剤組成物の実施態様においては、前記カルボン酸亜鉛系発泡助剤が、前記ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体に対して、1~6質量%含まれていることが好ましい。

【0014】

また、本発明の別の態様による医療用粘着剤の製造方法は、上記医療用粘着剤組成物に電子線を照射し、次いで、

前記医療用粘着剤組成物を加熱して発泡させる、
ことを含んでなるものである。

【0015】

本発明による医療用粘着剤の製造方法の実施態様においては、前記加熱を80~190で行うことが好ましい。

【0016】

また、本発明においては、上記製造方法により得られた医療用粘着剤も提供される。

【発明の効果】

【0017】

本発明においては、ポリオレフィン系重合体と特定の発泡剤と発泡助剤とを含む発泡性樹脂組成物に、粘着付与剤として架橋エラストマーを添加した樹脂組成物に電子線を照射して樹脂架橋を行い、その後に加熱して発泡させることにより、人体に対して毒性がなく、弾力吸収性を有し、剥がした後の糊残りが少ない、医療用粘着剤を実現できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

<定義>

本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸および/またはメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよび/またはメタクリレートを意味する。また、「電子線」とは、加速された電子束として放射される放射線を意味し、「紫外線」とは、波長が約180~460nmの電離放射線を意味するものとする。

【0019】

<医療用粘着剤組成物>

本発明による医療用粘着剤組成物は、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体と、架橋エラストマーと、熱分解型発泡剤と、カルボン酸亜鉛系発泡助剤と、を含み、溶剤を含まないものである。以下、本発明による医療用粘着剤組成物に含まれる各成分について説明する。

【0020】

本発明による医療用粘着剤組成物は、樹脂成分としてポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体を含む。ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、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等、種々のものを使用でき、また、医療用粘着剤を使用する用途によって、これら種々のポリエチレンを適宜混合して使用してもよい。また、無水マレイン酸変性ポリエチレン等の酸変性したポリエチレンを使用してもよい。

【0021】

また、エチレン-オレフィン共重合体としては、エチレン単位と炭素数3~20程度のオレフィン単位とを共重合したものを好適に使用することができ、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ブテン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-オクテン共重合体等が挙げられる。これらの中でも、エチレン-1-ヘキセン共重合体等を好ましく使用することができる。また、単量体単位として、エチレンとオレフィン以外の単位が含まれていてもよく、例えば、1,3-ブタジエン等の共役ジエン単位や、アクリル酸等の不飽和カルボン酸単位

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

【0022】

本発明においては、上記したポリエチレンおよびエチレン - オレフィン共重合体をそれぞれ個々に使用してもよく、また、これら二種の重合体を混合して使用してもよい。ポリエチレンとエチレン - オレフィン共重合体とを混合して使用する場合、混合割合は特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン100重量部に対してエチレン - オレフィン共重合体を1～150重量部含有することが好ましく、10～100重量部含有することがより好ましい。

【0023】

ポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体は、メルトフローレート (MFR) が10～40g/10minであることが好ましい。ポリエチレン、エチレン - オレフィン共重合体のMFRが上記範囲内であると、発泡剤を含有した粘着剤組成物を塗布する際に非発泡状態で塗膜を形成できるため、平滑な塗布面に電子線を照射することができ、その結果、均一な粘着性を有する粘着剤を得ることができる。MFRが大きすぎると、電子線架橋した後の粘着剤が軟らかくなりすぎて糊残りが生じる場合がある。なお、MFRは、JIS K 7210 (熱可塑性プラスチックの流れ試験方法) 記載の試験方法により測定した値である。試験条件は、JIS K 6760 記載の「190、21.18N (2.16kgf)」を採用したものである。

【0024】

本発明による医療用粘着剤組成物は、樹脂成分として上記した以外の樹脂が含まれていてもよく、例えば、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体樹脂 (EVA)、エチレン - (メタ) アクリル酸系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (ABS樹脂)、アクリロニトリル - スチレン系共重合体、ナイロン、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂単体及び共重合体、あるいは、これらの混合樹脂を添加してもよい。これらの樹脂を添加する場合には、粘着剤組成物中の樹脂成分におけるポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体の含有量が60重量%以上、好ましくは70重量%以上となるように添加することが好ましい。

【0025】

本発明による医療用粘着剤組成物は、粘着付与成分として架橋エラストマーを含む。上記したポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体と熱分解型発泡剤とを含む発泡性樹脂組成物に電子線を照射して架橋させ、次いで加熱して発泡させた発泡体は粘着性を有しないが、この樹脂組成物に架橋エラストマーを添加することにより得られる発泡体が粘着性を有することは驚くべきことであった。この理由は明らかではないが、架橋エラストマー自体がタック性を有しているため、上記のように電子線照射によってポリエチレンおよび/またはエチレン - オレフィン共重合体と架橋エラストマーとが架橋した後にもタック性が残り、樹脂組成物に粘着性が付与されるものと考えられる。本発明においては、架橋エラストマーを発泡樹脂組成物に添加することにより粘着性が付与された発泡体を得られ、これを粘着剤として使用することにより、弾力吸収性を有し、且つ、剥がした後の糊残りが少ない発泡粘着剤を実現できるものである。

【0026】

架橋エラストマーとしては、特に制限はなく、例えば、ジエン系ゴム及びその水添物 (例えば天然ゴム (NR)、イソプレングム (IR)、エポキシ化天然ゴム、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR) (高シスBR及び低シスBR)、ニトリルゴム (NBR)、水素化NBR、水素化SBR)、オレフィン系ゴム (例えばエチレンプロピレングム (EPDM)、EPM)、マレイン酸変性エチレンプロピレングム (M-EPM)、ブチルゴム (IIR)、イソブチレンと芳香族ビニル又はジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム (ACM)、含ハロゲンゴム (例えば臭素化ブチルゴム (Br-II

10

20

30

40

50

R)、塩素化ブチルゴム(CI-IR)、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物(Br-IPMS)、クロロプレンゴム(CR)、ヒドリンゴム(CHR·CHC);クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、塩素化ポリエチレン(CM)、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン(M-CM)、シリコンゴム(例えばメチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム)、含イオウゴム(例えばポリスルフィドゴム)、フッ素ゴム(例えばビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコーン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム)等が挙げられる。また、熱可塑性エラストマー(例えばスチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー)などの架橋可能なエラストマーを使用してもよい。また、架橋エラストマーは、上記した1種を使用しても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、接着強度、糊残り等の観点から、シリコーン系エラストマーやアクリル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等の熱可塑性エラストマーが好ましい。

10

20

30

40

50

【0027】

本発明による医療用粘着剤組成物は、上記した架橋エラストマー以外にも、粘着付成分として、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有(メタ)アクリレート単量体や、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート単量体等の水酸基含有(メタ)アクリレート単量体、また、これら水酸基含有(メタ)アクリレート単量体とイソシアネートとの反応により得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー等を含んでもよい。

【0028】

上記した架橋エラストマーは、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体の合計量に対して、10~90質量%含まれていることが好ましく、より好ましい含有量は20~80質量%である。この範囲で架橋エラストマーを添加することにより、0.01~5N/25mmの粘着力を実現することができる。なお、本発明において粘着力とは、一对の基材シートを粘着剤組成物を介して貼り合わせた後にオートクレーブ処理等により粘着剤組成物を架橋させて粘着剤層を形成した際の、貼合体から一方の基材シートを剥離する際の剥離強度(N/25mm)を意味するものとする。架橋エラストマーの含有量が10質量%よりも少ないと、電子線架橋および発泡処理後に得られる粘着剤の粘着強度が低くなり、一方、架橋エラストマーの含有量が90質量%を超えると、架橋エラストマーの物性が支配的となり、場合によっては発泡しなくなる。

【0029】

次に、本発明による医療用粘着剤組成物に含まれる熱分解型発泡剤について説明する。熱分解型発泡剤とは、熱により自身が分解してガスを発生することにより、マトリックスである樹脂を発泡させる機能を有するものである。熱分解型発泡剤としては、従来公知のものを用いることができ、例えば、アゾカルボンアミド(ADCA)、アゾビスホルムアミド等のアゾ系の発泡剤、オキシベンゼンスルホニルヒドラジド(OBSH)、パラトルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジド系発泡剤、炭酸水素ナトリウム等の無機系発泡剤などが挙げられる。本発明においては、人体に対する毒性の観点から、炭酸水素ナトリウムを好適に使用することができる。炭酸水素ナトリウム(重曹)は、270程度の温度で熱分解して炭酸ガスを発生し、樹脂を発泡させることができるとともに、熱分解後は炭酸ナトリウムと水とが生成するため、粘着剤中にこれら成分が含まれていても、人体への影響はほとんどない。

【0030】

熱分解型発泡剤の含有量は、発泡剤の種類、発泡倍率等に応じて適宜決定してよい。例えば、樹脂の発泡倍率を3~7倍程度とするためには、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体の合計量に対して、1~20質量%の割合で含まれている殊が好ましく、より好ましくは5~10質量%である。

【0031】

本発明による医療用粘着剤組成物は、熱分解型発泡剤と併用される発泡助剤として、カ

ルボン酸亜鉛系発泡助剤を含む。発泡助剤は、所望の発泡倍率のものが得られるように熱分解型発泡剤の分解温度を調整する機能を有するものであるが、従来使用されている尿素系の発泡助剤等は、樹脂を発泡させた後のその残渣により、発泡樹脂を変色させてしまったり、紫外線等により白色に変色（劣化）してしまうといった問題があった。本発明においては、発泡助剤として、ステアリン酸亜鉛やオクチル酸亜鉛等のカルボン酸亜鉛系発泡助剤を使用することにより、経時的な変色を抑制することができる。また、各成分を混合して医療用粘着剤組成物を得た後、後記するように、押出機等を用いて溶融混練し、基材シート上に粘着剤組成物を押し出して粘着剤層を形成する場合があるが、その場合に、発泡剤が熱分解する温度以下の温度で溶融混練を行う必要がある。本発明においては、ステアリン酸亜鉛やオクチル酸亜鉛等のカルボン酸亜鉛系発泡助剤を使用することにより、樹脂の発泡温度（即ち、発泡剤の熱分解温度）を120～150程度とすることができる。

【0032】

ステアリン酸亜鉛とオクチル酸亜鉛の含有量の比率は、この2つの亜鉛化合物の重量部をそれぞれ亜鉛のみの重量部に換算した場合に、90：10～10：90であることが好ましく、80：20～20：80がより好ましく、64：36～36：64であることがさらに好ましい。ステアリン酸亜鉛とオクチル酸亜鉛の含有量の比率が、上記した範囲内であることによって、所望の発泡倍率がより得られやすく、発泡樹脂層の経時変色はさらに抑制される。本発明では、発泡助剤が実質的にステアリン酸亜鉛とオクチル酸亜鉛の2成分からなり、上記ステアリン酸亜鉛とオクチル酸亜鉛の含有量の比率がそれぞれ金属亜鉛の重量に換算して90：10～10：90であることが好ましく、80：20～20：80がより好ましく、64：36～36：64であることがさらに好ましい。

【0033】

カルボン酸亜鉛系発泡助剤の含有量は、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体（合計量）に対して、1～6質量%であることが好ましく、より好ましくは2～5質量%である。

【0034】

本発明による医療用粘着剤組成物は、後記するように、電子線照射により樹脂の架橋が行われる。そのため、医療用粘着剤組成物には架橋剤が含まれていてもよい。架橋剤としては、電子線照射による架橋を促進するものであればよい。例えば、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能性モノマー、オリゴマーなどが挙げられる。架橋剤は、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体（合計量）に対して、0～10重量部程度とすることが好ましく、特に1～4重量部とすることがより好ましい。

【0035】

本発明による医療用粘着剤組成物は、紫外線吸収剤が含まれていてもよい。従来の医療用粘着剤は、紫外線により樹脂を架橋させていたため、粘着剤組成物中に紫外線吸収剤が含まれていると、架橋が十分には行われず、所期の粘着強度や糊残り性を実現できない場合があった。特に、上記したように、皮膚の凹凸を吸収するように粘着シートの粘着剤層の厚みを厚くした場合には、粘着剤層を形成する際に粘着剤層の深部（紫外線を照射する側とは反対側の方向）に紫外線が届かず、架橋が不十分となる。本発明においては、後記するように、電子線により樹脂の架橋が行われるため、粘着剤層の厚みに関係なく、たとえ紫外線吸収剤を含有する場合であっても、均一に架橋された粘着剤を得ることができる。なお、紫外線吸収剤としては、医療用途で使用できるものであれば特に制限なく使用することができる。

【0036】

また、本発明による医療用粘着剤組成物は、任意の成分として、無機充填剤や顔料等の添加剤が含まれていてもよい。無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウムが挙げられる。無機充填剤を含むことにより、目透き抑制効果、表面特性向上効果等が得られる。顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄

、黄鉛、モリブデートオレンジ、カドミウムイエロー、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、酸化鉄（弁柄）、カドミウムレッド、群青、紺青、コバルトブルー、酸化クロム、コバルトグリーン、アルミニウム粉、ブロンズ粉、雲母チタン、硫化亜鉛等の無機顔料；例えば、アニリンブラック、ペリレンブラック、アゾ系（アゾレーキ、不溶性アゾ、縮合アゾ）、多環式（イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ペリノン、フラバントロン、アントラピリミジン、アントラキノン、キナクリドン、ペリレン、ジケトピロロピロール、ジブロムアンザントロン、ジオキサジン、チオインジゴ、フタロシアニン、インダントロン、ハロゲン化フタロシアニン）等の有機顔料が挙げられる。

【0037】

上記した添加剤の含有量は、特に制限されるものではないが、ポリエチレンおよび/またはエチレン-オレフィン共重合体（合計量）に対して、概ね10～50質量%程度である。

10

【0038】

< 医療用粘着剤の製造方法 >

次に、上記した医療用粘着剤組成物を用いて、医療用粘着剤を製造する方法について説明する。本発明においては、上記した医療用粘着剤組成物に電子線を照射し、次いで、

前記医療用粘着剤組成物を加熱して発泡させることにより、医療用粘着剤を製造することができる。電子線を用いることにより、紫外線により樹脂の架橋を行う場合と比較して、粘着剤の厚さ方向（電子線の照射方向）においてより均一な架橋を行うことができる。その結果、モノマー残渣等が低減するため、厚みのある粘着剤とした場合であっても、粘着強度や糊残り性等の粘着剤物性を改善することができる。また、粘着剤の経時変化が少なく、長期にわたり安定した粘着剤物性を維持することができる。

20

【0039】

電子線の照射は、100keV～400keVのエネルギーで電子線を照射する高エネルギー型電子線照射装置や、100keV以下のエネルギーで電子線を照射する低エネルギー型電子線照射装置のいずれを用いてもよく、また、照射方式も、走査型やカーテン型いずれの方式の照射装置であってもよい。例えばカーテン型電子線照射装置（LB1023、株式会社アイ・エレクトロニクス社製）やライン照射型低エネルギー電子線照射装置（EB-ENGINE、浜松ホトニクス株式会社製）等を好適に使用することができる。

【0040】

粘着特性と糊残り性の観点からは、粘着剤の厚みにもよるが、電子線の照射強度を25～400kV、好ましくは150～300kVの範囲とすることが好ましい。また、吸収線量を1～7Mrad、好ましくは3～5Mradの範囲とすることが好ましい。

30

【0041】

電子線を照射する際は、基材フィルム上に上記した医療用粘着剤組成物からなる層を形成しておき、当該層を設けた面側から電子線を照射することが好ましい。医療用粘着剤組成物からなる層を形成する方法としては、医療用粘着剤組成物に適当な溶剤を加えた塗工液を調製して基材フィルム表面に塗布してもよく、また、押出機を用いてTダイから医療用粘着剤組成物を基材フィルム表面上に押し出し、層を形成してもよい。なお、塗布により形成する場合の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ロールコート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、コンマコート、ロッドコート、ブレードコート、バーコート、ワイヤーバーコート、ダイコート、リップコート、ディップコートなどが適用できる。また、離型性を有する基材上に医療用粘着剤組成物を塗布し、電子線照射による架橋の後に樹脂を発泡させて粘着剤を形成し、その後、基材から粘着剤を剥離し、別途用意した基材シートに粘着剤を貼合してもよい。このような離型性を有する基材としては、例えば、ポリエステル等の樹脂フィルムや紙の表面をシリコン等の離型剤でコーティングしたものや、樹脂フィルム上に、シリコン樹脂、有機樹脂変性シリコン樹脂、フッ素樹脂等からなる離型層が設けられているものであってもよく、例えば、セパレート紙、セパレートフィルム、セパ紙、剥離フィルム、剥離紙等の従来公知のものを好適に使用できる。

40

50

【0042】

基材フィルムとしては、医療用粘着シートとして使用されているものであれば特に制限なく使用することができるが、特に、人体の皮膚面に貼付した際に皮膚の動きに合わせて適度に伸縮するような基材シートを使用することが好ましい。例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等の樹脂からなるフィルム、不織布、織布、編布、またはこれらの積層シートを好適に使用することができる。

【0043】

電子線照射により架橋した粘着剤組成物を加熱することにより発泡させて、粘着剤を形成することができる。加熱条件は、熱分解型発泡剤の分解により発泡樹脂層が形成される条件ならば限定されない。加熱温度は100～230程度が好ましく、加熱時間は20秒～数分程度が好ましい。

10

【実施例】

【0044】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】

実施例1

MFR = 29 (2.16 kg、190)、密度 = 0.907 g/cm³、熱溶解温度 = 100 の線状飽和ポリエチレン(宇部丸善ポリエチレン製)を100質量部、MFR = 15 (2.16 kg、190)、密度 = 0.95 g/cm³、ガラス転移温度 = -20 のアクリル系架橋エラストマー(三菱化学製)を4質量部、重曹を5質量部、および、ステアリン酸亜鉛を1.5質量部の割合で、全体が50gとなるように各成分を加えて粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物を130の温度に加熱溶解して混練し、押出機のTダイから、厚み50μmの離型性PETシート(E7006、東洋紡績製)の離型面側に押し出し、離型性PETシートを含めた厚みが150μmとなるように、樹脂膜を形成した。

20

【0046】

次いで、得られた樹脂膜に電子線照射装置(カーテン型電子照射装置(LB1023、株式会社アイ・エレクトロンビーム社製)を用いて、下記の照射条件にて電子線照射を行い、粘着剤組成物を架橋させた。

30

電圧：200kV

吸収線量：3.5Mrad

【0047】

続いて、離型性PETシート表面に設けた樹脂層を、120で3分間加熱することにより樹脂を発泡させることにより、粘着剤層を形成した。

【0048】

実施例2

実施例1で調製した粘着剤組成物について、アクリル系架橋エラストマーをオレフィン系架橋エラストマー(東レダウコーニング社製)に変更した以外は実施例1と同様にして粘着剤層を形成した。

40

【0049】

比較例1

架橋エラストマーを加えなかった以外は、実施例1と同様にして発泡組成物を調製し、実施例1と同様にして発泡層を形成した。

【0050】

比較例2

実施例1で調製した粘着剤組成物に電子線を照射しなかった以外は、実施例1と同様にして粘着剤層を形成した。

【0051】

比較例3

50

実施例 1 で調製した粘着剤組成物に、開始剤 (P - 2、綜研化学製) を 0 . 3 質量部加えた粘着剤組成物を準備し、電子線照射に代えて下記条件にて紫外線照射を行った以外は実施例 1 と同様にして粘着剤層を形成した。

照射量 : $4 . 5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $540 \text{ mJ} / \text{cm}^2$

照射時間 : 120 秒

【 0 0 5 2 】

得られた粘着剤層を離型性 P E T フィルムから剥離し、粘着剤とガラス板とを貼り合わせ、引張試験機 (テンシロン万能材料試験機 R T C - 1310A、O R I E N T E C 社製) を用いて、J I S Z 0 2 3 7 に準拠した剥離試験を行った。得られた剥離強度は、下記表 1 に示される通りであった。

10

【 0 0 5 3 】

また、離型性 P E T フィルムから剥離する前に、離型性 P E T シートを含めた厚みを測定し、下記式により発泡度を算出した。

発泡度 = 発泡後の厚み (μm) / 発泡前の厚み ($150 \mu\text{m}$)

各実施例および比較例で得られた発泡度は、下記表 1 に示される通りであった。

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

	剥離強度 (N/25mm)	発泡度
実施例 1	0 . 1	3
実施例 2	0 . 3	2
比較例 1	—	4
比較例 2	—	—
比較例 3	—	—

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 123/08	(2006.01)	C 0 9 J 123/08	
C 0 9 J 121/00	(2006.01)	C 0 9 J 121/00	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 11/04	(2006.01)	C 0 9 J 11/04	

(72)発明者 高 澤 和 幸
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 松 山 哲 也
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 伊 藤 剛
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 黒 木 潤 一
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 4C081 AA03 AA12 BB04 CA021 CC01 CE11 DA02 DB08 EA14
4F074 AA16N AA17 AA48N AD10 AG20 BA03 BB25 CA25 CC04Y CC06X
DA24 DA53
4J002 AA002 BB002 BB031 BB051 BG042 CL002 CP032 GB01
4J040 DA021 DA041 DF002 EG002 EK032 HA196 HB22 HD41 JA10 KA14
KA16 KA37 NA02